

Bisbipyridyl-Ruthenium-Bibenzimidazolyl-Komplexe
mit substituiertem Bipyridyl und substituiertem
Bibenzimidazolyl als neuartige Metalloliganden
und CO₂-Sensoren

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 Sebastian Schebesta
geboren am 06.09.1972 in Saalfeld (Saale)

Gutachter:

1. Prof. Dr. D. Walther

2. PD Dr. W. Imhof

Tag der öffentlichen Verteidigung: 09. 07. 2003

An dieser Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. D. Walther für die interessante Themenstellung und die stets gewährte freundliche Unterstützung während der Anfertigung dieser Arbeit bedanken.

Weiterhin gilt mein Dank:

Frau Dr. H. Schreer für die Hilfe bei diversen fachlichen und organisatorischen Fragen,

Herrn Dr. S. Rau für Hilfestellung und Vermittlung in der Problematik der Polypyridyl-Rutheniumchemie,

Prof. Dr. U.-W. Grummt und Dr. E. Birckner für Aufnahme und Diskussion der Halbwertszeiten der Emission

Herrn Dr. H. Görls für die röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen,

Herrn Dr. M. Friedrich, Frau A. Blayer und Frau B. Rambach für die Aufnahme der NMR-Spektren,

Herrn Dr. W. Poppitz, Frau S. Schönau und Frau M. Heineck für die Aufnahme der Massenspektren,

Frau C. Haroske für die Aufnahme von IR-Spektren,

Frau H. Naumann für die Durchführung der gaschromatographischen Untersuchungen und Aufnahme von IR-Spektren,

Frau R. Suxdorf, Frau H. Schönfeld und Frau B. Lentvogt für die Durchführung der Elementaranalysen.

Schließlich danke ich allen Mitarbeitern des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben.

Der größte Dank gilt meiner Familie für Geduld, Hilfe, Ermunterung und Unterstützung bei der Anfertigung der Arbeit.

Diese Arbeit entstand im Zeitraum von Oktober 1998 bis Mai 2003 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.

Abkürzungsverzeichnis

acac	Acetylacetonat
Abb.	Abbildung
acn	Acetonitril (als Ligand)
AR	Aromat
ATP	Adenosintriphosphat
au	absolute units, (einheitenlose Zählmenge)
bbzim	Bibenzimidazolyl
ber.	berechnet
Bu	Butyl-
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CCD	charge coupled device (elektron. Bauelement)
CI	Chemische Ionisierung (MS-Ionisierungsmethode)
cod	1,5-Cyclooctadien (als Ligand)
d	Dublett
dd	Dublett von Dubletts
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonucleinsäure (auch DNS)
EI	Elektronenstoß Ionisierung (MS-Ionisierungsmethode)
ESI	ElektroSpray-Ionisation (MS-Ionisierungsmethode)
et al.	et ali
etc.	et cetera
FAB	fast atom bombardement (MS-Ionisierungsmethode)
FT	Fouriertransformation
$\Delta_R G^\ominus$	Standardreaktionenthalpie
gef.	gefunden
GC	Gaschromatographie
HMDS	Hexamethyldisilazanat
IR	Infrarot
m	Multipllett
M	Molarität

MLCT	<i>metal to ligand charge transfer</i> (Elektronenübergang bei UV-vis-Spektroskopie)
Mrd.	Milliarden
MS	Massenspektroskopie
μs	Mikrosekunden
NMR	Kernmagnetische Resonanz(spektroskopie)
NADP(H)	Nicotinsäureamid-adenin-dinucleotid-phosphat
nm	Nanometer
ns	Nanosekunden
PS	Photosystem (Photosynthesesystem)
ps	Picosekunden
PurE	4-Carboxyaminoimidazol-ribunucleotid-synthetase
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
subst.	substituiert
ppm	parts per million
py	Pyridyl
q	quartär
t	Triplett
tert.	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
Tol	Tolyl
TON	turnover number
UV	ultraviolett (Lichtwellenlänge)
vis	visuell (sichtbare Wellenlänge des Lichtes)

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
1.1 Photosynthese.....	3
1.2. Carbamate als Strukturelement.....	8
1.3. Artifizielle Photosynthese.....	11
1.4. Ziele der Arbeit.....	18
2. Liganden und Ligandreaktionen.....	20
2.1. 4,4'-Di-tert.butyl-2,2'-bipyridyl.....	20
2.2. Derivate des 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridyls.....	21
2.2.1. Darstellung von 4,4'-Bis-(1,1,2,2,3,3,3-H-perfluorononyl)-2,2'-bipyridyl.....	22
2.2.2. Darstellung von 4,4'-Bis-(2-hydroxy-2-methyl-propyl)-2,2'-bipyridyl.....	23
2.3. Derivatisierung von Bibenzimidazolyl.....	24
2.3.1. 4,4',5,5'-Tetramethylbibenzimidazolyl.....	25
2.3.2. 4,5'-Dimethylbibenzimidazolyl.....	25
2.3.2.1. Darstellung eines Komplexes mit Bis(di-4,4'-tert.butyl-2,2'-bipyridyl)-di- chloro-ruthenium(II).....	26
2.3.3. 3,3'-Dinitro-4,4',5,5'-tetramethylbibenzimidazolyl.....	29
2.3.4. 3,3'-Diamino-4,4',5,5'-tetramethylbibenzimidazolyl.....	30
2.3.5. 3,3'-Di(2-pyridylimino)-4,4',5,5'-tetramethylbibenzimidazolyl.....	32
2.3.5.1. Umsetzung mit Norbornadien-tetracarbonyl-molybdän(0).....	35
3. Ruthenium-Komplexe.....	38
3.1. Bis(4,4'-di-tert.butyl-2,2'-bipyridyl)-dichloro-ruthenium(II) (1).....	38
3.2. Bis(4,4'-di-tert.butyl-2,2'-bipyridyl)-3,3'-dinitro-4,4',5,5'- tetramethylbibenzimidazolylruthenium(II) (2).....	40
3.3. Bis(di-4,4'-tert.butyl-2,2'-bipyridyl)-3,3'-diamino-4,4',5,5'- tetramethylbibenzimidazolylruthenium(II) (3).....	43
3.4. Kondensation mit Pyridin-2-carbaldehyd (4).....	48
3.5. Kondensation mit 4-tert.Butyl-2-hydroxybenzaldehyd (5).....	49
4. Spektrale Eigenschaften und Reaktionen der Ruthenium-Komplexe.....	52
4.1. Spektrales Verhalten und Reaktionen von Komplex 2.....	53
4.1.1. Photoeigenschaften von Verbindung 2.....	53
4.1.2. Chemie und spektrale Eigenschaften der bimetallischen Komplexe.....	57
4.1.3. Bimetallische Komplexe von 2 mit Magnesiumbromid (6).....	58
4.1.4. Umsetzung von Komplex 2 mit Mangan(II) (7).....	62

4.1.5. Komplexe mit Cu(I) (8).....	64
4.1.6. Komplexe mit Rhodium(I) (9).....	65
4.2. Spektrale Eigenschaften und Reaktionen von Komplex 3.....	67
4.2.1. Photoeigenschaften von Komplex 3.....	67
4.2.2. Untersuchungen von bimetallicen Komplexen von Verbindung 3.....	70
4.2.3. Umsetzung des Komplexes 3 mit Magnesiumbromid (10).....	72
4.2.4. Umsetzung Komplex 3 mit Mangan(II) (11).....	77
4.3. Untersuchungen zum spektralen Verhalten von Komplex 5 und seiner Metallkomplexe.....	78
4.3.1. Spektrale Eigenschaften von 5.....	79
4.3.2. Komplexe von 5 mit Magnesiumbromid (12).....	80
4.3.3. Komplexe von 5 mit Ni(II) als Zweitmetall (13).....	82
4.4. Vergleich der photophysikalischen Eigenschaften der untersuchten Komplexe 2, 3 und 5.....	86
5. Erste Untersuchungen zu lichtaktivierten Katalysen.....	89
6. Zusammenfassung.....	96
7. Experimenteller Teil.....	99
7.1. Arbeitstechnik.....	99
7.2. Analysenmethoden.....	99
7.2.1. Gaschromatographische Methoden.....	99
7.2.2. Infrarotspektroskopische Untersuchungen.....	99
7.2.3. NMR-spektroskopische Methoden.....	99
7.2.4. Massenspektroskopische Untersuchungen.....	100
7.2.5. Röntgenkristallstrukturanalyse.....	100
7.2.6. UV-vis-Spektroskopie.....	100
7.2.7. Lumineszenzspektroskopie.....	100
7.2.8. Bestimmung der Lumineszenzhalbwertszeit.....	100
7.2.9. Elementarzusammensetzung.....	101
7.3. Synthesen.....	101
7.3.1. Darstellung der organischen Verbindungen.....	101
7.3.1.1. 4,4'-Di-tert.butyl-2,2'-bipyridyl.....	101
7.3.1.2. 4,4' -Di-(1,1H-2,2H-3,3H-perfluornonyl)-2,2'-Bipyridyl.....	102
7.3.1.3. 4,4'-Di-(2-hydroxy-2-methyl-propyl)-2,2'-bipyridyl.....	102
7.3.1.4. 4,4',5,5'-Tetramethyl-bibenzimidazolyl.....	103

7.3.1.5. 4,5'-Dimethyl-bibenzimidazolyl.....	104
7.3.1.6. 3,3'-Dinitro-4,4',5,5'-tetramethyl-bibenzimidazolyl.....	105
7.3.1.7. 3,3'-Diamino-4,4',5,5'-tetramethyl-bibenzimidazolyl.....	106
7.3.1.8. 3,3'-Di-(2-pyridylaldimino)-4,4',5,5'-tetramethylbibenzimidazolyl.....	107
7.3.2. Synthesen der Komplexverbindungen.....	108
7.3.2.1. 3,3'-Di-(2-pyridylaldimin-molybdäntetracarboxyl)-4,4',5,5'-tetramethyl-bibenzimidazolyl.....	108
7.3.2.2. Bis(di-4,4'-tert.butyl-2,2'-bipyridyl)-dichloro-ruthenium(II)(1).....	109
7.3.2.3. Bis-(di-4,4'-tert.butyl-2,2'-bipyridyl)-4,5'-dimethyl-bibenzimidazolylruthenium(II)-hexafluorophosphat.....	110
7.3.2.4. Di-(bis-4,4'-tert.butyl-2,2'-bipyridyl)-3,3'-dinitro-4,4',5,5'-tetramethyl-bibenzimidazolylruthenium(II)-hexafluorophosphat (2).....	112
7.3.2.5. Di-(bis-4,4'-tert.butyl-2,2'-bipyridyl)-3,3'-dinitro-4,4',5,5'-tetramethyl-bibenzimidazolylruthenium(II)-magnesiumbromid (6).....	113
7.3.2.6. Di-(bis-4,4'-tert.butyl-2,2'-bipyridyl)-3,3'-dinitro-4,4',5,5'-tetramethyl-bibenzimidazolylruthenium(II)-magnesiumbromid-CO ₂ -Komplex.....	114
7.3.2.7. Di-(bis-4,4'-tert.butyl-2,2'-bipyridyl)-3,3'-dinitro-4,4',5,5'-tetramethyl-bibenzimidazolylruthenium(II)-bis(acetylacetonato)mangan(II) (7).....	114
7.3.2.8. Di-(bis-4,4'-tert.butyl-2,2'-bipyridyl)-3,3'-dinitro-4,4',5,5'-tetramethyl-bibenzimidazolylruthenium(II)-kupfer(I)-tetrafluoroborat (8).....	114
7.3.2.9. Di-(bis-4,4'-tert.butyl-2,2'-bipyridyl)-3,3'-dinitro-4,4',5,5'-tetramethyl-bibenzimidazolylruthenium(II)-rhodium(I)chlorid (9).....	115
7.3.2.10. Bis-(di-4,4'-tert.butyl-2,2'-bipyridyl)-3,3'-diamino-4,4',5,5'-tetramethyl-bi-benzimidazolylruthenium(II)-hexafluorophosphat (3).....	115
7.3.2.11. Di-(bis-4,4'-tert.butyl-2,2'-bipyridyl)-3,3'-diamino-4,4',5,5'-tetramethyl-bi-benzimidazolylruthenium(II)-magnesiumbromid (10).....	116
7.3.2.12. Di-(bis-4,4'-tert.butyl-2,2'-bipyridyl)-3,3'-diamino-4,4',5,5'-tetramethyl-bi-benzimidazolylruthenium(II)-magnesiumbromid-CO ₂ -Komplex.....	116
7.3.2.13. Di-(bis-4,4'-tert.butyl-2,2'-bipyridyl)-3,3'-diamino-4,4',5,5'-tetramethyl-bi-benzimidazolylruthenium(II)-bis(acetylacetonato)mangan(II) (11).....	117
7.3.2.14. Di-(bis-4,4'-tert.butyl-2,2'-bipyridyl)-3,3'-di-(pyridin-2-aldimin)-4,4',5,5'-tetramethyl-bibenzimidazolylruthenium(II)-hexafluorophosphat (4).....	117
7.3.2.15. Bis-(di-4,4'-tert.butyl-2,2'-bipyridyl)-3,3'-di-(4-tert.butyl-salizyl-aldimin)-4,4',5,5'-tetramethyl-bibenzimidazolylruthenium(II)-hexafluorophosphat (5)....	117

7.3.2.16. Bis-(di-4,4'-tert.butyl-2,2'-bipyridyl)-3,3'-di-(4-tert.butylsalicyl-aldimin)-4,4',5,5'-tetramethyl-bi-benzimidazolylruthenium(II)-magnesiumbromid-CO ₂ -Komplex.....	118
7.3.2.17. Bis-(di-4,4'-tert.butyl-2,2'-bipyridyl)-3,3'-di-(4-tert.butylsalicyl-aldimin)-4,4',5,5'-tetramethyl-bi-benzimidazolylruthenium(II)-magnesiumbromid-CO ₂ -Komplex.....	118
7.3.2.18. Bis-(di-4,4'-tert.butyl-2,2'-bipyridyl)-3,3'-di-(4-tert.butyl-salizyl-aldimino-acetylacetonato-nickel(II))-4,4',5,5'-tetramethyl-bibenzimidazolylruthenium(II)-hexafluorophosphat(12).....	119
7.3.3. Katalytische Reaktionen.....	119
Literaturverzeichnis.....	I-VII
Anhang	

1. Einleitung

Eine Voraussetzung für die Entstehung biologischer Prozesse auf der Erde ist das Vorhandensein von Lichtenergie. Aus dem ausgewogenen Verhältnis von Strahlungsintensität und Strahlungsenergie, das heißt, die Frequenzen des Sonnenlichts, die die Erdoberfläche erreichen, und der vorhandenen Atmosphäre konnten sich vor ca. 4 Mrd. Jahren^[1] erste selbstständige biologische Prozesse entwickeln. Im Laufe der Evolution entstanden diffizile und höchst effektive Systeme der Sonnenenergienutzung, verbunden mit einem Speichersystem in Form synthetisierten organischen Materials. Diese Methode der Energieumwandlung von Lichtenergie in chemische Materie, die Photosynthese, nutzt als Grundbausteine Kohlendioxid und Wasser.

Kohlendioxid stellt eine allgegenwärtige Komponente der Erdkruste dar, in der Atmosphäre als gasförmiger Bestandteil, in gelöster Form in der Hydrosphäre bzw. als Carbonat gebunden in der Lithosphäre. Photosynthetisch arbeitende Organismen nutzen das gasförmige bzw. im Wasser gelöste Kohlendioxid zum Aufbau von Biomasse. Diese wird nach biologischer Energienutzung wieder in Kohlendioxid zurückgewandelt.

Kohlendioxid ist nicht nur eine thermodynamisch äußerst stabile Verbindung ($\Delta_R G^\ominus = 393,77 \text{ kJ/mol}$)^[2], es muss auch zur Aktivierung eine außerordentlich hohe Barriere überwunden werden. Diese Eigenschaften führen dazu, dass bisher nur eine relativ kleine Anzahl chemischer Reaktionen mit CO_2 bekannt ist und genutzt werden, die zum Teil drastische Reaktionsbedingungen erfordern:

Reaktionen	Metall	Substrate	Produkte	Bedingungen
Generatorgas ^[3] , (Boudouard-Gleichgewicht)		Koks	Kohlenmonoxid	>1000°C 0,1 MPa
Harnstoffsynthese ^[4]		Ammoniak	Harnstoff	200 °C, 20 MPa
Kolbe-Schmitt-Synthese ^[5]	Na	Phenol	Salicylsäure	140 °C, 0,6 MPa
Organocarbonat-Synthese ^[6]	R_4NX	Ethylenoxid, Propylenoxid	Ethylencarbonat, Propylencarbonat	150 -170 °C 7 – 10 MPa

Reaktionen	Metall	Substrate	Produkte	Bedingungen
Pyron-Synthese ^[7]	Ni	Alkine	unterschiedl. 2-Pyrone	80 °C, 5 MPa, TON klein
Lacton-Synthese ^[8]	Pd	Diene	unterschiedl. Lactone	70 °C, 6 MPa, TON klein
Hydrierung ^[9]	Ru	H ₂ , Amine	Formiate	100 °C, 9 MPa
Polycarbonat-Synthese ^[10]	Zn	Cyclohexen- oxid	Polycarbonate	100 °C, 10 MPa

Tabelle 1.1: Bekannte artifizielle CO₂-Umsetzungen

Die in Tabelle 1.1 ersten vier genannten Einträge beschreiben dabei großtechnisch genutzte Prozesse, während die anderen Reaktionen im Labormaßstab betrieben werden oder erst Gegenstand aktueller Forschung im Labor sind. Weil Kohlendioxid chemisch äußerst inert ist, lässt es sich in superkritischer Phase sogar als modernes umweltfreundliches Lösungsmittel in einigen Verfahren und Reaktionen an Stelle von herkömmlichen einsetzen^[11].

Im Gegensatz zu den chemischen Reaktionen hat die Natur mit den Photosynthesystemen und den biologischen Aufbaureaktionen^[12-15] enzymatische Reaktionen entwickelt, in denen Kohlendioxid unter milden Bedingungen aktiviert und umgewandelt wird. In Tabelle 1.2 sind die wichtigsten C-C-Verknüpfungsreaktionen mit CO₂ als Substrat aufgeführt.

Reaktionen	Metall	Substrate	Produkte	Bedingungen
Biotin-abhängige Reaktionen ^[12]	Mg, Mn	Ketone	Carbonsäuren	ATP, wässrige Lösung, Raumtemperatur
CPS/ PurK ^[13]	Mg, Mn	Aspartat, AIR	Ribonucleotinsäuren	
DTBS ^[14]	Mg, Mn	DAPA	Dethiobiotin	
Rubisco-vermittelte Reaktionen ^[15]	Mg	Ribulose-1,5-Bisphosphat	Zucker	NADPH ⁺ , wässrige Lösung, Raumtemperatur

Tabelle 1.2: Beispiele biologischer CO₂-Reaktionen:

CPS = Carbamoylphosphat-Synthetase; **PurK** = N⁵-carboxyaminoimidazolribunucleotid-Synthetase; **AIR** = Aminoimidazolribunucleotid; **DTBS** = Dethiobiotin-Synthetase; **DAPA** = 7,8-Diaminononansäure

1.1 Photosynthese

In der Photosynthese ist die effektive Sammlung und Umwandlung von Lichtenergie essentieller Bestandteil. Zur Ausnutzung des möglichst kompletten Spektrums des sichtbaren Lichts steht dazu eine Vielzahl an organischen Farbstoffen zur Verfügung, einschließlich des Chlorophylls. Diese Farbstoffe sind in der vielfach gefalteten Thylakoidmembran enthalten, die eine große innere Oberfläche und damit hohen Einfangsquerschnitt besitzt. Das Chlorophyll selbst ist ein Metalloporphyrin mit Magnesium als Zentralatom. Das konjugierte Tetrapyrrol- π -System ermöglicht eine starke Absorption am langwelligen und am kurzwelligen Ende des sichtbaren Spektrums. Eine teilweise Hydrierung des ungesättigten Porphyrin- π -Systems führt zu einer Verschiebung der Absorption in den langwelligen Bereich. So absorbieren beispielsweise zweifach hydrierte Bakteriochlorophylle im Nahinfrarotbereich am stärksten^[16]. Dadurch steht in der natürlichen Photosynthese ein breiterer Spektralbereich zur Anregung zur Verfügung.

Der überwiegende Teil des Chlorophylls wird nach der Anregung jedoch nicht zur erforderlichen Ladungstrennung verwendet, sondern es ist anscheinend ökonomischer, wenn ein großer Teil (> 98%) der Lichtsammlung dient. Für die verlustfreie Wei-

terleitung der angeregten Zustände zu den vergleichsweise wenigen reaktiven Zentren hat die Natur sogenannte „Antennenmoleküle“ erschaffen^[17]. Das ist ein supramolekulares Netzwerk von zahlreichen Chromophoren, die über covalente und van-der Waals-Wechselwirkungen eine definierte Form und Orientierung zueinander besitzen.

In den beiden nachfolgenden Abbildungen 1.1 und 1.2 ist der formale Ablauf der Ladungstrennung in seinen zeitlichen, energetischen und räumlichen Aspekten dargestellt.

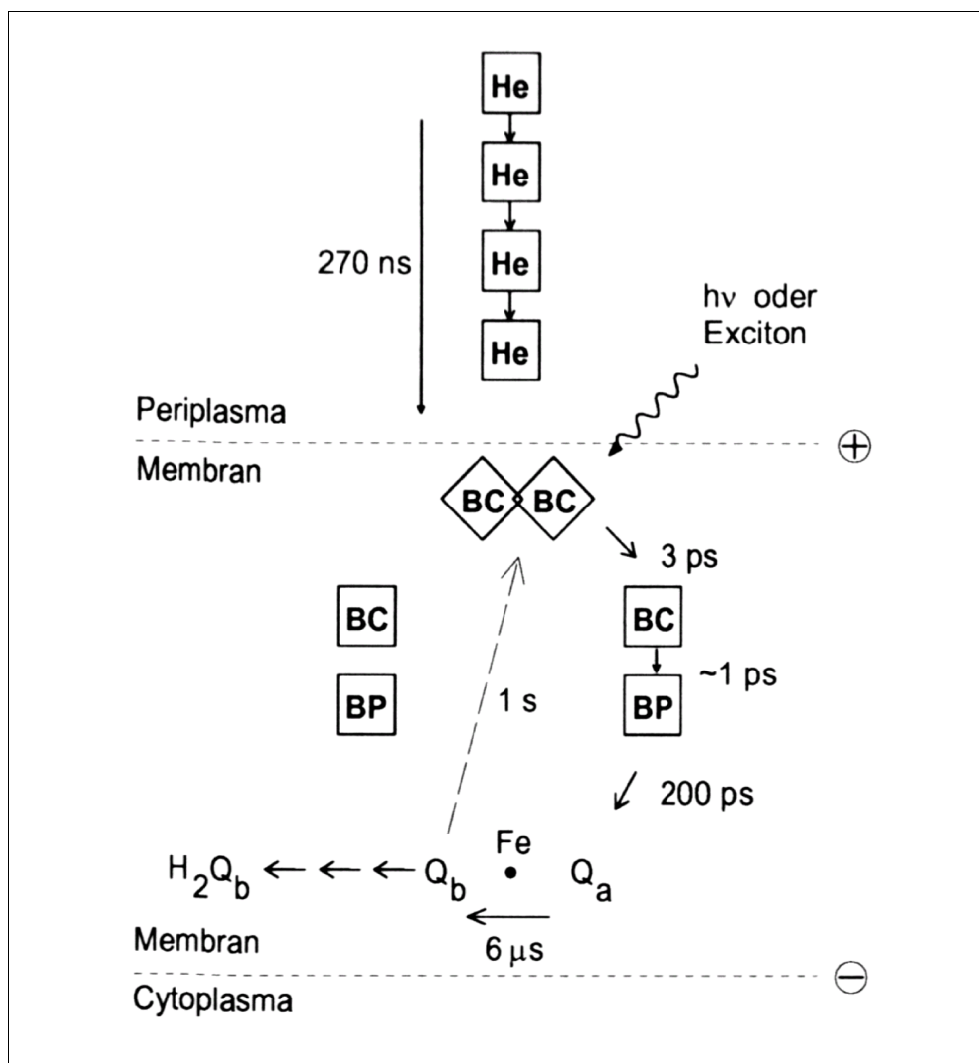


Abb. 1.1: Schematische Darstellung des zeitlichen und räumlichen Ablaufs im Reaktionszentrum der bakteriellen Photosynthese bei *Rhodospseudomonas viridis* (nach DEISENHOFER, MICHEL; HUBER)^[16, 18]

He: Häm-Systeme; **BC**: Bakteriochlorophyll; **BP**: Bakteriophäophytin; **Q_{a,b}**: Chinone

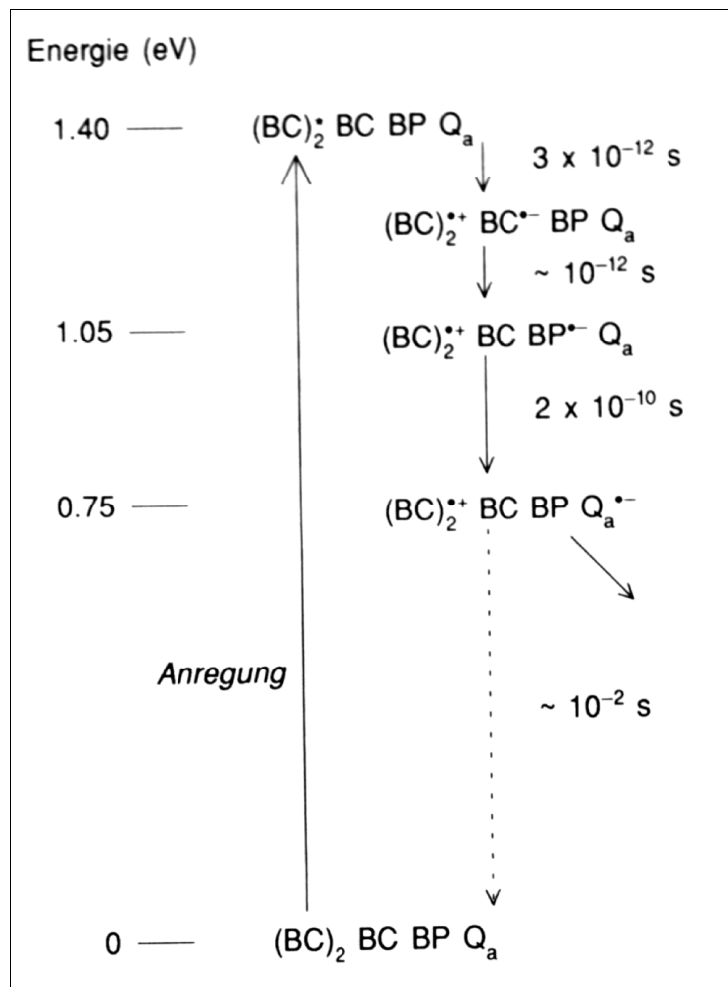


Abb. 1.2: Primärereignisse der photo-synthetischen Ladungstrennung: Zeit- und Energieaspekt (nach BEDDARD)^[19]

Gelangt die excitonische Energie zum photosynthetischen Zentrum, so erfolgt dort der wesentliche Schritt zur Erzeugung separater elektronenreicher (reduzierter) und elektronenarmer (oxidiertes) Komponenten^[16, 18, 20]. Das energiereiche Elektron des angeregten Moleküls wird dabei rasch auf monomeres Chlorophyll, den primären Akzeptor, übertragen. Als zweiter Schritt erfolgt der Übergang von negativer Ladung auf Chlorophyll ohne komplexiertes Metall. Als dritter Akzeptor dient eine Reaktion von einem fixiertem para-Chinon Q_a mit dem Elektron unter Ausbildung eines Semichinon-Radikalanions. Dieses Radikalanion ist vergleichsweise stabil. Das reduzierte Chinon kann durch Koordination mit einem Eisenzentrum ein weiteres am Eisen koordiniertes nicht fixiertes Chinon Q_b reduzieren. Das Produkt der zweifachen Reduktion und der anschließenden Protonierung ist das entsprechende Hydrochinon, das im Austausch mit anderen Chinonen des „Chinon-Pools“ der Zellmembran steht, so

dass auf diesem Wege die Elektronen und damit die gespeicherte Energie nun außerhalb des Proteins transportiert werden können. Dieser Vorgang der Ladungstrennung erzeugt einen Elektronenmangel in einem Orbital niedriger Energie (Oxidation) und einen Elektronenüberschuss in einem angeregten Orbital hoher Energie. In einfachen Systemen würde in solch einer Situation eine rasche Rekombination der Ladungen unter Produktion von Wärme oder Licht (Lumineszenz) einsetzen. Der Erfolg der Photosynthese beruht auf einer starken Bevorzugung der extrem rasch ablaufenden ladungstrennenden Einzelschritte im Vergleich zu den langsameren Rekombinations-Prozessen. Grundlage dafür ist die Immobilisierung der Komponenten in einer speziellen Orientierung innerhalb membranfixierter Proteine. Nur durch diese räumliche Anordnung kann eine solche Geschwindigkeitssteigerung hinsichtlich der Ladungstrennung erfolgen^[21].

In pflanzlichen Systemen, mit zusätzlicher Sauerstoffherzeugung, existiert neben diesem einem Photosystem PS I ein zweites Photosystem PS II, das im Gegensatz zu PS I mit 700 nm sein Absorptionsmaximum bei 680 nm besitzt. Das Photosystem II stellt dem PS I Elektronen für die Phosphorylierung zur Verfügung und gleicht den entstandenen Elektronenmangel durch Oxidation von „O²⁻“, erhalten aus Wasser, unter Bildung von O₂ in einem 4-Elektronen Schritt wieder aus. In der nachfolgenden Abbildung 1.3 ist das Photosystem II in seinem schematischen Aufbau abgebildet.

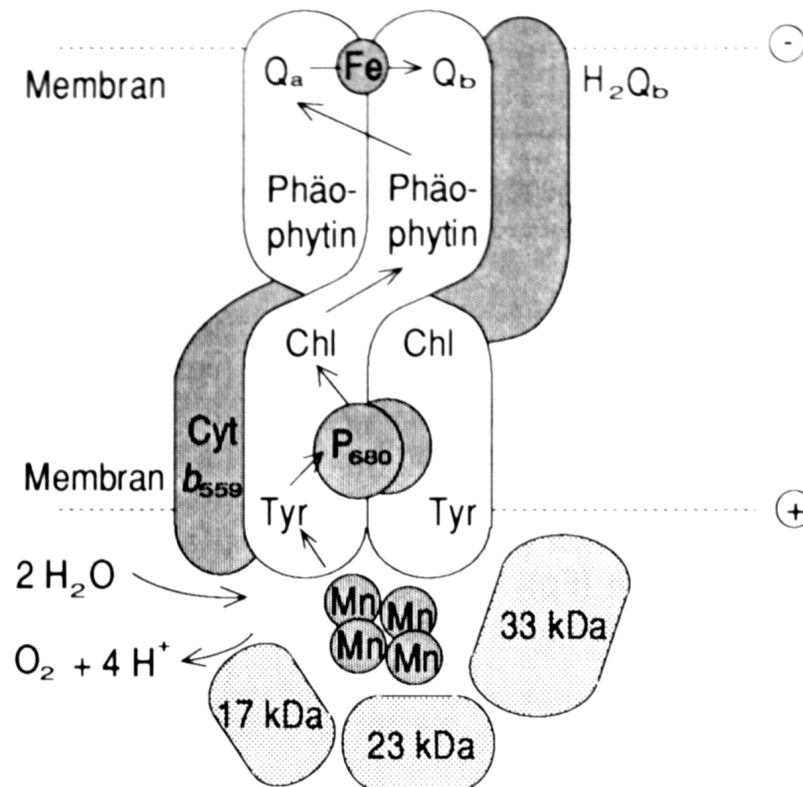


Abb. 1.3: Schematischer Aufbau des Photosystems II, einschließlich des O₂-entwickelnden Zentrums: Proteinuntereinheiten, elektronenübertragende Komponenten und Elektronenfluss (nach RUTHERFORD und BARBER)^[22]

Das Reaktionszentrum besteht dabei aus einem vieratomigen Mn-Cluster, der noch zusätzlich Calcium- und Chloridionen enthält^[23]. Eine weitere wichtige Rolle bei der Elektronenübertragung spielt hier ein zum Cluster räumlich sehr nahes Tyrosin Tyr_Z. Neuere Untersuchungen gehen davon aus, dass das Tyr_Z nach der Oxidation durch das angeregte P₆₈₀ nicht nur ein Elektron vom Mn-Cluster erhält, sondern auch noch ein Proton, das aus am Mn koordinierten Wasser stammt^[24]. Nach viermaliger Elektronenübertragung befindet sich der Mn-Cluster in seinem reduziertesten Zustand S₀ und es wurde ein Molekül O₂ gebildet. Das Elektronenakzeptorsystem ist dem im PS I ähnlich und besteht aus einer Chinon-Kaskade, die die Ladung und Energie über Phosphorylierung und ATP-Generierung bereitstellen.

Die wichtigste Funktion der Lichtumwandlung ist die Aufrechterhaltung der Lebensfunktion in photosynthetischen Organismen. Nur ca. 1% der Energie wird zum Aufbau organischer Masse, und damit zum Wachstum und der Vorratshaltung verwendet. Für die Biosynthese organischen Materials dient hauptsächlich die Brutto-

reaktion von Kohlendioxid mit Wasser zu entsprechenden Kohlenhydraten, Fetten und Eiweißen etc.. Über die vielfältigen einzelnen ATP- und CO_2 -abhängigen Reaktionen ist derzeit nur wenig im Detail bekannt. Die grundlegenden Voraussetzungen für diese Reaktionen sind jedoch die Anwesenheit einer Amin-Funktion, ein zweiwertiges Kation wie Mg^{2+} , Mn^{2+} , ATP und das entsprechende Substrat. In früheren Forschungsarbeiten konnte gezeigt werden, dass die Bindung und Aktivierung des Kohlendioxids über Carbamatzwischenstufen, ausgebildet durch das Amin, CO_2 und dem Kation, erfolgt^[25].

1.2. Carbamate als Strukturelement

Carbamate als Struktureinheit besitzen in den biochemischen Reaktionen eine wichtige Funktion. Gefunden wurden solche Carbamateinheiten beispielsweise im Carboxybiotin, Rubisco, Phosphotriesterase und der Urease^[26-29].

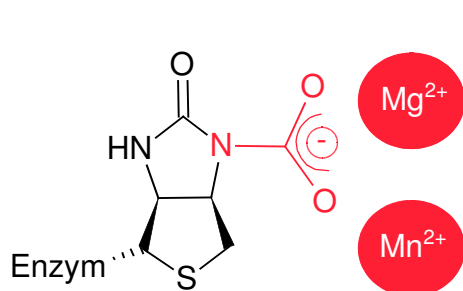


Abb. 1.4: Carboxybiotin:
aktives Zentrum^[26]

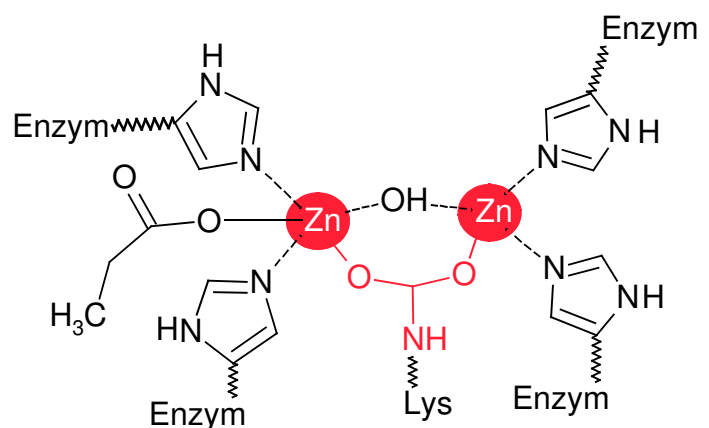


Abb. 1.5: Phosphotriesterase: aktives Zentrum^[27]

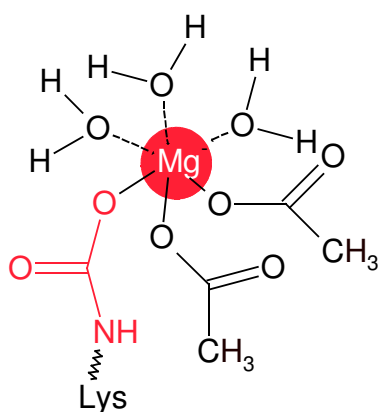


Abb. 1.6: Rubisco: aktives Zentrum^[28]

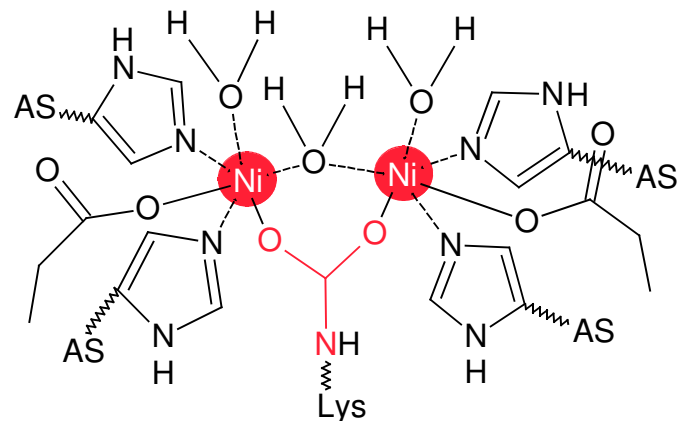


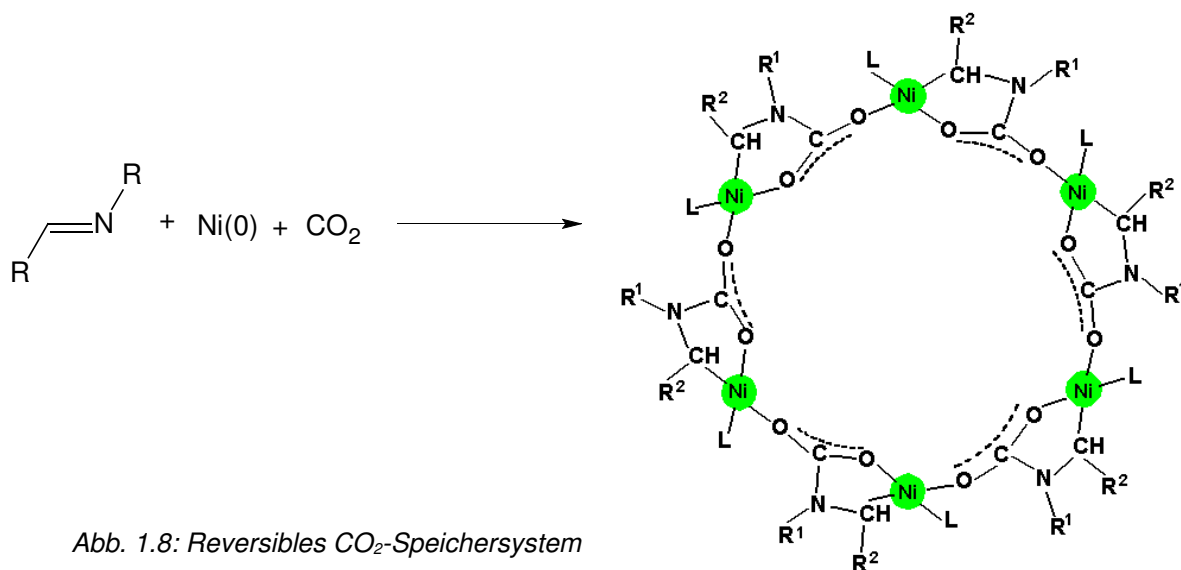
Abb. 1.7: Aktives Zentrum der Urease^[29]

Die Abbildungen 1.4-1.7 zeigen schematisch die aktiven Zentren der Enzyme mit dem gebundenen Kohlendioxid. Die Funktion, die die Carbamateinheit dabei erfüllt, ist jedoch recht unterschiedlich. Im Carboxybiotin wird Kohlendioxid wahrscheinlich durch Insertion in eine Stickstoff-Magnesium- oder Manganbindung gebunden und für Reaktionen aktiviert. Das in der photosynthetischen CO₂-Fixierung aktive Rubisco besitzt als aktives Zentrum der Carbamatbindung ebenfalls Magnesium. Das in Rubisco fixierte Kohlendioxid wird in einem primären Schritt reduziert und bildet damit einen ersten Baustein für weitere Substrate. In der Phosphotriesterase koordiniert Zink und in der Urease Nickel an den Carbamateinheiten. Die Carbamate in diesen Enzymen dienen als Platzhalter und struktureller Ordner für die koordinierten Metalle. Carbamateinheiten treten ebenfalls als aktivierende Zwischenstufen in der *de novo* Synthese von DNA-Kernbasen auf. Ausgehend von 5-Amino-Imidazol-Ribose-5-phosphat reagiert CO₂ in Anwesenheit von Mg²⁺, ATP und dem Enzym PurK^[13d] mit der Amin-Einheit unter Ausbildung des entsprechenden Mg-Carbamates. Nachfolgend lagert sich die Carboxyl-Gruppe enzymkatalysiert (PurE^[30]) zum 5-Amino-4-carboxy-imidazol-ribose-5-phosphat um, das letztendlich den Ringschluss zum entsprechenden Purinderivat vollzieht^[31].

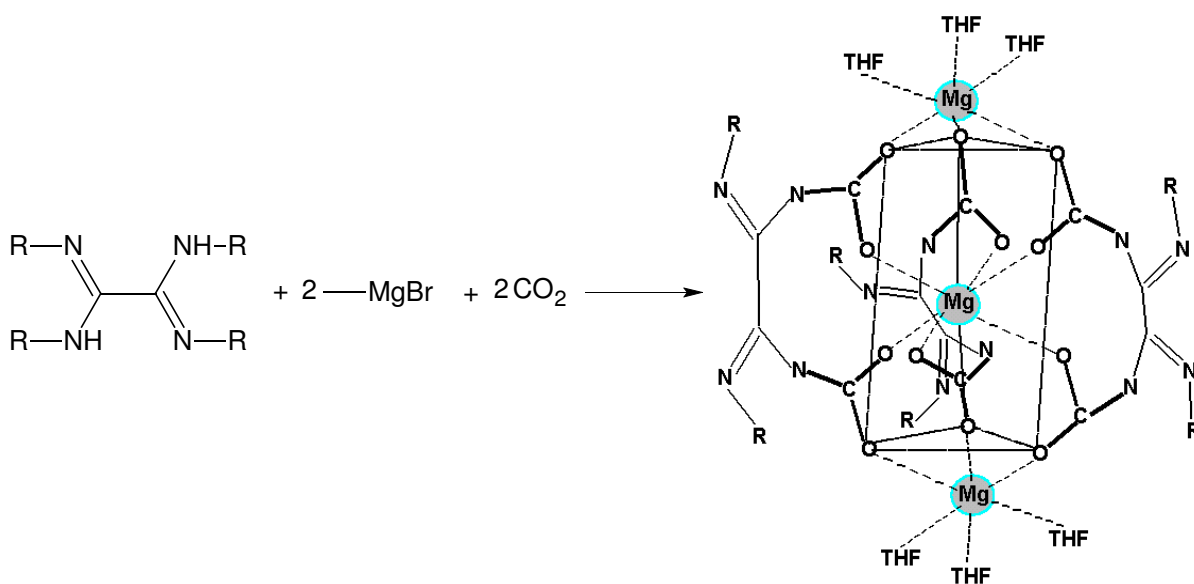
Die Aufklärung der Arbeitsweise der CO₂-aktiven Enzyme ging einher mit der Darstellung einer Reihe funktioneller Modelle.

So gelang es beispielsweise an metallierten 1,2-Azadien- und 1,4-Diazabutadiensystemen Kohlendioxid zu binden und auf C-H-acide Substrate zu übertragen^[32]. Als Metalle für diese carbamatartigen Verbindungen dienten analog zu den natürlichen Systemen wiederum Magnesium, Mangan und Nickel.

Der in Abbildung 1.8 dargestellte hexamere Nickelkomplex kann durch Temperaturänderung unter Ausbildung eines tetrameren Komplexes CO₂ abgeben und durch Rückbildung des Hexameren wieder aufnehmen^[32d].



Werden 1,4-Diazabutadiene um 2,3-Diaminofunktionen erweitert, erhält man als Liganden Oxalamidine. Diese Klasse von Verbindungen ist gegenwärtig ein Feld intensiver Forschungen^[33]. Mit Alkylgrignardreagenzien deprotoniertes Oxalamidin reagiert mit Kohlendioxid zu einer Verbindung, deren strukturelle Aufklärung ein Carbamat ergab, das als das erste strukturelle Modell für Rubisco gelten kann^[34].



Obwohl die in Abbildung 1.9 dargestellte Verbindung strukturell dem aktiven Zentrum des Rubiscos sehr ähnlich ist, überträgt dieser kristallisierte Komplex kein CO₂ auf C-H-acide Substrate. Die Aktivierung und Umwandlung von Kohlendioxid setzt so-

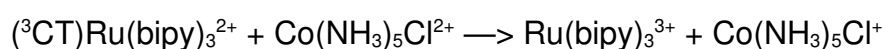
wohl in natürlichen als auch in artifiziellen Systemen eine starke energetische Anregung voraus. In der Natur wird dafür das aus der Photosynthese gewonnene ATP und NADPH₂ eingesetzt.

1.3. Artificielle Photosynthese

Künstliche Modelle der Photosynthese sind bisher aufgrund der Vielzahl an verschiedenen Teilschritten noch nicht existent. Es existieren jedoch Untersuchungen zu sehr speziellen Bereichen.

Ein wichtiges Teilgebiet stellen dabei die Möglichkeiten zur Absorption und Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie dar. Grundvoraussetzung dafür sind photochemische Stabilität, langlebige angeregte Zustände und hohe molare Extinktionskoeffizienten. Die wichtigsten Systeme basieren auf Polypyridyl-Ruthenium- und -Osmium-Komplexen.

In den späten 60er Jahren des 20. Jahrhunderts wurde von Crosby et al.^[35] Trisbipyridyl-Ruthenium(II) in seinen lumineszenten Eigenschaften beschrieben. Der Komplex wird durch einen $d\pi-p\pi^*$ -MLCT (*metal to ligand charge transfer*) Übergang bei ca. 460 nm in einen angeregten Zustand versetzt. Wie von Gafney und Adamson^[36] gezeigt werden konnte, wird die Strahlung von einem angeregten Triplett-Zustand ausgesendet. Der Übergang vom angeregten Singulett-MLCT-Zustand in den Triplett-Zustand ist ein spinverbotener *intersystem crossing process*, der in weniger als 1 ps nach Anregung abläuft^[37]. Das gestattet es, längere Lebenszeiten des angeregten Zustandes zu erhalten. Für Ru(bipy)₃²⁺ wurden Lebenszeiten des angeregten Zustandes von 800 ns gefunden^[38]. Dadurch ist eine eventuelle Ladungsübertragung auf andere Substrate und damit eine Ladungstrennung möglich. Schon frühere Arbeiten zeigten die Möglichkeit der Ladungsübertragung mit gleichzeitiger Reduktion des Akzeptors^[36]. Dabei handelte es sich um das *quenching* von angeregtem Ru(bipy)₃²⁺ mit Co(NH₃)₅Cl²⁺ :



In einer Vielzahl von weiteren Studien wurden seitdem verschiedene Polypyridyl-Ru Komplexe auf ihre chemischen, photochemischen und -physikalischen Eigenschaften

hin untersucht^[37a, 38]. Polypyridyl-Ru-Verbindungen^[37a, 38] erweisen sich darin sowohl im Grundzustand als auch im angeregten bzw. oxidierten Zustand als stabile Verbindungen. Polypyridyle bieten zusätzlich eine hohe Variationsmöglichkeit der Ligandsphäre. Eine große Anzahl substituierter Polypyridyl-Ruthenium-Komplexe sind von Balzani et al.^[37a, 38] beschrieben worden.

Um die Lichtenergie zu nutzen, müssen die durch Bestrahlung angeregten Elektronen vom oxidierten Komplex getrennt werden. Die Ladungstrennung erfolgt dabei entweder durch Übertragung von Elektronen auf ein geeignetes Substrat, wie z. B. Methylviologen oder Phenole^[39], durch Bindung der Komplexe an elektrisch leitende Titandioxidschichten^[40], oder durch Anregung anderer photoaktivierbarer Substrate^[41]. Die notwendige Reduktion des angeregten Zentrums erfolgt durch eine Rückübertragung von Ladung von einem Donor.

Diese Transferprozesse werden immer von thermischer und radiativer Ladungsrekombination begleitet.

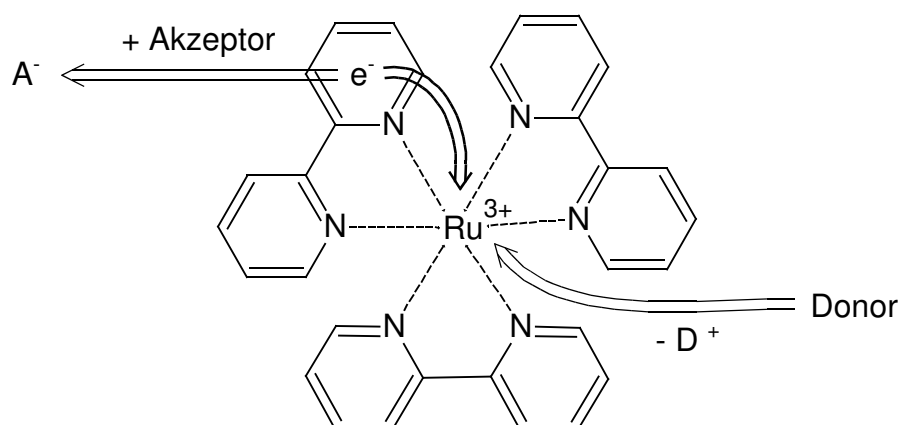


Abb. 1.10: Mögliche Ladungstransferprozesse nach Anregung und MLCT-Übergang

Die Geschwindigkeitskonstanten der in Abbildung 1.10 gezeigten möglichen einzelnen Schritte bestimmen dabei immer den Erfolg der Ladungstrennung. Der Transfer von Energie auf einen Akzeptor muss also schneller verlaufen als die Übertragung von einem Elektron von einem Donor auf das Rutheniumzentrum und die intramolekulare Ladungsrekombination.

Lumineszenz ist daher auch nur bei Verbindungen zu finden, die photoaktivierbar sind, bei denen sich langlebige Triplettzustände einstellen, die keinen Akzeptor für

die angeregten Elektronen besitzen und keinen Donor, der durch Oxidation eine vorzeitige Ladungsrekombination hervorruft.

Die Darstellung von mehrkernigen Komplexen ist dabei von besonderem Interesse. So kann beispielsweise über homonucleare mehrkernige Ruthenium-Komplexe Ladung gerichtet übertragen werden. Diese Einheiten können dann als photoelektrische Leiter oder Antennen fungieren^[42].

Heterobimetallische Verbindungen verfügen über zwei Zentren mit unterschiedlichen Oxidationspotentialen. Bei kleinerem Oxidationspotential kann das gebundene Zweitmetall als Elektronendonator dienen und den radiativen Abbau stören. Von Hammarström et al. wurden beispielsweise, wie in der nachfolgenden Abbildung 1.11 dargestellt ist, Mangankomplexe über Alkyl- bzw. Benzylbrücken an substituierte Bipyridyl-Ruthenium-Komplexe gebunden^[39b/c, 43].

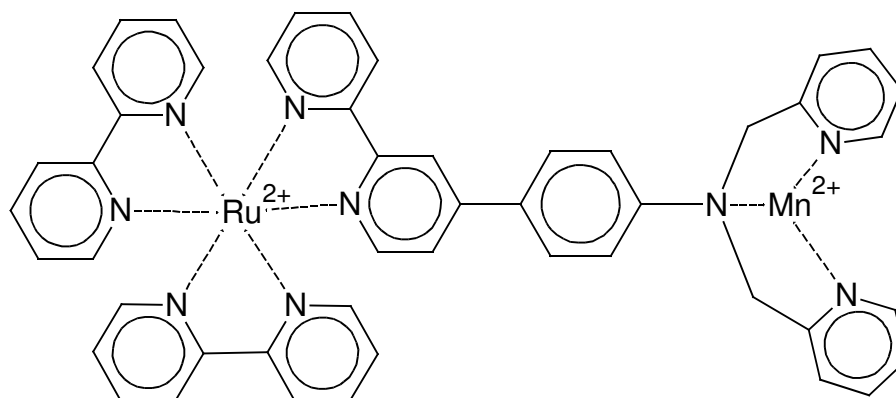


Abb. 1.11: Beispiel eines photoaktiven Ruthenium – Mangan-Komplexes

Das oxidierte Mangan ist seinerseits fähig, den Sauerstoff des Wassers zu reduzieren. Als Elektronen- und Protonenakzeptor dient Benzochinon, das zum Hydrochinon reduziert wird. Die Polypyridyl-Ruthenium-Mangan-Systeme von Wieghardt et al.^[44] und Hammarström et al.^[39c, 43] stellen damit erste einfache artifizielle Modelle für das natürliche Photosynthesystem II dar.

Untersuchungen künstlicher Systeme der photochemischen CO₂-Aktivierung verfolgen dabei unterschiedliche Ansätze. Von Kubiak et al. wurde 1993 ein dreikerniger Nickelcluster beschrieben^[45]. Eine schematische Darstellung des Clusters und der Photoreaktion mit Kohlendioxid zeigt die folgende Abbildung 1.12.

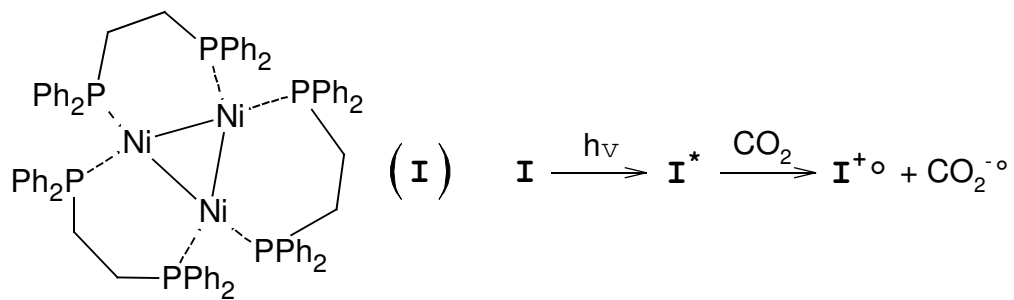


Abb. 1.12: Schematische Darstellung des Nickelclusters und der Photoreduktion von CO₂

Dieser Komplex selbst emittiert nicht, verfügt jedoch über eine Absorption im sichtbaren Bereich. Durch Bestrahlung mit Licht < 300 nm reduziert der angeregte Komplex CO₂ zu einem Radikalanion, das bei Abwesenheit eines weiteren Reagenzes in CO und Carbonat disproportioniert. Bei Anwesenheit ungesättigter Substrate addiert das Radikalanion auf die Doppelbindung und bildet entsprechende Dicarbonsäuren. Andere Systeme zur photochemischen CO₂-Reduktion basieren auf Bipyridyl-Rhenium(I)-Komplexen^[46]. In den von Koike und Hori et al. untersuchten Reaktionen dient Triethanolamin als Donor.

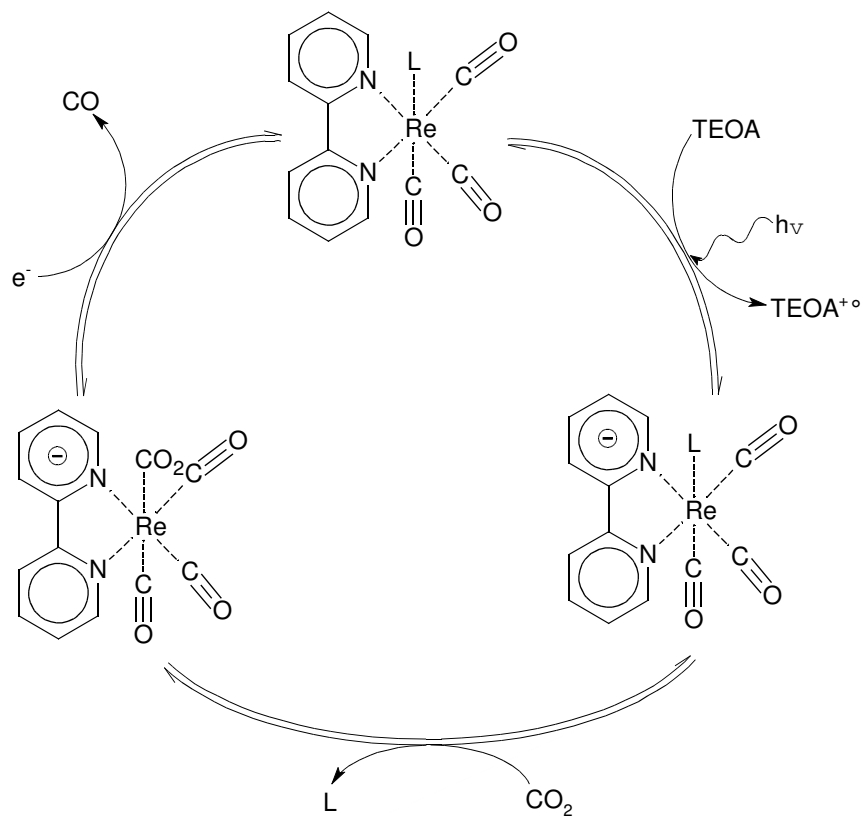


Abb. 1.13: Vorgeschlagener Reaktionszyklus (nach KOIKE)

Der in Abbildung 1.13 dargestellte Reaktionszyklus beschreibt als ersten Schritt eine Einelektronenübertragung von Triethanolamin auf den angeregten Rheniumkomplex, die sehr schnell verläuft. Als Folge entsteht ein reduzierter Re(0)-Komplex, der durch Ligandaustausch ein CO_2 koordiniert. Nach nochmaliger Einelektronenübertragung eines weiteren Triethanolamins und unter Abspaltung des zu Kohlenmonoxid reduzierten CO_2 s wird der Ausgangsrhenium(I)komplex zurückerhalten.

Auch Polypyridyl-Ruthenium-Komplexe sind als Photokatalysatoren für die CO_2 -Reduktion nutzbar^[47]. Von Kimura et al. wurden Cyclam-Nickel-Komplexe an die anregbare Bipyridylrutheniumeinheiten über Pyridiniumankergruppen gebunden^[48].

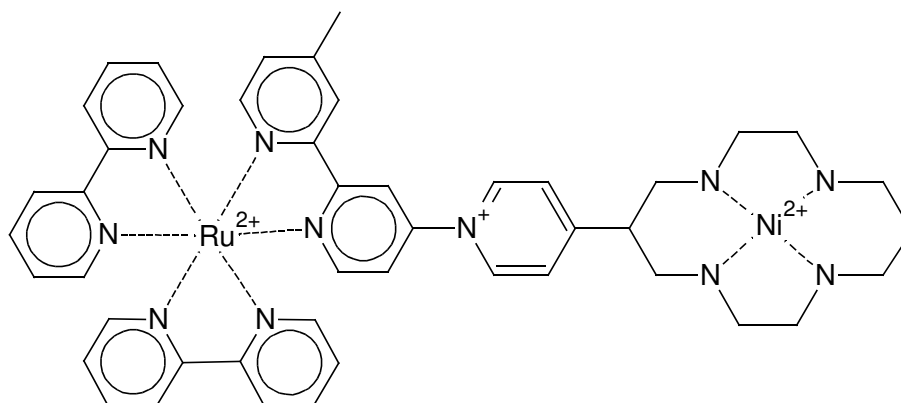


Abb. 1.14: Heterobinuklearer photoaktiver Komplex zur CO_2 -Reduktion

Der in Abbildung 1.14 dargestellte Komplex zeigt eine erhöhte Aktivität in der CO_2 -Reduktion, weist jedoch eine hohe Tendenz zur photochemischen Spaltung auf.

Die bisher beschriebenen katalytisch aktiven Metallzentren zur Reduktion von Kohlendioxid waren meist Ruthenium, Rhenium und Nickel.

Im Unterschied dazu sind in natürlichen Systemen Magnesium und Mangan die essentiellen Metalle. Die Photoanregungszentren sind jedoch von den Zentren der CO_2 -Reduktion durch eine Kaskade von Elektronen- und Protonenübertragungsreaktionen getrennt. Die räumliche Trennung von Anregungszentrum und Reaktionszentrum des Kohlendioxid wird durch ein Membransystem gewährleistet.

Das in Abbildung 1.9 dargestellte Modellsystem der aktiven Einheit des Rubiscos bindet Kohlendioxid über Carbamateinheiten an Magnesiumoxalamidinat. Aufgrund der thermodynamischen Stabilität des Komplexes ist eine Übertragung von Kohlendioxid auf C-H-acide Substrate nicht möglich. Der Oxalamidinatligand verfügt aufgrund der 1,4-Diimin- und 1,4-Diamingrundstruktur noch über freie Koordinationsstellen an

der Peripherie des erhaltenen Komplexes. Diese Koordinationsstellen mit 1,4-Diiminstruktur können an Bisbipyridyl-Ruthenium-Fragmente binden. Dadurch würde sich ein photoaktives Zentrum direkt an einem Metalloliganden mit nachgewiesener CO_2 -Fixierung befinden.

Diese Kombination von einem photochemisch aktiven Komplex mit einer CO_2 -aktiven Verbindung könnte ein sinnvoller Weg sein, um ein artifizielles Modell der Kohlendioxid-Aktivierung zu erhalten. Im Gegensatz zu dem natürlichen Photosystem I sind in diesem Modell Photoanregungszentrum und CO_2 -Reaktionszentrum in einem Molekül miteinander verbunden.

Bisher untersuchte Bisbipyridyl-Ruthenium-Oxalamidin-Komplexe weisen jedoch keine Photoaktivität auf^[49]. Ein Grund dafür ist die Delokalisierung des π -Systems, die sich über die aromatischen Reste und nicht über die Imin-Amid-Struktureinheit erstreckt. Biimidazolylderivate weisen ebenfalls das 1,4-Diimin-Diamin-Strukturelement auf. Die Stickstoffdonoratome sind jedoch in ein aromatisches System eingebunden. Dadurch sind die Stickstoffatome Teil des aromatischen Systems.

Haga et al. untersuchten intensiv Bibenzimidazolyl-Bisbipyridyl-Ruthenium-Komplexe und konnten deren Lumineszenz nachweisen^[50].

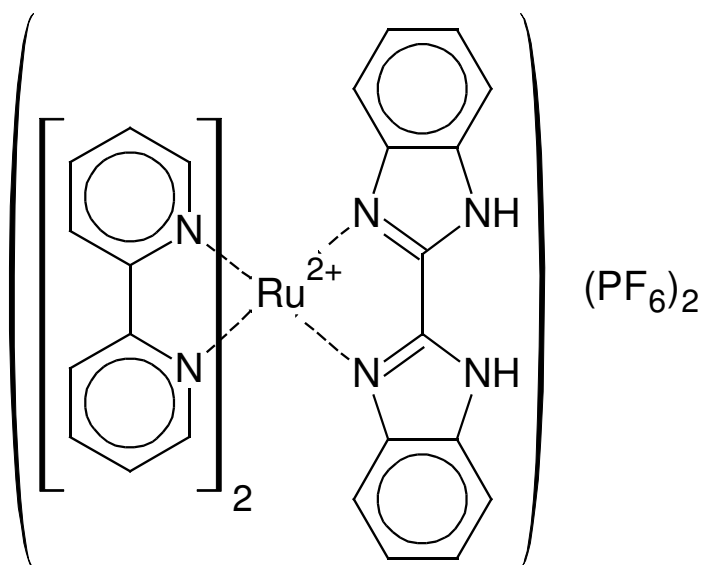


Abb. 1.15: Photoaktiver Ru-Komplex mit Diimin- Diamin-Struktur

Die photochemischen Eigenschaften des in Abbildung 1.15 dargestellten Komplexes sind mit den Eigenschaften von Trisbipyridyl-Ruthenium-Komplexen vergleichbar^[51].

Die sekundären Aminfunktionen sind sukzessiv deprotonierbar. Die vollständig deprotonierten Komplexe reagieren mit weiteren Metallen unter Ausbildung bimetallicher Verbindungen.

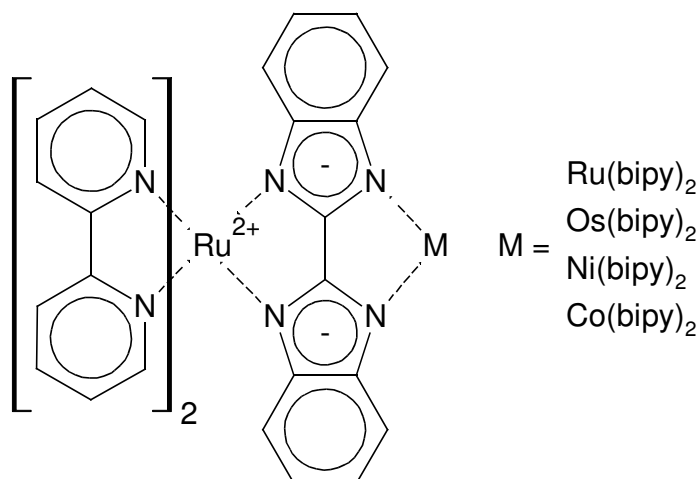


Abb. 1.16: Bekannte bimetalliche Bibenzimidazolyl-Komplexe

Von den in Abbildung 1.16 schematisch dargestellten Komplexen weisen jedoch nur die mononuklearen und die homobinuklearen Komplexe Lumineszenz auf. Mononucleare Bibenzimidazolyl-Komplexe werden als starke σ -Donor-Liganden beschrieben^[50]. Absorption und Emission basieren nach Rillema et al. auf Ruthenium-Bipyridyl-Übergängen^[52].

Von Rau wurden Bibenzimidazolyl-Bisbipyridyl-Ruthenium-Komplexe hinsichtlich der CO_2 -Fixierung und Aktivierung untersucht^[53].

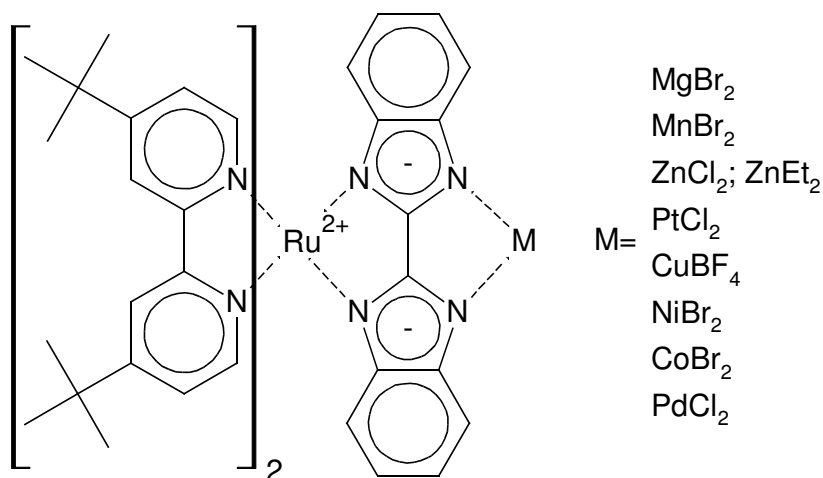


Abb. 1.17: Untersuchte bimetalliche Komplexe

Von den in Abbildung 1.17 aufgeführten heterobimetallischen Komplexen zeigen dabei nur die magnesium-, mangan-, zink-, kupfer- und platinhaltigen eine Emission. Eine nachweisbare Reaktion mit Kohlendioxid konnte im Falle der Magnesium- und Mangan-Komplexe beobachtet werden. Eine photochemische Anregung von CO_2 und Übertragung auf C-H-acide Substrate war jedoch nicht erfolgreich.

1.4. Ziele der Arbeit

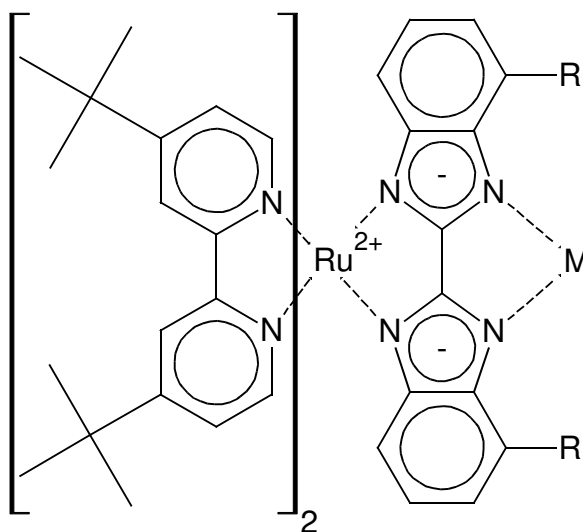


Abb. 1.18: Periphere Substitution zur Beeinflussung der Reaktivität eines Zweitmetalls

Die von Rau^[53] dargestellten Bibenzimidazolyl-Komplexe zeigen Lumineszenz und reagieren als Magnesium- und Mangan-Komplex mit Kohlendioxid. Diese Verbindungen befinden sich jedoch in einem thermodynamisch sehr stabilen Zustand. Eine Photoaktivierung des carbamatgebundenen CO_2 ist daher nicht möglich.

Eine Substitution am Brückenligand, wie die in Abbildung 1.18 gezeigte, übt aufgrund unmittelbarer Nachbarschaft zum Zweitmetall sowohl einen elektronischen als auch sterischen Einfluss auf das Metallzentrum aus. Daher sollte es möglich sein, durch Wahl geeigneter Substituenten die Reaktionsumgebung für die gebildeten Carbamate in Richtung einer höheren Reaktivität zu verändern. Neben dieser Veränderung der elektronischen Eigenschaften und der sterischen Beanspruchung könnten die Substituenten möglicherweise auch die potentiellen Reaktionspartner des Kohlendioxids durch Wechselwirkungen binden und so einen intensiveren Kontakt der Substrate bewirken.

Ein bisher noch stark vernachlässigtes Feld der homogenen Katalyse ist die Photokatalyse, also die Möglichkeit, durch Photoanregung von Katalysatoren die an den aktiven Zentren ablaufenden Reaktionen zu steuern. Die lichtinduzierte Anregung von Rutheniumkomplexen und die Ausbildung von stabilen langlebigen angeregten Zuständen macht die Verwendung von entsprechenden bimetallichen Komplexen als Katalysatoren interessant.

Aus dieser Übersicht ergeben sich die Zielstellungen für die Arbeit, die in folgenden Punkten zusammengefasst werden können:

1. 4,7'-disubstituierten Bibenzimidazolyl-Verbindungen, die im Vergleich zu den unsubstituierten Liganden veränderte elektronische und sterische Eigenschaften aufweisen, sollen synthetisiert und strukturell aufgeklärt werden.
2. Bisbipyridyl-Ruthenium-bibenzimidazolyl-Komplexe mit Substituenten in der gewünschten peripheren cis-4,7'-Anordnung sollen dargestellt und strukturell aufgeklärt werden.
3. Die Einflüsse der Substituenten auf das spektrale Verhalten der dargestellten Komplexe sollen untersucht werden.
4. Die Substituenteneinflüsse auf koordinierte Zweitmetalle, das Bindungsverhalten und die Reaktivität mit Kohlendioxid sollen untersucht werden.
5. Anhand einer Modellreaktion sollen die Möglichkeiten untersucht werden, katalytische Reaktionen durch Bindung des katalytisch aktiven Zentrums an ein photoaktives Zentrum zu beeinflussen.

2. Liganden und Ligandreaktionen

In diesem Kapitel wird über die Darstellung der organischen Verbindungen berichtet, die als Liganden für die zu untersuchenden photoaktiven Ruthenium-Komplexe fungieren sollen.

2.1. 4,4'-Di-^{tert.}butyl-2,2'-bipyridyl

Ru-Komplexfragmente mit 2,2'-Bipyridyl als Liganden besitzen nur eine geringe Löslichkeit in verschiedenen organischen Lösungsmitteln. Außerdem wurde von Balzani et al.^[38] berichtet, dass sich dieser Ligand sowohl in einer photochemischen als auch in einer Dunkelreaktion durch andere koordinationsfähige Moleküle recht gut substituieren lässt. Dadurch leidet die Stabilität der erhaltenen Polypyridyl-Ruthenium-Verbindungen außerordentlich.

Die Substitution des 2,2'-Bipyridyl mit Alkylresten sollte zum einen zu einer verbesserten Löslichkeit der dargestellten Komplexverbindungen in organischen Lösungsmitteln führen. Zum anderen sollten großvolumige Alkylreste, wie ^{tert.}Butylreste, den Komplex besser gegen äußere Angriffe abschirmen, so dass das photoaktive Zentrum quasi in einem Ligandkäfig eingesperrt ist. Von Balzani et al.^[38] wurden daher ein Trisbipyridyl-Ruthenium-Komplex mit einer käfigartigen Verbrückung der drei Bipyridyl-Liganden über Ethylbrücken synthetisiert, der sich durch eine außerordentlich hohe Stabilität auszeichnet. Die Umhüllung mit ^{tert.}Butylresten sollte solch einer Anordnung sehr nahe kommen. Neben der Verbesserung der Stabilität des Komplexes sollten Ru-Komplexfragmente mit 4,4'-Di-^{tert.}butyl-2,2'-bipyridyl-Liganden eine verbesserte Löslichkeit besitzen.

In bisher beschriebenen Synthesen wurde 4-^{tert.}Butylpyridin mit Palladium auf Holzkohle zum entsprechenden Bipyridinderivat umgesetzt^[54]. Bei dieser Reaktion entsteht jedoch eine große Menge an Terpyridinderivat, von dem das gewünschte Produkt destillativ abgetrennt werden muss.

Eine Reaktion mit Raney-Nickel, wie in Abbildung 2.1 dargestellt, ist ebenfalls möglich^[55].

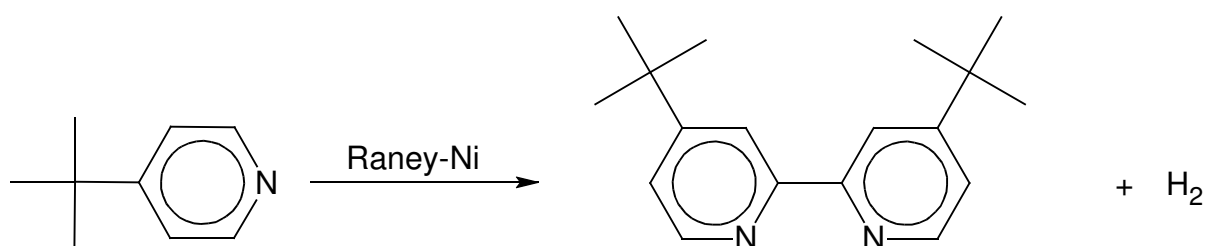


Abb. 2.1: Synthese von 4,4'-Di-^{tert.}Butyl-2,2'-bipyridyl

Die Darstellung von 4,4'-Di-^{tert.}butyl-2,2'-bipyridyl erfolgte dabei aus dem käuflich erwerbbaeren 4-^{tert.}Butylpyridin und Raney-Nickel unter Schutzgas.

Nach der Reaktion konnte nicht umgesetzter Ausgangsstoff durch Destillation zurückerwonnen werden. Das erhaltene Produkt war quantitativ 4,4'-Di-^{tert.}butyl-2,2'-bipyridyl.

Im Vergleich zur Kopplung der Edukte durch Palladium auf Aktivkohle entstand auf diesem Weg kein dreifach gekoppeltes Produkt, so dass eine nachfolgende Destillation zur Reinigung des Bipyridyls ausbleiben konnte.

Durch die Verwendung von 4,4'-Di-^{tert.}butyl-2,2'-bipyridyl anstelle von 2,2'-Bipyridyl als Ligand konnte die Löslichkeit der erhaltenen Ru-Komplexe in organischen Lösungsmitteln maßgeblich verbessert werden. Die Komplexstabilität ist aufgrund der starken räumlichen Abschirmung, die von den jeweils 2 ^{tert.}Butyl-Gruppen des substituierten Bipyridyls erzeugt wird, um ein Vielfaches gestiegen. Die von Rau^[56] beschriebenen Bis-(4,4'-di-^{tert.}butyl-2,2'-bipyridyl)-bibenzimidazolyl-ruthenium(II)-Verbindungen zeigen ein den Komplexen mit unsubstituierten Bipyridyl-Liganden vergleichbares photochemisches Verhalten. Damit stand 4,4'-Di-^{tert.}butyl-2,2'-bipyridyl als alternativer Ligand zum 2,2'-Bipyridyl mit besserer Löslichkeit bei gleichen spektralen Eigenschaften der Ru-Komplexe für die weiteren Untersuchungen zur Verfügung.

2.2. Derivate des 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridyls

Die peripheren 4,4'-Positionen des 2,2'-Bipyridyl eignen sich hervorragend, um Substituenten einzuführen. Diese Positionen stehen dem Donoratom gegenüber. Dadurch werden eingeführte Reste in Komplexverbindungen die Koordinationsfähigkeit des Bipyridyls aufgrund sterischer Hinderungen am wenigsten einschränken. Durch die Wahl der Substituenten können Eigenschaften, wie Löslichkeit, Komplexstabilität

oder die Fähigkeit, die gebildeten Komplexe auf Oberflächen, wie beispielsweise Tioxidenschichten zu binden, maßgeblich beeinflusst werden.

Das kommerziell erhältliche 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridyl lässt sich analog dem in Abbildung 2.2 dargestellten Schema deprotonieren.

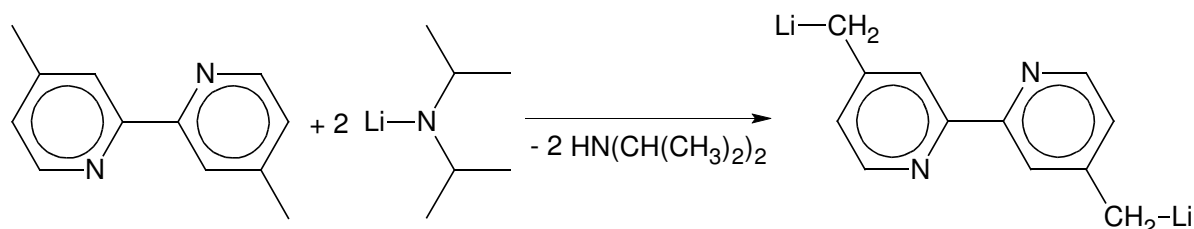


Abb. 2.2: Deprotonierung der Methyl-Gruppen von 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridyl

Die von Fraser et al.^[57] beschriebene Methode der selektiven zweifachen Deprotonierung der Methyl-Gruppen mit Lithiumdiisopropylamid erlaubt die einfache Darstellung neuer Verbindungen mit Methylenbrücken zwischen dem peripheren Rest und dem Bipyridyl-Rumpf.

2.2.1. Darstellung von 4,4'-Bis-(1,1,2,2,3,3,3-H-perfluorononyl)-2,2'-bipyridyl

Ein besonderes Interesse gilt der Einführung von Perfluoralkyl-Gruppen als periphere Reste von Liganden. Wie in verschiedenen Arbeiten gezeigt werden konnte, führt die Substitution von Liganden mit Perfluoralkylresten zu einer neuartigen Löslichkeit von Komplexverbindungen in superkritischen Kohlendioxid oder Perfluorkohlenwasserstoffen^[58]. Die Löslichkeit von potentiellen Katalysatoren ermöglicht die Verwendung von dem umweltfreundlichen Lösungsmittel Kohlendioxid oder Perfluorkohlenwasserstoffzweiphasensystemen anstelle herkömmlicher Lösungsmittel.

Superkritisches Kohlendioxid ist dabei in zweifacher Hinsicht interessant. Es kann in CO₂-Reaktionen gleichzeitig als Substrat und als Lösungsmittel dienen.

Die Trennung der fluorierten Seitenketten über Alkyl-Zwischeneinheiten sollte elektronische Einflüsse auf den Pyridyl-Rumpf minimieren, so dass sich diese Verbindungen als Ligand ähnlich einem unsubstituiertem Bipyridyl-Liganden verhalten sollten.

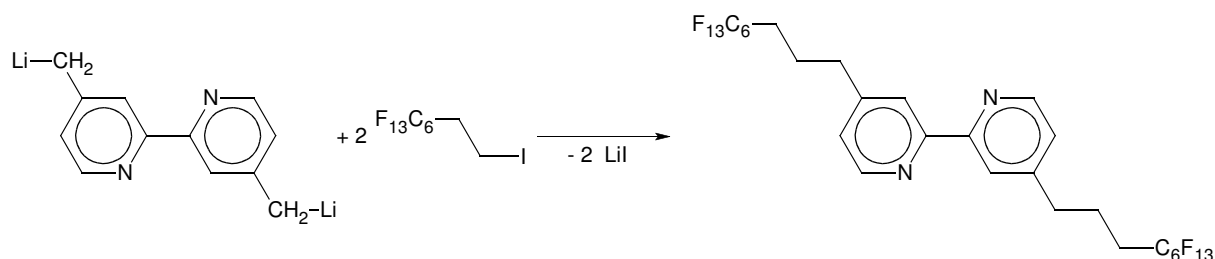


Abb. 2.3: Darstellung von perfluoralkylsubstituiertem 2,2'-Bipyridyl

Gemäß der in Abbildung 2.3 dargestellten Reaktion wurde bei -78 °C in THF deprotoniertes 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridyl mit 1,1,2,2-H-Perfluorooctyl-1-iodid umgesetzt. Die Isolierung der gewünschten Verbindung gelang mit fast quantitativer Ausbeute. Damit konnte erstmals erfolgreich ein stabiles perfluoralkylsubstituiertes 2,2'-Bipyridyl dargestellt werden. Die Vielzahl der mit Bipyridyl darstellbaren Komplexe und deren wichtige Funktion als Katalysatoren sollte dieser Ligand ebenfalls ermöglichen. Die sehr unpolaren Seitenketten verleihen dieser Verbindungen neuartige Löseeigenschaften, ohne dass der Donorcharakter des Bipyridyls aufgrund elektronischer Effekte stark verändert wäre.

2.2.2. Darstellung von 4,4'-Bis-(2-hydroxy-2-methyl-propyl)-2,2'-bipyridyl

Die Einführung von Hydroxyl-Gruppen kann ebenfalls zu sehr interessanten Komplexverbindungen führen. Die OH-Gruppen bieten sich als reaktive Einheiten an, um weitere Reste via Ether- oder Estereinheiten zu koppeln.

Von 4,4'-Dicarboxy-2,2'-bipyridylliganden in Polypyridyl-Ruthenium-Komplexen wurde festgestellt, dass sich das angeregte Elektron nach einem MLCT-Übergang aufgrund der elektronenziehenden Wirkung der Substituenten nicht auf diesem Liganden befindet^[39c].

Im Gegensatz zu Carboxyleinheiten sind Hydroxyalkylreste nicht elektronenziehend, so dass sich in Polypyridylrutheniumkomplexen der angeregte Zustand des MLCT-Übergangs möglicherweise auf diesem Liganden befindet. Das kann für eine weitere Übertragung auf einen am Liganden gebundenen Akzeptor ein entscheidender Vorteil sein.

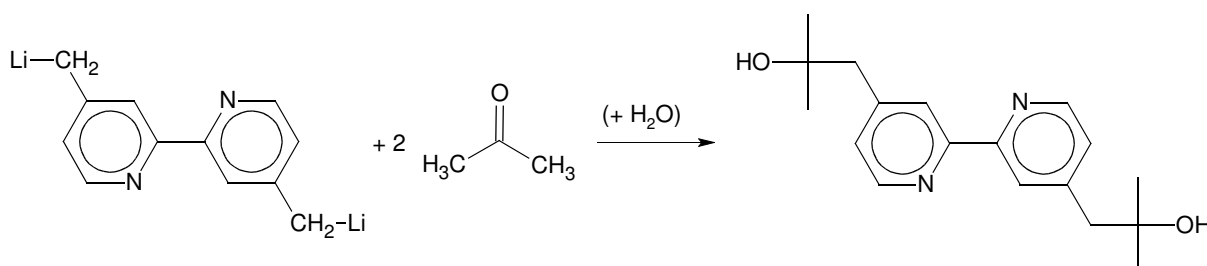


Abb. 2.4: Darstellung von hydroxymethylpropylsubstituiertem 2,2'-Bipyridyl

Die Darstellung von 4,4'-Bis-(2-hydroxy-2-methyl-propyl)-2,2'-bipyridyl erfolgte nach dem in Abbildung 2.4 gezeigtem Prinzip. Zum deprotonierten 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridyl wurde ein Überschuss wasserfreies Aceton gegeben und die Verbindung nach Hydrolyse in quantitativer Ausbeute erhalten.

Damit wurden erstmals hydroxyalkylsubstituierte 2,2'-Bipyridyle dargestellt.

Die erhaltene Verbindung gewährleistet aufgrund der Isobutylreste eine gute Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln und ist wegen der Hydroxyl-Gruppe in protischen Lösungsmitteln löslich. Das erhöht die Anzahl der möglichen Solvenzien, in denen Umsetzungen mit den Komplexen durchgeführt werden können, beträchtlich. Die über flexible Alkylreste gebundene OH-Gruppe bietet sich weiterhin als eine reaktive Position für die Bindung weiterer Substrate an. Die Trennung der Reste vom aromatischen Rumpf vermindert dabei die elektronischen Einflüsse auf das Bipyridyl und die Flexibilität der Ethyl-Gruppe am Aromaten vermindert sterische Hinderungen bei einer Koordination an Metallen.

2.3. Derivatisierung von Bibenzimidazolyl

Ein Hauptanliegen dieser Arbeit war es, Substituenten an der Peripherie der zu synthetisierenden Polypyridyl-Ruthenium-Komplexe einzuführen. Dadurch sollen in der zweiten Koordinationsphäre des Bibenzimidazolyl-Liganden neue Eigenschaften hinsichtlich der Reaktivität und des Steuerungsverhaltens auf Metalle hervorgerufen werden.

Da selektive Reaktionen zur Derivatisierung von Bibenzimidazolyl in 4,7'-Position bisher in der Literatur noch nicht beschrieben sind und mit den üblichen Methoden der organischen Chemie auch Reaktionen in 5,5' bzw. 6,6' Position zu erwarten sind,

müssen diese Stellungen blockiert werden, um die Einführung der funktionellen Gruppen selektiv zu gestalten.

2.3.1. 5,5',6,6'-Tetramethylbibenzimidazolyl

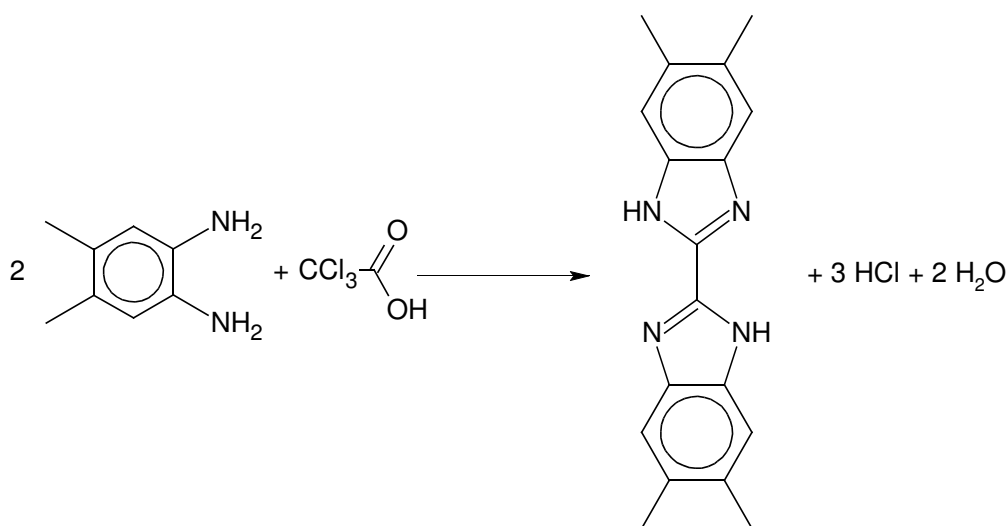


Abb. 2.5: Darstellung von 5,5',6,6'-Tetramethylbibenzimidazolyl

Die von Reedijk et al.^[59] beschriebene Darstellung der gewünschten Verbindung erfolgte in der in Abbildung 2.5 gezeigten Art und Weise aus 1,2-Diamino-4,5-dimethylbenzol und Trichloressigsäure in siedender konzentrierter Phosphorsäure. 5,5',6,6'-Tetramethylbibenzimidazolyl ist in konzentrierten Säuren oder warmen polaren Lösungsmitteln sehr gut löslich. Die eingeführten Methyl-Gruppen verbessern etwas die schlechte Löslichkeit vom Bibenzimidazolyl in organischen Lösungsmitteln. Mit der beschriebenen Reaktion ist auf einfache Weise ein Bibenzimidazolylderivat zugänglich, das selektive Substitutionsreaktionen in 4,4'- und 7,7'-Position ermöglicht.

2.3.2. 5,6'-Dimethylbibenzimidazolyl

Auf dem gleichen Weg, wie oben beschrieben, ließ sich auch 5,6'-Dimethylbibenzimidazolyl darstellen. Die Reaktion erfolgte dabei analog dem in Abbildung 2.6 gezeigtem Reaktionschema aus 1,2-Diamino-4-methylbenzol und Trichloressigsäure in siedender Phosphorsäure.

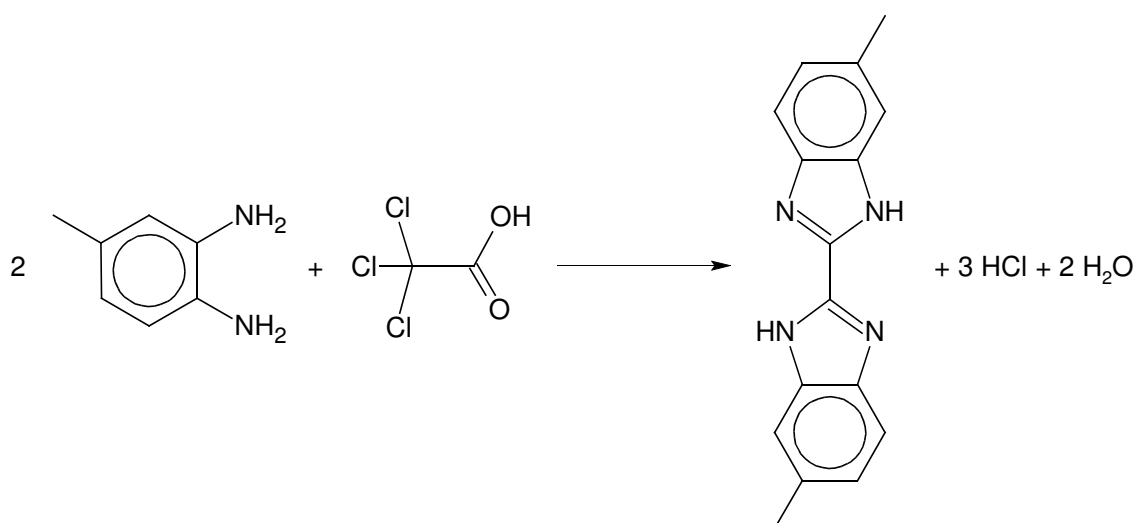


Abb. 2.6: Darstellung von 5,6'-Dimethylbiphenyl-2,2'-diamin

Da diese Verbindung lediglich zwei Methyl-Gruppen in 5- und 6'-Position besitzt, sollte eine weitere Substitution am aromatischen Rumpf mit einer geringeren Regio-selektivität verlaufen. Aufgrund der dirigierenden Wirkung der Methyl-Gruppe können nucleophile Substitutionsreaktionen zu ungewünschten mehrfachsubstituierten Derivaten mit zusätzlichen Funktionalitäten in 6- und 7-Position führen. Die Methyl-Gruppen selbst eröffnen jedoch gute Möglichkeiten zu weiteren Umsetzungen, in denen sie zu Hydroxymethyl-, Carbonyl- oder Carboxyl-Substituenten umgewandelt werden. Somit ist diese Verbindung für weitere Reaktionen von großem potentiellen Interesse.

2.3.2.1. Darstellung eines Komplexes mit Bis(di-4,4'-*tert*-butyl-2,2'-bipyridyl)-dichloro-ruthenium(II)

Arbeiten von Schäfer^[60] zeigen, dass am Bis(bipyridyl)-Ru-Rumpf koordiniertes Dimethylbiphenyl-2,2'-diamin die Methyl-Gruppen in 5,5'-; 6,6'-; und 5,6'-Stellung angeordnet haben. Es wurden dabei drei Verbindungen im Verhältnis 1:1:2 erhalten.

Das sterisch anspruchsvollere Komplexfragment Bis(di-(*tert*-butyl)-bipyridyl)-ruthenium(II) könnte bei Umsetzung mit 5,6'-Dimethylbiphenyl-2,2'-diamin die Bildung eines oder mehrerer Isomerer behindern.

Die Reaktion erfolgte in gleicher Art und Weise wie von Schäfer beschrieben, durch 12stündiges Kochen in Ethanol/Wasser.

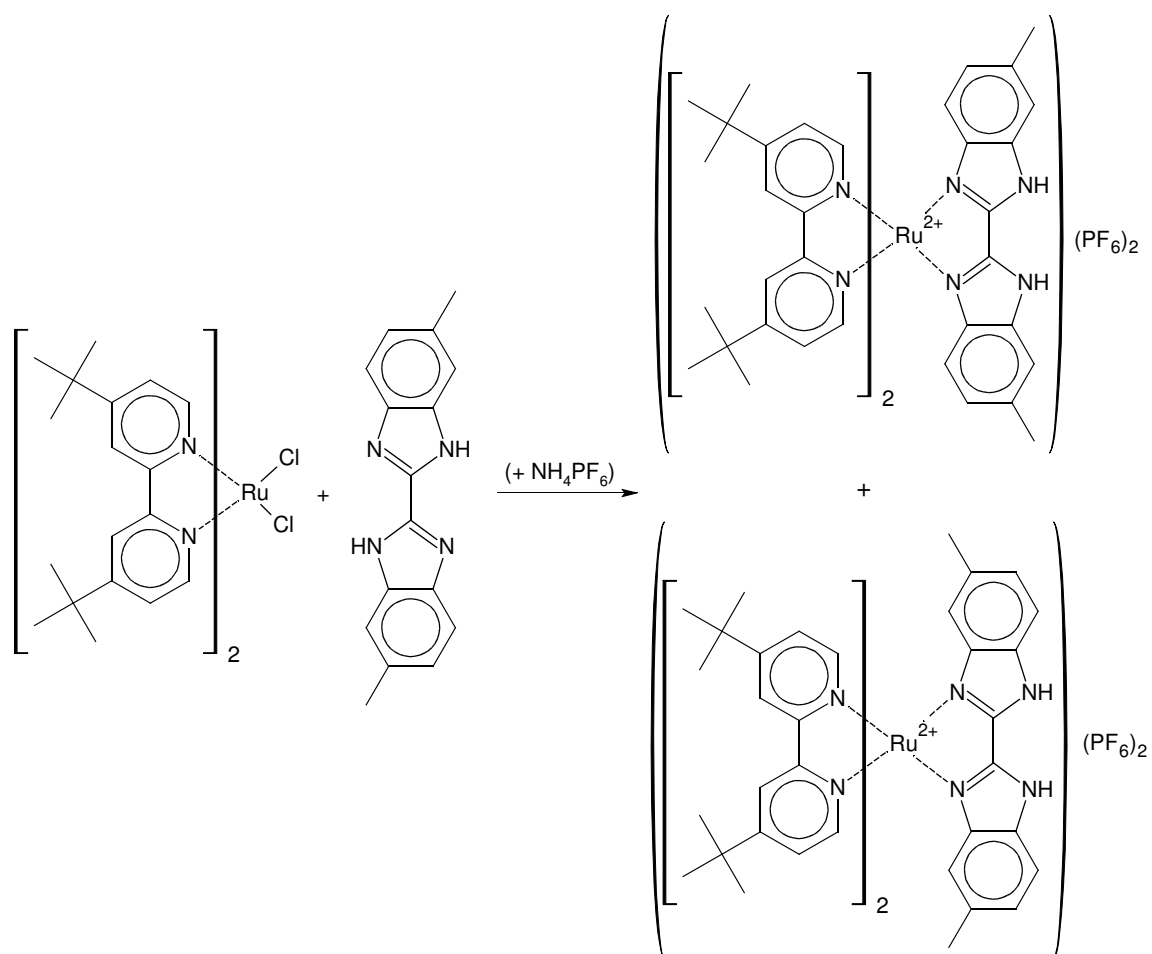


Abb. 2.7: Darstellung eines Polypyridylruthenium-Komplexes mit 5,6'-Dimethylbenzimidazolyl

Die NMR-Untersuchungen zeigen, dass bei dieser Reaktion erstaunlicherweise eine 1:1 Verteilung vom 5,5'- und 6,6'-Dimethylbenzimidazolyl-Komplex erhalten wurde, wie Abbildung 2.7 darstellt. Es gelang, ein Isomeres der Verbindung zu kristallisieren. Die Einkristalle dieser Verbindung konnten in einer Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 2.8 wiedergegeben.

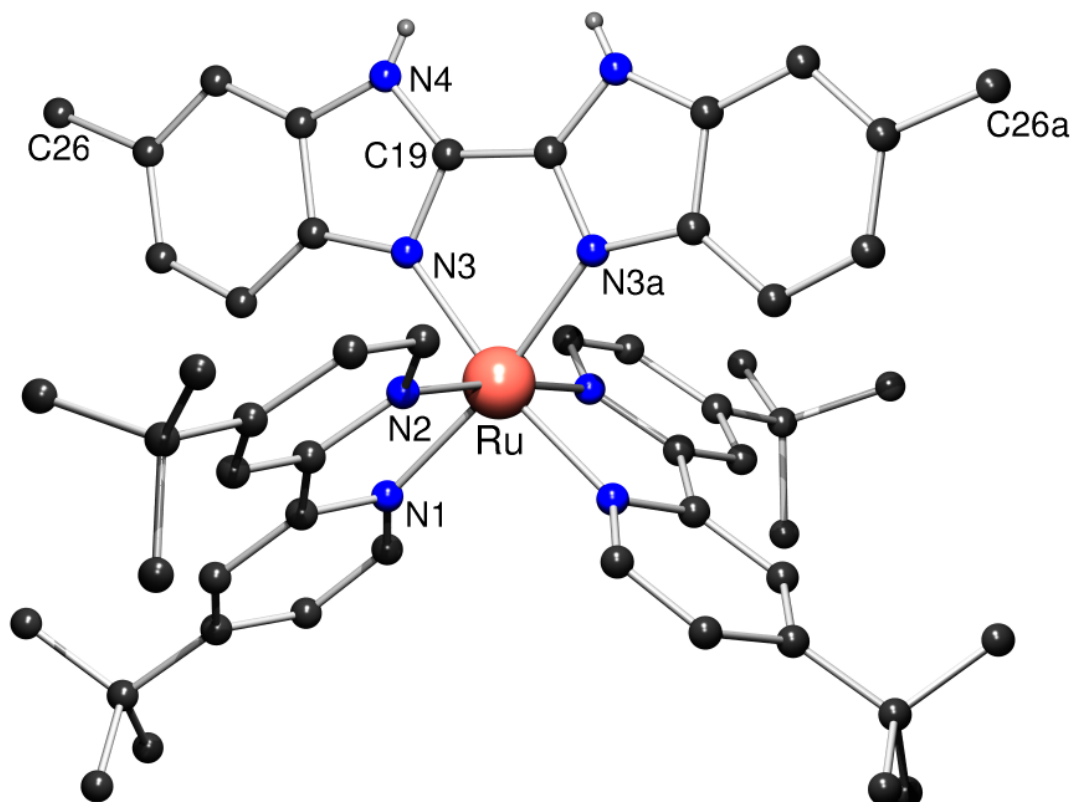


Abb. 2.8: Molekülstruktur von *Bis*-(di-^{tert}butylbipyridyl)-dimethylbibenzimidazolyl-Ru(II), (Anionen, Lösungsmittel, und Wasserstoffatome der besseren Übersichtlichkeit halber entfernt)

Danach sind in der als Hexafluorophosphat aus Aceton/Wasser kristallisierten Verbindung die Methyl-Gruppen (C26, C26a) in *cis*-ständiger Anordnung. Die N-Ru-Abstände der Bipyridyl-Liganden sind mit 2,046(3) Å (N1-Ru) bzw. 2,061(3) Å (N2-Ru) im Bereich der für Bipyridyl-Ru-Komplexe beobachtbaren. Der Abstand des Bibenzimidazolyl-Liganden ist mit N3-Ru = 2,075(3) Å gegenüber dem unsubstituierten Bibenzimidazolyl-Ru-Komplex (N-Ru = 2,094(2) Å)^[53] etwas verkürzt. Der N-Ru-N-Winkel des Bipyridyl-Liganden ist mit 78,74(10)° etwas größer als im unsubstituierten Komplex (78,08(9)°). Ebenfalls aufgeweitet wird mit 78,15(17)° der N3-Ru-N3a Winkel des Dimethylbibenzimidazolyl-Liganden (vergl. [77,14(9)°]).

Durch den elektronenschiebenden Effekt der Methyl-Gruppen auf den Bibenzimidazolylring wird der Ligand elektronenreicher, so dass die Bindung des Liganden an das Metallfragment stärker ist als im unsubstituierten Komplex. Die in Konkurrenz dazu stehende große sterische Hinderung der Methyl-Gruppen hat hierbei nur einen geringen Einfluss.

Die Abstände von 1,340(5) Å für N3-C19 und 1,350(6) Å für N4-C19 lassen auf ein aromatisches System im Bibenzimidazolyl schließen. Der Abstand von 1,445(9) Å für C19-C19a und der Torsionswinkel von etwa 2°, den die beiden Benzimidazolyl-Einheiten zueinander haben, zeigt, dass die Delokalisierung des π -Systems nur auf jeweils einen Teilring begrenzt ist.

2.3.3. 4,4'-Dinitro-5,5',6,6'-tetramethylbibenzimidazolyl

Eine Möglichkeit der Einführung von Substituenten am Bibenzimidazolyl in 4,4'-Position ist die von Reedijk et al.^[59] beschriebene Nitrierung von 5,5',6,6'-Tetramethylbibenzimidazolyl. Die Reaktion verläuft selektiv gemäß dem in Abbildung 2.9 dargestellten Schema zum zweifach-nitrierten Produkt.

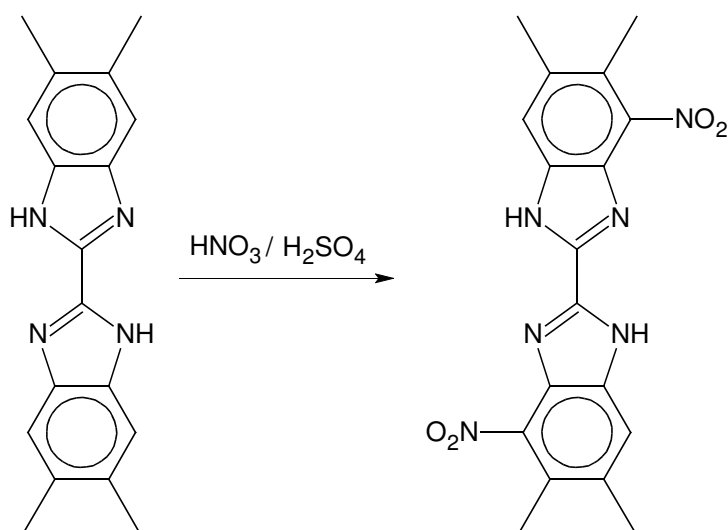


Abb. 2.9: Darstellung von 4,4'-Dinitro-5,5',6,6'-tetramethylbibenzimidazolyl

5,5',6,6'-Tetramethylbibenzimidazolyl wurde dabei in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und bei 0°C mit konzentrierter Salpetersäure versetzt. Das erhaltene Produkt ist in einer Vielzahl von Lösungsmitteln wenig bis mäßig löslich. 4,4'-Dinitro-5,5',6,6'-tetramethylbibenzimidazolyl zeigt dabei eine sehr starke Temperaturabhängigkeit in der Löslichkeit. Es ließ sich aus heißem Dimethylformamid umkristallisieren und Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten erhalten werden. In Abbildung 2.10 ist die Molekülstruktur dieser Verbindung dargestellt.

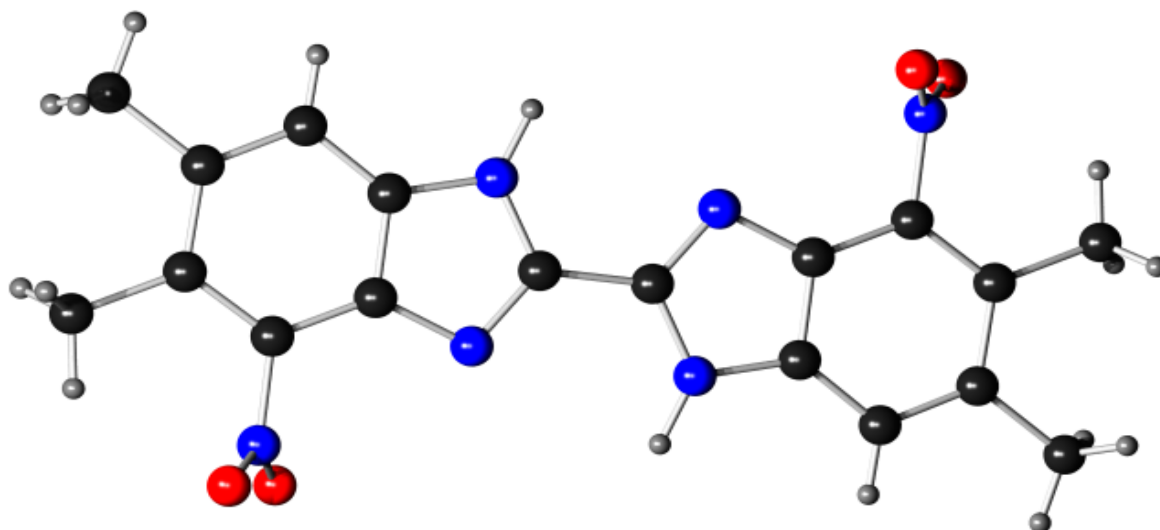


Abb. 2.10: Molekülstruktur von 4,4'-Dinitro-5,5',6,6'-tetramethylbibenzimidazolyl, (Lösungsmittel und Fehlordnungen entfernt)

Das Strukturbild zeigt ein planares Molekül. Die Bindungslängen und -winkel der einzelnen Teilringe liegen alle in Bereichen von für sp^2 -hybridisierte Atome charakteristischen Werten. Der Bindungsabstand der Brücken-C-Atome von 1,464(4) Å lässt dafür auf zwei separate delokalisierte heterocyclische π -Systeme schließen. Wie erwartet sind die Nitro-Gruppen trans-ständig angeordnet. Sie weisen aufgrund der Rotation um die N-C-Achse eine hohe Fehlordnung auf. Die starke Rotation der Nitro-Gruppen und der N-C-Abstand von 1,447(4) Å zeigen, dass keinerlei Konjugation der Nitro-Gruppen mit dem aromatischen System auftritt. Ein Einfluss der Substituenten auf das System kann daher nur durch elektronenziehende Effekte hervorgerufen werden.

2.3.4. 4,4'-Diamino-5,5',6,6'-tetramethylbibenzimidazolyl

Die eingeführte Nitrofunktion hat eine steuernde Wirkung auf ein koordiniertes benachbartes Metall nur aufgrund elektronischer Effekte am aromatischen Rumpf und durch eventuelle sterische Hinderungen. Die Nitro-Gruppe kann keine Substrate in räumlicher Nähe von Katalysezentrums binden oder an Metallzentren koordinieren.

Sie ist jedoch ein guter Ausgangspunkt für eine weitere Funktionalisierung. Eine selektive und mit quantitativen Ausbeuten verlaufende Reaktion ist die Reduktion der Nitro-Gruppe zur Amino-Funktionalität.

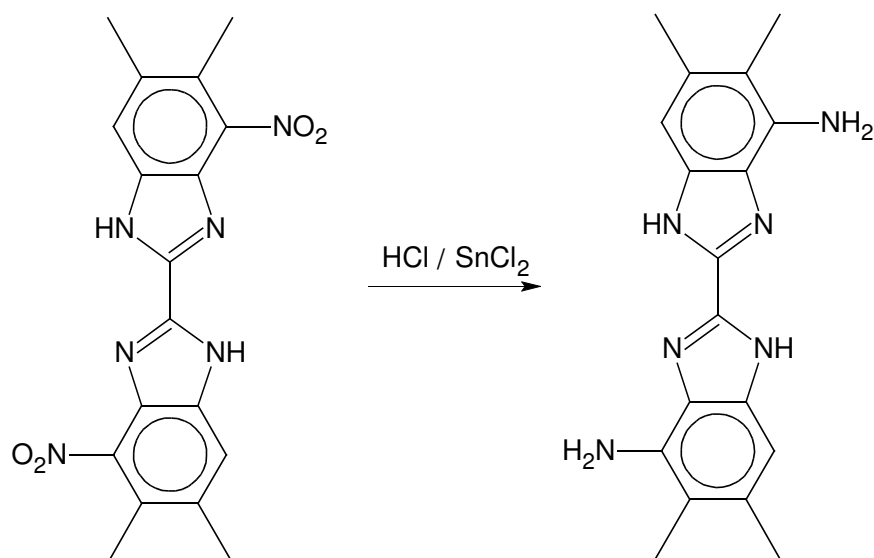


Abb. 2.11: Darstellung 4,4'-Diamino-5,5',6,6'-tetramethylbibenzimidazolyl

Für die Reduktion von 4,4'-Dinitro-5,5',6,6'-tetramethylbibenzimidazolyl zum entsprechenden Diamino-Derivat wurde die Dinitro-Verbindung gemäß dem in Abbildung 2.11 dargestellten Reaktionsschema in konzentrierter Salzsäure mit Zinn(II)chlorid für ca. 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt.

Die erhaltene Verbindung ist nur in stark polaren heißen Lösungsmitteln, wie Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid, löslich.

Das in quantitativer Ausbeute erhaltene Produkt bietet eine Reihe von Reaktionsmöglichkeiten an.

Durch Koordination an Metalle kann ein interessanter Komplex mit einem Brückenliganden erhalten werden. Abhängig vom sterischen Anspruch des Komplexrumpfes könnte dabei eine Koordination über die eingeführte Aminofunktion erfolgen. Der Aminorest könnte auch in eine cis-Stellung gedreht werden. Damit würden beide Gruppen selektiv zum Metallzentrum oder in die entgegengesetzte Richtung zeigen.

Die Aminfunktion selbst stellt wiederum einen vielseitigen Startpunkt für eine Reihe weiterer organischer Reaktionen dar. So können beispielsweise mit Carbonylverbindungen Kondensationsreaktionen zu entsprechenden Iminen ablaufen

und mit Säuren Säureamide bzw. mit Halogenalkylen oder -arylen sekundäre oder tertiäre Amine erhalten werden.

2.3.5. 4,4'-Di(2-pyridylimino)-5,5',6,6'-tetramethylbibenzimidazolyl

Eine einfache und selektive Umsetzung von 4,4'-Diamino-5,5',6,6'-tetramethylbibenzimidazolyl ist die Reaktion mit Pyridin-2-carbaldehyd.

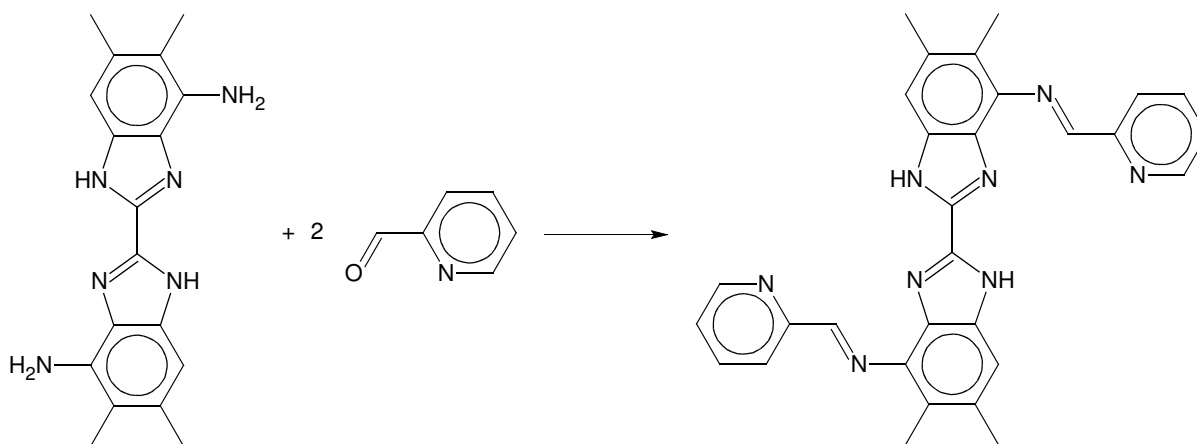


Abb 2.12: Darstellung von 4,4'-Di(2-pyridylimino)-5,5',6,6'-tetramethylbibenzimidazolyl

Die Verbindung wurde in einer heterogenen Reaktion gemäß dem in Abbildung 2.12 dargestellten Schema durch Rühren einer Suspension von 4,4'-Diamino-5,5',6,6'-tetramethylbibenzimidazolyl in THF mit einem Überschuss Pyridin-2-carbaldehyd bei Raumtemperatur in quantitativer Ausbeute gewonnen. Durch Umkristallisieren mit THF wurden Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten.

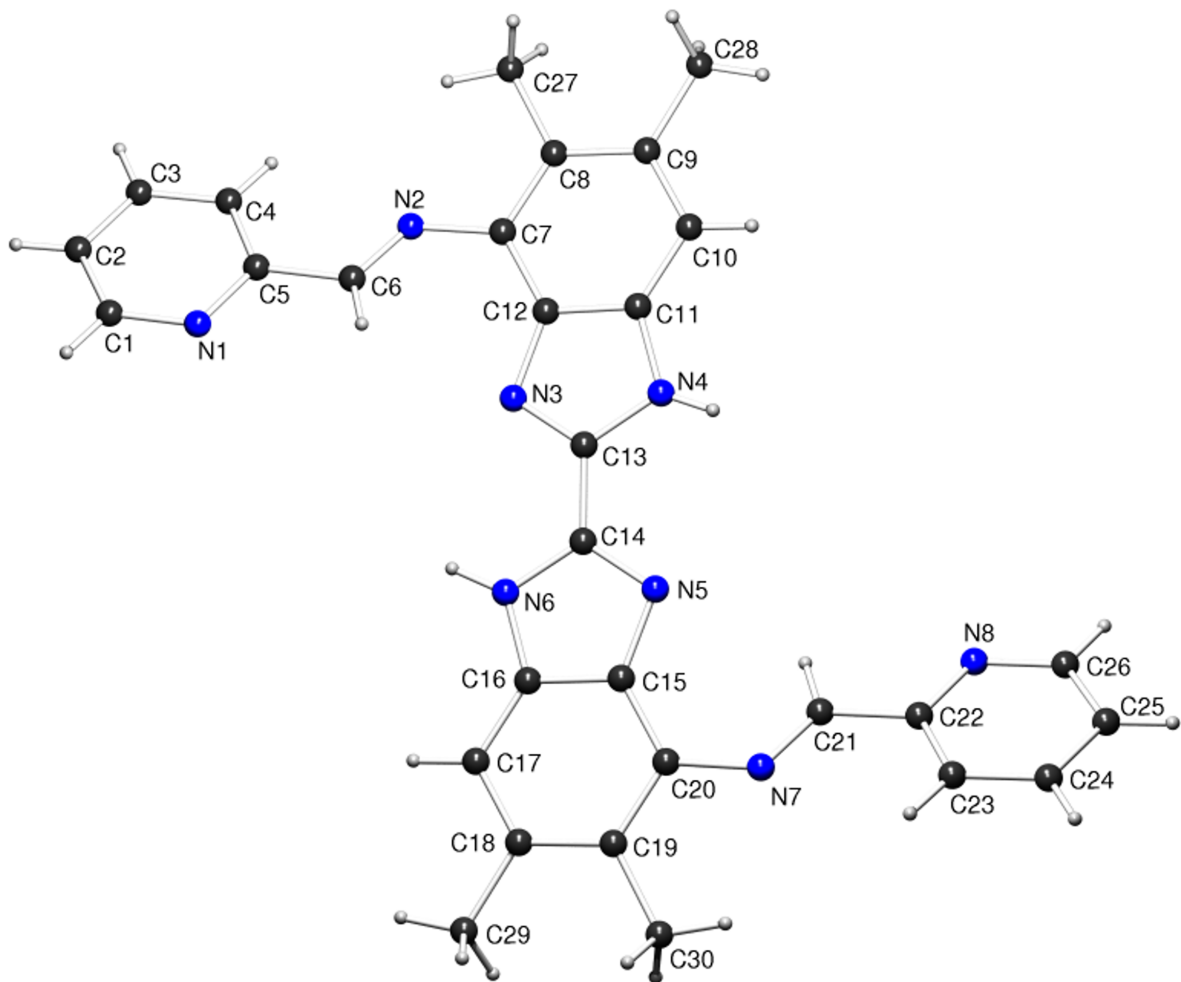


Abb. 2.13: Molekularstruktur von 4,4'-Di(2-pyridylimino)-5,5',6,6'-tetramethylbibenzimidazolyl, (Lösungsmittel entfernt)

Wie die in Abbildung 2.13 dargestellte Molekularstruktur der Verbindung zeigt, sind die Pyridylimin-Substituenten in dieser Verbindung erwartungsgemäß in trans-ständiger Anordnung. Der Bibenzimidazolyl-Rumpf ist dabei vollkommen planar. In Abbildung 2.14 wird eine Darstellung entlang der Ebene des Bibenzimidazolyl-Rumpfes gezeigt.

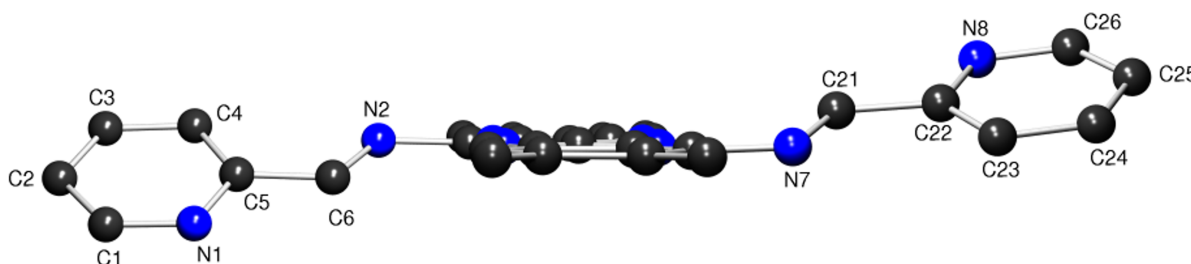


Abb 2.14: Darstellung entlang der Ebene des Bibenzimidazolyl-Rumpfes, (H-Atome und Lösungsmittel entfernt)

Es ist leicht zu erkennen, dass im Festkörper die Pyridyl-Reste zu dieser Ebene leicht verdreht sind. Die Abstände und Winkel der Atome des Rumpfes liegen im Bereich für sp^2 -hybridisierte Atome. Die Drehachsen C2-C5-C6 bzw. C21-C22-C25 sind dabei etwas unterhalb bzw. oberhalb der Bibenzimidazolebene. Die Abstände von N2-C7, C20-N7 sowie C13-C14 sind mit 1,412(3) Å, 1,416(3) Å sowie 1,443(4) Å im Bereich von C-N und C-C-Einfachbindungen. Daher liegt keine vollständige Konjugation und Delokalisierung des π -Systems über das gesamte Molekül vor. Die beinahe identischen Abstände N3-C13 (1,328(3) Å) und N4-C13 (1,365(3) Å) bzw. N5-C14 (1,324(4) Å) und N6-C14 (1,365(4) Å) zeigen eine Delokalisierung des N-H Protons im Bibenzimidazolyl, die nur im Festkörper durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu Lösungsmittelmolekülen aufgehoben worden ist.

Aufgrund seiner 8 Stickstoffatome besitzt diese Verbindung potentiell äußerst interessante und vielfältige Koordinationsmöglichkeiten für Metallatome. So könnte sich beispielsweise über N1 und N2, N2 und N3 sowie N3 und N6 zweizählige Fünfringchelate ausbilden, die gleich zweifach vorhanden sind. Mit N3, N6 und N1 könnten dreizählige Chelate entstehen, mit einem stabilen Fünfring und einem weniger stabilen Siebenring, dessen Donoratom zum Beispiel während einer Katalyse als leicht dissoziierbares Platzhalterligandatom fungieren kann. Denkbar wäre auch eine Rotation um die Achse C13-C14. Damit wäre nicht mehr eine [4+4] Anordnung der Haftatome vorhanden, sondern eine [2+6] Anordnung. Das eröffnet wiederum weitere Möglichkeiten für die Koordination von Metallatomen. So könnten N4 und N6 zweizählige Fünfringe ausbilden, die aufgrund der leichten Tautomerisierung der N-H-Atome des Bibenzimidazolyls sowohl Imin-, als auch Amin-Donoratome sein könnten. Auf der gegenüberliegenden Molekülseite stünde dann eine Sphäre mit 6 potentiellen Haftatomen zur Verfügung. Koordinationsmöglichkeiten für weitere Metalle sind mit

den angebotenen gleichzeitig reagierenden 1 bis 4 Donoratomen sehr flexibel. Die Tautomerie der N-H-Atome ermöglicht wiederum eine Varianz des Charakters der Donoratome. Letzendlich steht mit der Deprotonierung der Verbindung die Möglichkeit zur Verfügung, einen zweifach anionischen Liganden mit 8 sp^2 -hybridisierten Stickstoffatomen zu erhalten.

2.3.5.1. Umsetzung mit Norbornadien-tetracarbonyl-molybdän(0)

Um einige Informationen über das Koordinationsverhalten zu erhalten, wurden äquimolare Mengen an 4,4'-Di(2-pyridylimino)-5,5',6,6'-tetramethylbibenzimidazolyl und Norbornadien-tetracarbonyl-molybdän(0) bei Raumtemperatur in THF gerührt. Molybdän(0) bevorzugt weiche Donoratome, wie Imin-Stickstoffatome in der Komplexbildung. Der sterisch relativ anspruchsvolle Komplexrumpf könnte dabei eine Drehung des Liganden um C13-C14 hervorrufen und so eventuell eine [2+6] Ausrichtung stabilisieren.

Nach der Reaktion musste nicht umgesetzter Ligand durch Filtration aus der Lösung entfernt werden, während der entstandene Komplex vollständig gelöst war. Die Menge an nicht umgesetzten Liganden entsprach exakt der Hälfte des eingesetzten Ausgangsstoffs.

Durch Überschichten der THF-Lösung des entstandenen Komplexes mit Hexan konnten röntgenfähige Einkristalle erhalten werden. Die Molekülstruktur des Produktes ist in Abbildung 2.15 dargestellt.

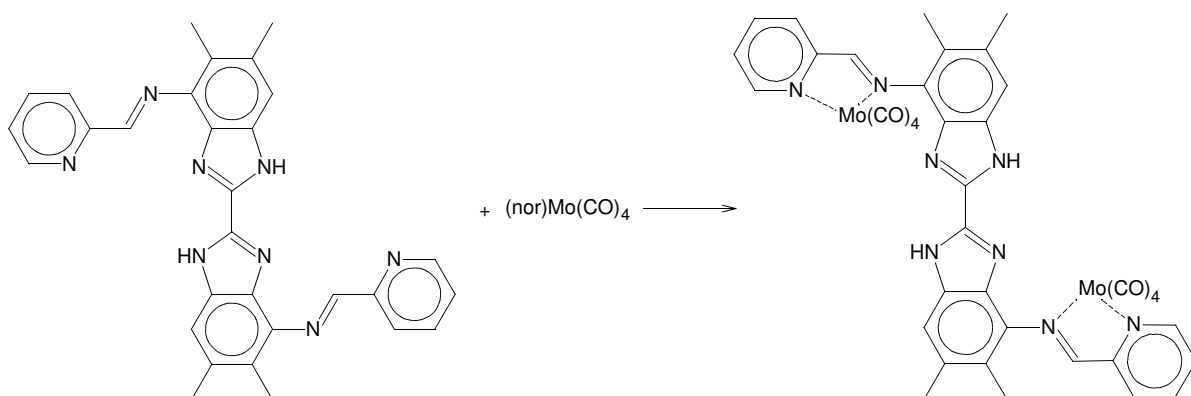


Abb. 2.16: Umsetzung zum Bis(tetracarbonyl-Molybdän(0))-Komplex

Die erhaltene, strukturell aufgeklärte Verbindung mit zwei Tetracarbonylmolybdän(0)-rumpfen, die weiche azophile Metallkomplexrumpfe sind, gibt einigen Aufschluss über ein mögliches Verhalten des Liganden in Komplexbildungsreaktionen. Die Konkurrenzreaktion der Imin- und Pyridylstickstoffdonoren ist sehr groß, und eine Drehung der Substituenten in eine cis-Stellung kann nur durch eine noch größere sterische Hinderung hervorgerufen werden.

Die Stellung der Molybdänreste, antiparallel um 90° zur Bibenzimidazolylringebene verdreht, lässt aber auch bei großen Resten ein Ausweichen des zu bildenden Komplexes in solch eine Anordnung vermuten. Es ist damit zu erwarten, dass mit dem pyridyliminsubstituierten Bibenzimidazolyl als Ligand stets nur Komplexe mit derselben Koordination wie beim entstandenen bimetalischen Molybdän-Komplex gebildet werden.

3. Ruthenium-Komplexe

Um Bis(4,4'-di-^{tert}-butyl-2,2'-bipyridyl)bibenzimidazolylruthenium(II)-Komplexe zu erhalten, mussten die dafür notwendigen Ausgangsstoffe aus kommerziell erhältlichen Verbindungen hergestellt werden. Die für diese Reaktion notwendigen Vorstufen sind das in Kapitel 2.1 beschriebene 4,4'-Di-^{tert}-butyl-2,2'-bipyridyl und Cyclooctadienyl-dichloro-ruthenium(II).

Polymeres Cyclooctadienyl-dichloro-ruthenium(II) wurde aus Ruthenium(III)chlorid durch Erhitzen in Ethanol bei gleichzeitiger Anwesenheit von 1,4-Cyclooctadien erhalten^[61]. Das Ethanol diente in dieser Reaktion sowohl als Lösungsmittel als auch als Reduktionsmittel.

3.1. Bis(4,4'-di-^{tert}-butyl-2,2'-bipyridyl)-dichloro-ruthenium(II) (1)

Der Polypyridyl-Ruthenium-Komplex als *precursor* für die Komplexbildungsreaktion mit Bibenzimidazolyl muss zwei leicht substituierbare Liganden am Metallzentrum besitzen. Diese beiden Liganden müssen cis-ständig im Komplex angeordnet sein, damit der zweizählige Ligand Bibenzimidazolyl den gewünschten Chelatfünfring ausbilden kann. Bis(4,4'-di-^{tert}-butyl-2,2'-bipyridyl)-dichloro-ruthenium(II), nach dem in Abbildung 3.1 dargestellten Schema synthetisiert, enthält die beiden gut substituierbaren Chloro-Liganden in einer cis-Position^[62].

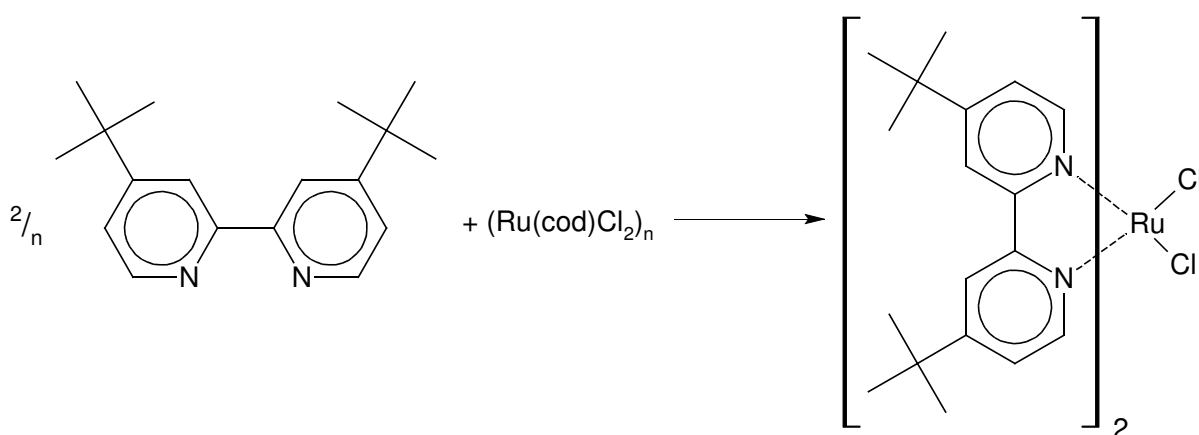


Abb. 3.1: Darstellung von Bis(4,4'-di-^{tert}-butyl-2,2'-bipyridyl)-dichloro-ruthenium(II)

Die Synthese von Bis(4,4'-di-^{tert.}butyl-2,2'-bipyridyl)-dichloro-ruthenium(II) erfolgte durch 72stündiges Kochen von Cyclooctadienyl-dichloro-ruthenium(II) und 4,4'-Di-^{tert.}butyl-2,2'-bipyridyl in N,N-Dimethylformamid. Bei dieser Reaktion entstand als Nebenprodukt Tris(4,4'-di-^{tert.}butyl-2,2'-bipyridyl)-ruthenium(II)chlorid, von dem die gewünschte Verbindung durch eine nachfolgende Feststoffextraktion im Soxhletextraktor mit Toluol abgetrennt werden musste. Die Reinigung durch Extraktion ist jedoch nicht vollständig, so dass für höhere Reinheitsansprüche, wie beispielsweise für Emissionsmessungen, das Produkt bzw. dessen Folgeprodukte weiter gereinigt werden müssen.

Mit der erfolgreichen Synthese von Verbindung **1** steht das Ausgangsmaterial zur Darstellung von entsprechenden Bibenzimidazolyl-Komplexen zur Verfügung.

Das aufgrund der vielfältigen Koordinationsmöglichkeiten in Kapitel 2.3.5. beschriebene 4,4'-Di(2-pyridylimino)-5,5',6,6'-tetramethylbibenzimidazolyl ist als Ligand sehr interessant. Der sehr große sterische Anspruch der 4,4'-Di-^{tert.}butyl-2,2'-bipyridyl-Liganden am Ruthenium könnte eine Rotation einer Hälfte des Bibenzimidazolyls in eine cis-Anordnung der Substituenten erzwingen. Der Ligand würde über die 2 nicht abgeschirmten Stickstoff-Donoratome des Bibenzimidazolylrumpfs als Diimin-Chelat am Rutheniumzentrum koordinieren. Die gewünschte Reaktion ist als Schema in Abbildung 3.2 gezeigt.

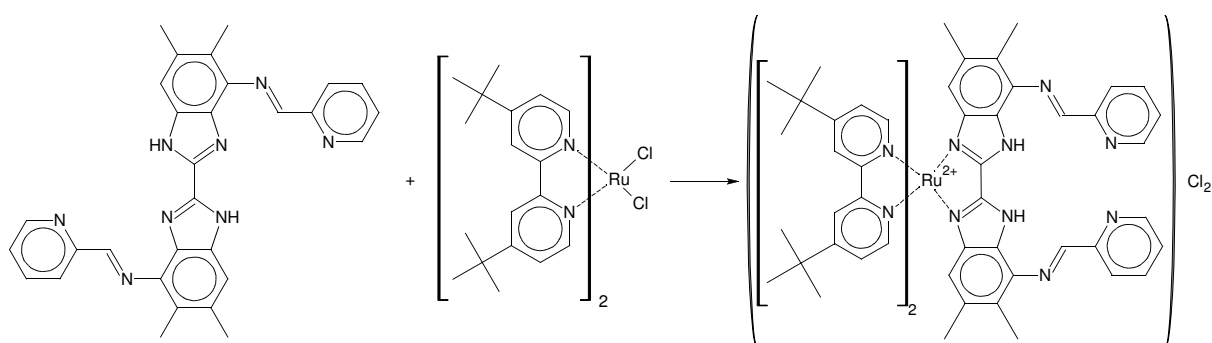


Abb. 3.2: Gewünschte Reaktion von Di-pyridylimin-bibenzimidazol mit **1**

Die Umsetzung führte jedoch nicht zum gewünschten Zielprodukt. Die entstandene Verbindung konnte nicht als einheitliche Substanz identifiziert werden. Ursache dafür ist vermutlich die vielfältige Koordinationsfähigkeit der einzelnen Stickstoffdonoratome, die zu einer größeren Anzahl an unterschiedlichen Komplexen führt. Der hohe

sterische Anspruch des Metallkomplexrumpfes reicht offenbar nicht aus, um eine Diskriminierung einzelner Spezies mit gleichzeitiger Bevorzugung anderer zu erreichen.

3.2. Bis(4,4'-di-^{tert}-butyl-2,2'-bipyridyl)-4,7'-dinitro-5,5',6,6'-tetramethylbibenzimidazolylruthenium(II) (2)

Die Koordinationsfähigkeit von Substituenten am Bibenzimidazolring erschwert offensichtlich die Bildung von Komplexen, die die funktionellen Gruppen in der gewünschten peripheren cis-Anordnung enthalten. Die Verwendung sterisch anspruchsvollerer Reste am Bibenzimidazolyl, die nur eine schlechte Koordinationsfähigkeit aufweisen, sollte somit eine Reaktion zu Verbindungen mit der erwünschten Anordnung ermöglichen. Solche Reste besitzt das in Kapitel 2.3.3. beschriebene 4,4'-Dinitro-5,5',6,6'-tetramethylbibenzimidazolyl. Eine Reaktion mit **1** könnte nach dem Schema in Abbildung 3.3 zum gewünschten Produkt ablaufen.

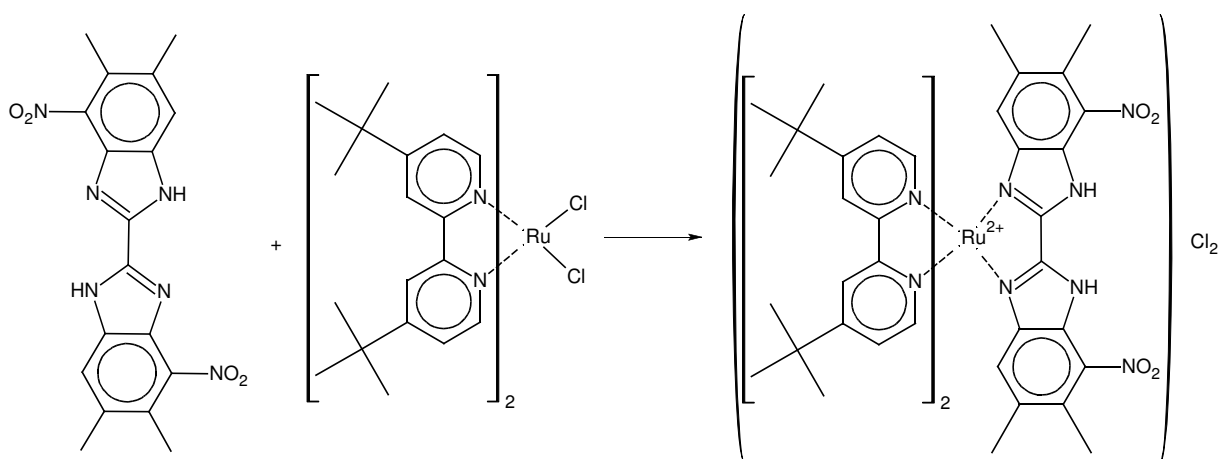


Abb. 3.3: Darstellung von **2** als Chlorid

Die Darstellung des Komplexes erfolgte im Gegensatz zu bisher beschriebenen Synthesen^[56] nicht in einem Ethanol/Wasser-Gemisch, sondern in siedendem N,N-Dimethylformamid. In siedendem DMF waren sowohl der Ligand als auch das zugetropfte **1** vollständig gelöst. Die hohe Siedetemperatur des DMF von 165 °C stellt die benötigte Energie für eine Rotation des Dinitrotetramethylbibenzimidazolyls in eine cis-Anordnung der Nitro-Gruppe bereit. Durch die vollständige Lösung beider Komponenten

war stets ein nahezu stöchiometrisches Verhältnis gewährleistet. Es kam niemals zur Ausbildung unerwünschter bimetallischer Komplexe durch einen eventuellen Überschuss an **1**. Spuren von Tris(di-^{tert}-butyl-bipyridyl)-ruthenium(II)chlorid konnten durch Umkristallisation aus salzsaurem Ethanol entfernt werden.

Aus einem Aceton-Wasser-Gemisch wurden Einkristalle für eine Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

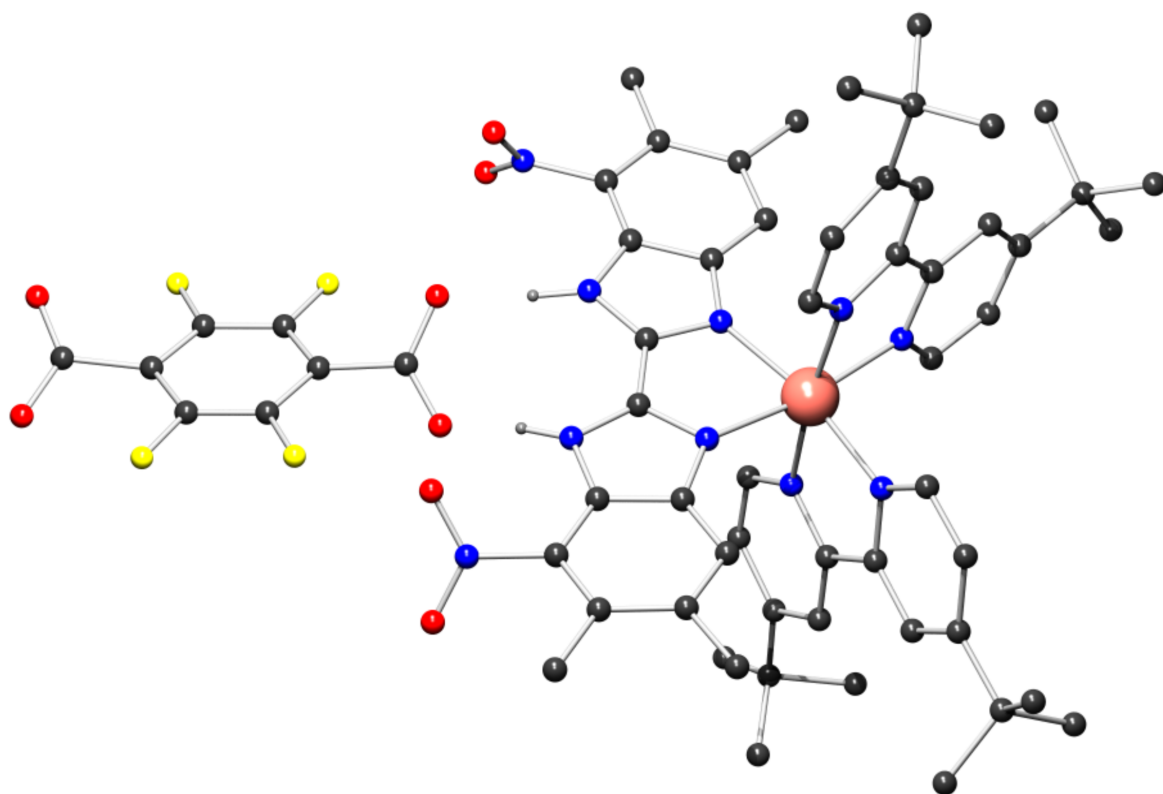


Abb. 3.4: Molekülstruktur von **2** als Tetrafluoroterephthalat, (Protonen, Fehlorderungen und Lösungsmittel entfernt)

Die Molekülstruktur beweist eindeutig die periphere cis-Anordnung der Nitro-Substituenten. Das Dinitrobibenzimidazolyl ist wie in anderen Polypyridyl-bibenzimidazolyl-Ru-Komplexen entlang der zentralen Achse des Aromaten leicht gewinkelt. Die Abstände Bipyridyl-Ru von 2,047(3) Å bzw. 2,051(3) Å und Bibenzimidazolyl-Ru mit 2,096(3) Å sind mit den entsprechenden Abständen von unsubstituierten Bis(di-^{tert}-Butylbipyridyl)-Ru-bibenzimidazolyl-Komplexen identisch^[53]. Daraus folgt, dass die Nitro-Gruppen keinen wesentlichen Einfluss auf die σ -Donoreigenschaften des

Liganden haben, oder dass die vorhandenen Methyl-Gruppen diese Einflüsse wieder ausgleichen.

Wie wir in ausführlichen Untersuchungen zeigen konnten, können NH-Gruppen des Bibenzimidazolyls starke Wasserstoffbrücken zu unterschiedlichen Anionen ausbilden^[63]. Wie die Kristallstrukturanalyse zeigt (Abb. 3.4), ist auch Verbindung **2** dazu in der Lage. Das dabei verwendete Dicarboxylatanion Tetrafluoroterephthalat bindet die beiden Sauerstoffatome einer Carboxylat-Gruppe über O···H-N-Bindungen an beide Bibenzimidazolylnickstoffe. Durch Wasserstoffbrückenbindungen der zweiten Carboxylatfunktion des Anions zu Wasser durch überschüssige freie Säure kommt es zur Ausbildung größerer supramolekularer Aggregate.

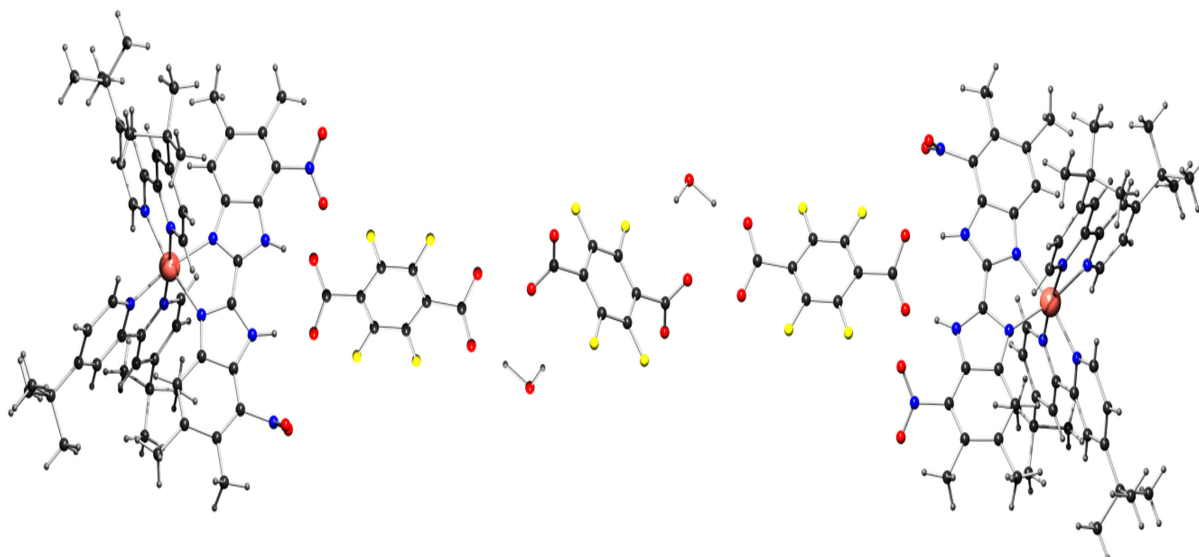


Abb. 3.5: Aggregation von zwei Ru-Komplexen über die Anionen, freier Säure und beteiligtem Lösungsmittel

Wie die Molekülstruktur in Abbildung 3.5 zeigt, werden dabei jeweils zwei Komplexkationen miteinander zu einer Einheit verbunden. Da durch den relativ stabilen Verbund photoaktiver Komplexkationen mittels Carboxylat-Anionen prinzipiell die Möglichkeit besteht, Energie von einem Anregungszentrum über Wasserstoffbrückenbindungen hinweg auf ein zweites zu übertragen^[41a], sollten die Dinitrokomplexe ebenfalls supramolekulare Einheiten über Carboxylate ausbilden können, die zur Anregung entfernter Reaktionszentren genutzt werden könnten. Denkbar wäre beispielsweise auch eine Kopplung an die Säurefunktionalitäten von Aminosäuren oder DNA, um durch Photoanregung Energie auf die Biopolymere zu übertragen.

Es war auch möglich, von der Verbindung **2** Kristalle mit Hexafluorophosphat als Anion zu erhalten. Aufgrund von Fehlordnungen der im Kristall befindlichen Lösungsmittelmoleküle konnte jedoch als Ergebnis der Röntgenkristallstrukturanalyse nur ein Strukturmotiv angefertigt werden. In diesem Strukturmotiv ist die periphere cis-ständige Anordnung der Nitro-Gruppen ebenfalls eindeutig nachzuweisen.

3.3. Bis(di-4,4'-^{tert.}butyl-2,2'-bipyridyl)-4,7'-diamino-5,5',6,6'-tetramethylbibenzimidazolylruthenium(II) (**3**)

Aminosubstituenten in peripherer Position am Bibenzimidazolyl lassen sehr interessante Eigenschaften von Komplexen des Typs Bis(di-^{tert.}butyl-bipyridyl)-Ru-(^{subst}bibenzimidazolyl) erwarten.

Eine direkte Umsetzung von **1** mit dem Liganden 4,4'-Diamino-5,5',6,6'-tetramethylbibenzimidazolyl ergab jedoch kein Produkt mit der gewünschten cis-Anordnung der Amino-Substituenten, weil offensichtlich die zu geringe sterische Hinderung der Amino-Gruppe sowie deren Fähigkeit an Rutheniumzentren zu koordinieren, zu Verbindungen mit anderen Anordnungen führt.

Die Verbindung **2**, durch die Umsetzung von **1** mit Dinitrotetramethylbibenzimidazolyl erhalten, besitzt aber die gewünschte periphere cis-Stellung der Substituenten.

In Kapitel 2.3.4. konnte gezeigt werden, dass es im freien Liganden möglich ist, durch eine Reduktion mit Zinn(II)chlorid die Nitro-Gruppen in Aminofunktionen umzuwandeln.

Also war zu erwarten, dass sich Verbindung **2** durch Reduktion, gemäß dem in Abbildung 3.6 gezeigten Schema, in das diaminosubstituierte Produkt überführen lässt, wobei sich die Amino-Gruppen in der erwünschten peripheren cis-Anordnung befinden.

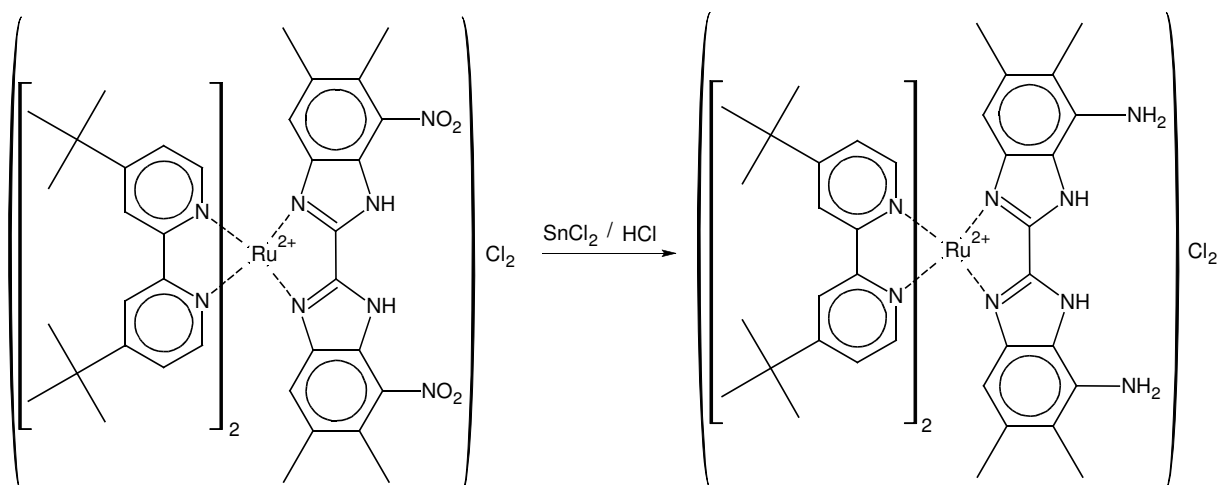


Abb. 3.6: Reduktion von **2** zu **3** mit SnCl_2 und Salzsäure

Die Reduktion von **2** mit Zinn(II)chlorid und Salzsäure wurde in siedendem Ethanol durchgeführt. Die Reaktion verlief mit quantitativer Ausbeute glatt zum gewünschten Produkt. Mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie konnte die Bildung des gewünschten reduzierten Komplexes nachgewiesen werden. Dazu können die aromatischen Bereiche der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **2**, in Abbildung 3.7 und von **3**, in Abbildung 3.8 miteinander verglichen werden.

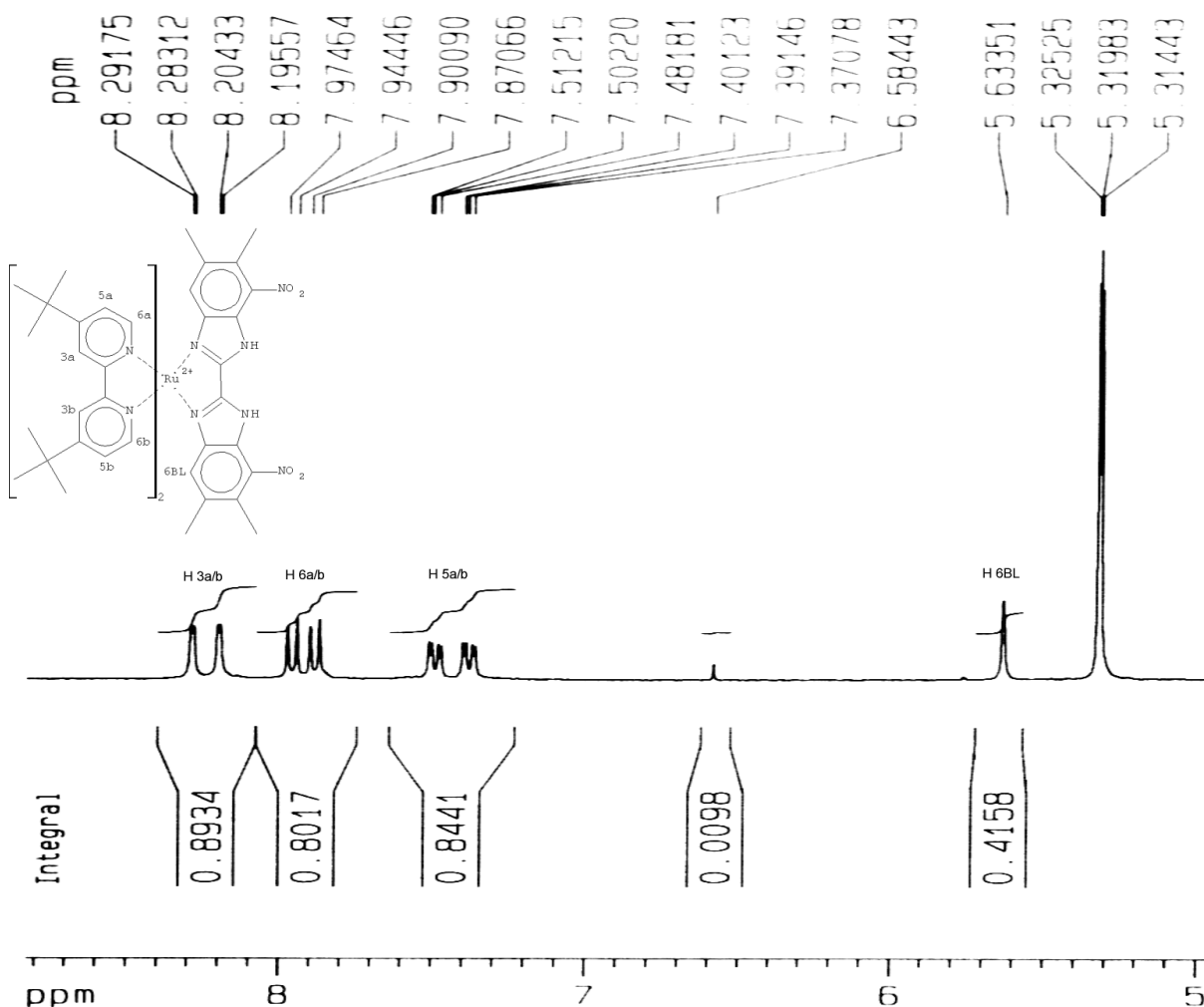


Abb. 3.7: Aromatischer Bereich des 1H -NMR-Spektrums von **2** in CD₂Cl₂

Besonderes Augenmerk ist dabei auf Proton H6BL zu legen. Es ist im Bibenzimidazolyl in 6-Position. In den Polypyridyl-Ru-bibenzimidazolyl-Komplexen ist dieses Proton bei der Analyse der Verbindungen per 1H -NMR-Spektroskopie sehr charakteristisch. H6BL ragte in den Anisotropiekegel der Bipyridyl-Liganden. Dadurch wird dieses Proton im 1H -NMR-Spektrum im Vergleich zum freien Liganden stark hochfeldverschoben. Das Auftreten eines einzelnen Signals für dieses Proton beweist, dass in der erhaltenen Verbindung **2** der Bibenzimidazolyl-Ligand nur in Form eines Isomeren am Rutheniumzentrum koordiniert ist.

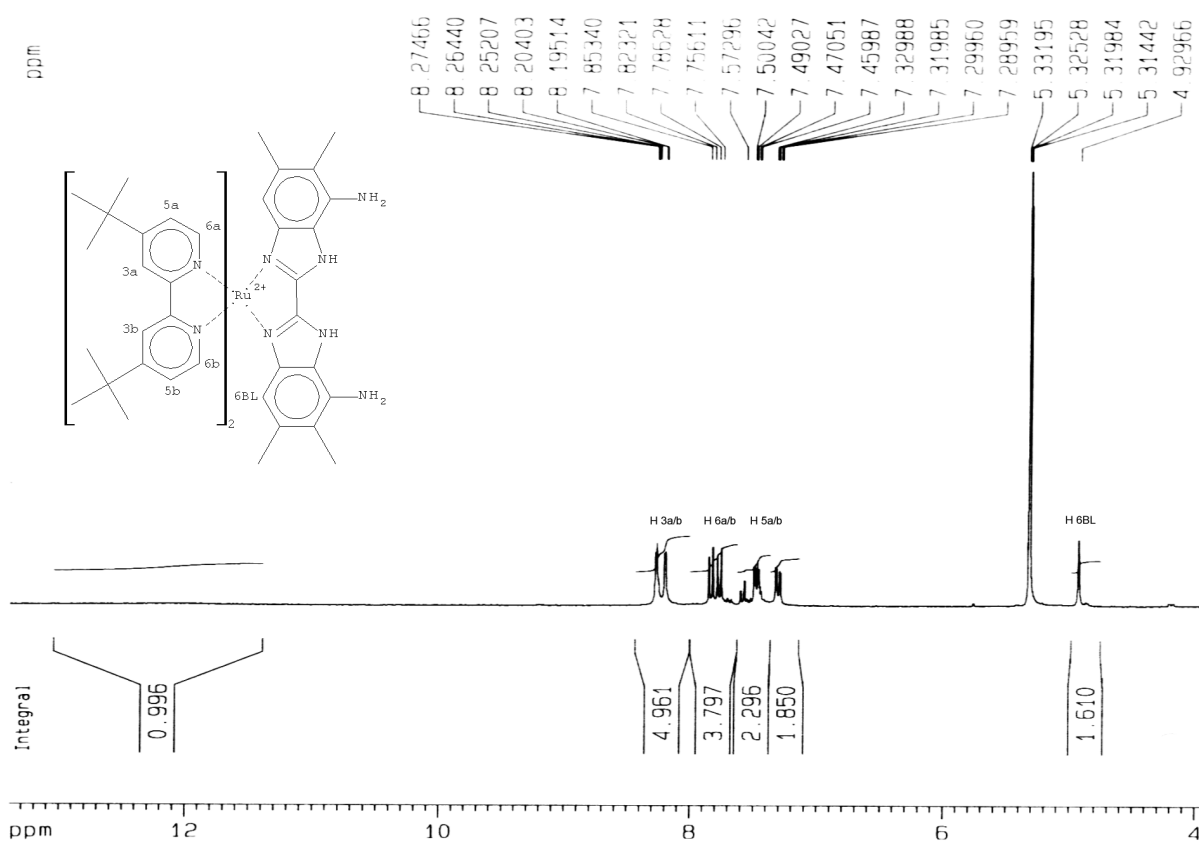


Abb. 3.8: Aromatischer Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **3** in CD_2Cl_2

Durch die Reduktion der Nitro-Gruppen in Verbindung **2** wird das Signal der Benzimidazolyl-Protonen (H6BL) um 0,7 ppm gegenüber dem Signal von **2** hochfeldverschoben. Das Auftreten eines einzelnen Signals für dieses Proton beweist wiederum, dass nur ein Isomeres erhalten wurde. Es handelt sich dabei um den Komplex mit zwei Amino-Gruppen, die cis-ständig sind, weil unter den Reaktionsbedingungen der Reduktion und wegen der hohen Inertheit der Ru-Komplexe eine Isomerisierung zur trans-Anordnung der Substituenten nicht möglich ist.

Die weiteren Signale im Bereich aromatischer Protonen können eindeutig den Protonen der Bipyridyl-Ringe zugeordnet werden. Gemeinsam mit dem erhaltenen Massenspektrum ist das ein eindeutiger Nachweis für die Synthese der gewünschten Verbindung mit der erhofften peripheren cis-Stellung der Amino-Gruppen.

Durch den beschriebenen Weg der Darstellung von Verbindung **3** konnte also selektiv die neue Funktionalität eingeführt werden, die in einer gegenüber dem unkoordinierten Bibenzimidazolyl-derivat benachteiligten Anordnung vorliegt. Andere Wege zur Darstellung von **3** erwiesen sich als nicht erfolgreich.

Zusammenfassend kann festgestellt werden:

Die cis-Stellung der Substituenten kann nur durch eine Koordination von Dinitrotetramethylbibenzimidazolyl an **1** erzwungen werden. Dabei ermöglichen der hohe sterische Anspruch der Nitro-Gruppen und die Passivität bei der Komplexbildung eine im freien Liganden thermodynamisch ungünstige Anordnung, die mit anderen Substituenten aufgrund von Konkurrenzreaktionen nicht zu verwirklichen ist. Der Bis(di-^{tert}-butyl-bipyridyl)-Ru-Komplexrumpf dient dabei quasi als Schutzgruppe zur Stabilisierung der im freien Zustand energetisch benachteiligten Anordnung. Nur aufgrund der hohen Stabilität des gebildeten Komplexes **2** ist die nachfolgende Reduktion mit SnCl₂ in Ethanol/Salzsäure möglich. Die Reduktionskraft des Zinn(II)chlorids ist aber nicht ausreichend, um das Metallzentrum Ru(II) zu reduzieren.

Mit der beschriebenen Reaktion ist erstmals eine Verbindung mit zusätzlichen peripheren Amino-Funktionalitäten am Brückenliganden zugänglich. Durch die 4,7'-Anordnung der Reste befinden sie sich in räumlicher Nähe zu einem eventuell koordinierenden zweiten Metallzentrum. Die Aminostickstoffe sind selbst Donoratome, so dass sie in katalytischen Reaktionen sowohl Metallzentren als auch Substrate durch Wechselwirkungen intermediär binden können. Dadurch sollte der Verlauf von Reaktionen gegenüber unsubstituierten Komplexen stark verändert werden.

Die Amino-Funktionalität ermöglicht außerdem vielseitige Folgereaktionen. Durch die vorgeprägte periphere Anordnung der Reste werden definierte Strukturen erhalten. Die Amine können beispielsweise durch Kondensation mit Aldehyden in Imine überführt werden. Eine Reduktion mit LiAlH₄ oder NaBH₄ kann dann zu stabilen sekundären Aminen führen. Eine Reaktion mit bifunktionellen aromatischen Aldehyden sollte auch den Aufbau äußerst interessanter makrocyclischer Verbindungen ermöglichen. Mit Terephthalaldehyd könnte so ein System aus sp²-hybridisierten Atomen aufgebaut werden. Dadurch wäre eine Delokalisierung des π-System über den Makrocyclus hinweg möglich. Durch eine Reduktion der Imin-Gruppen zu sekundären Aminen würde diese Delokalisierung wieder aufgehoben werden. Die diskutierten Makrocyclen besitzen an der Peripherie bereits photoaktive Rutheniumzentren. Deren Photoaktivierung könnte Reaktionen im Inneren anregen oder anzeigen.

Komplex **3** vereinigt damit gleichzeitig 2 Vorteile: Stabilisierung einer benachteiligten cis-Stellung der Amino-Gruppen am Bibenzimidazolyl und ein photoaktives Zentrum an der Peripherie.

3.4. Kondensation mit Pyridin-2-carbaldehyd (4)

Um die Reaktionsfähigkeit von **3** zu untersuchen, wurde mit Pyridin-2-carbaldehyd eine entsprechenden Diiminverbindung dargestellt. Die sehr milde Reaktion sollte in ähnlicher Art und Weise, wie im freien Liganden im Kapitel 2.3.5. beschrieben, verlaufen.

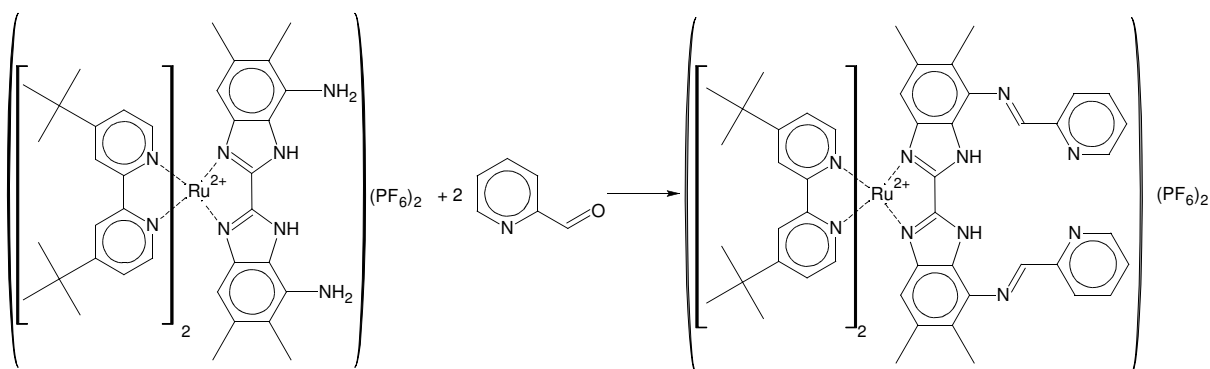


Abb. 3.8: Darstellung der Di(pyridylimin)-substituierten Verbindungen

Gemäß dem in Abbildung 3.8 dargestellten Schema wurde Verbindung **3** mit einem Überschuss Pyridin-2-carbaldehyd bei Raumtemperatur in THF für 12 h gerührt.

Die Substanz kann eindeutig via NMR- und Massenspektroskopie nachgewiesen werden. Indikativ ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Auftreten eines Azomethin-Signals bei 8,800 ppm.

Die gebildeten Imin-Bindungen sind jedoch gegenüber hydrolytischer Spaltung empfindlich, so dass das Verbindung **4** vor protischen Substanzen zu schützen ist. Starke Basen können ebenfalls die Imin-Brücken zerstören und unselektiv Folgeprodukte bilden.

Um stabilere Schiffbasen zu erhalten, wurden andere Aldehyde als Ausgangsstoffe verwendet.

3.5. Kondensation mit 4-^{tert}-Butyl-2-hydroxybenzaldehyd (5)

Das gegenüber Pyridin-2-carbaldehyd elektronenreichere 4-^{tert}-Butyl-2-hydroxybenzaldehyd sollte die Bildung von stabilen Imin-Bindungen gewährleisten. Die damit zu erhaltenen diiminsubstituierten Komplexe wären gegen einen Angriff protischer Substanzen weniger empfindlich. Durch Einführung der ^{tert}-Butyl-Gruppe, sollte die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln zusätzlich erhöht werden. Wegen der neuen Hydroxyl-Funktion in 2-Position am Aromaten des Restes, können neue Eigenschaften bezüglich Reaktionen mit Metallzentren oder Substraten erwartet werden. Verbindung **3** wurde gemäß dem in Abbildung 3.9 dargestellten Schema mit 4-^{tert}-Butylsalicylaldehyd umgesetzt.

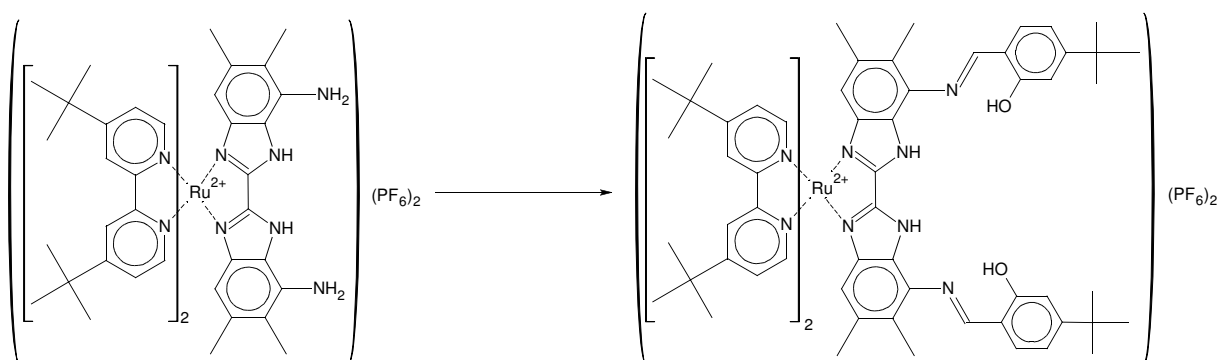


Abb. 3.9: Synthese von Verbindung **5**

Die Synthese des gewünschten Komplexes erfolgte auf die gleiche Art und Weise wie die Kondensation mit Pyridin-2-carbaldehyd. Das entstandene Produkt fiel während der Reaktion teilweise aus der THF-Lösung aus.

Über Massen- und ¹H-NMR-Spektroskopie konnte die Identität des erhaltenen Produktes ermittelt werden.

In dem in Abbildung 3.10 gezeigten NMR-Spektrum ist der aromatische Bereich dargestellt.

Charakteristisch in diesem Spektrum sind das Azomethin Signal (H CH) bei 8,72 ppm und das Benzimidazolyl-Proton (H 6BL) bei 5,34 ppm. In Methylenchlorid als NMR-Lösungsmittel ist das (H 6BL)-Signal mit dem Lösungsmittelsignal überlagert. Die weiteren aromatischen Signale können den Bipyridyl-Liganden und den Substituenten des Bibenzimidazolyls zugeordnet werden. Dadurch kann die Struktur des erhaltenen Komplexes eindeutig bestimmt werden.

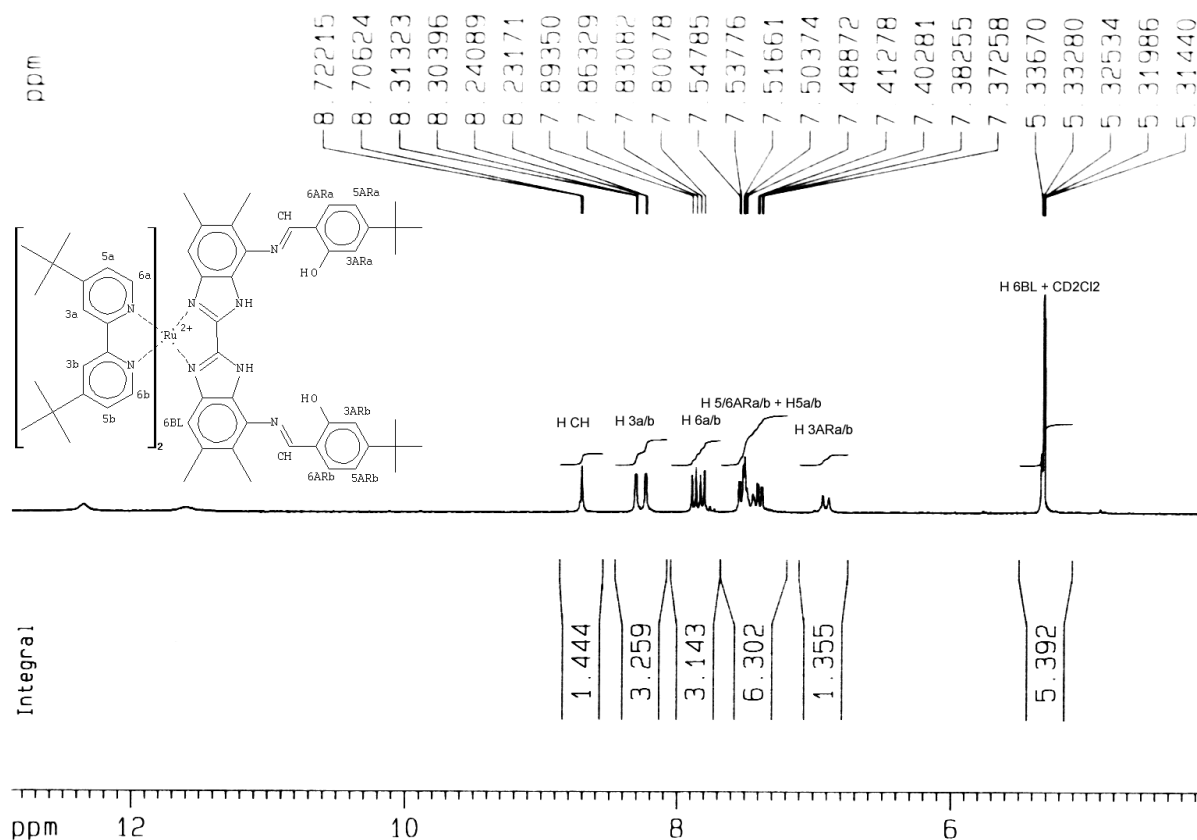


Abb. 3.10: ^1H NMR-Spektrum von **5** in CD_2Cl_2 aromatischer Bereich

Die Verschiebung des Protons H 6BL gibt Auskunft über die elektronischen Einflüsse der Substituenten auf den Liganden. Bei der elektronenziehenden Nitro-Gruppe ist das Signal gegenüber Methylenchlorid tieffeldverschoben, während bei der elektronenschiebenden Amino-Funktion eine Hochfeldverschiebung zu beobachten ist. Im Aldimin liegt die chemische Verschiebung zwischen diesen beiden Extremen. Daraus folgt, dass die Stärke des elektronischen Einflusses, die dieser Rest auf den Komplex ausübt, zwischen den anderen beiden Funktionalitäten liegen sollte.

Die erhaltene Verbindung **5** ist wesentlich stabiler als der pyridylimin-substituierte Komplex. So führen Wasser, Alkohol und starke Basen nicht mehr zu einer Zersetzung der Substanz. Durch die *tert*-Butyl-Reste am Substituenten ist der Komplex wesentlich besser in unpolaren Lösungsmitteln, wie Toluol, löslich als die Ausgangsverbindung **3**.

Die Darstellung von Verbindung **4** und **5** beweist, dass es leicht möglich ist, von dem Diamino-Komplex Derivate mit unterschiedlichen Eigenschaften zu erhalten. Durch

einfache Reaktionen können neue Funktionalitäten in die Verbindung eingeführt werden. Die Koordination des Diaminobibenzimidazolyls am Rutheniumzentrum gibt die Anordnung der Reste in einer 4,7'-Stellung vor. Durch die Umsetzungen wird diese Anordnung beibehalten.

Mit der Darstellung der beschriebenen vier Bis(di-4,4'-^{tert.}butyl-bipyridyl)-bibenzimidazolyl-Ruthenium(II)-Verbindungen konnte gezeigt werden, dass es mit vertretbarem synthetischen Aufwand möglich ist, weitere periphere funktionelle Gruppen in Polypyridyl-Ruthenium-bibenzimidazolyl-Komplexe einzuführen. Die erhaltenen Verbindungen können unterschiedliche Steuereigenschaften auf ein weiteres Metallzentrum aufweisen. So wurde mit dem Nitro-Substituenten eine Gruppe mit elektronenziehenden Eigenschaften ohne weiterer Koordinationsfähigkeit eingeführt.

Vollkommen gegensätzlich dazu verhalten sich die daraus darstellbaren Amino-Funktionalitäten, sie sind elektronenschiebend, reaktiv und koordinationsfähig.

Im elektronischen Verhalten dazwischen stehen die Imin-Funktionen. Mit diesen Substituenten können aber auch mehr als ein weiteres Metallzentrum koordiniert werden. Bei Koordination von Metallzentren an diesem Teil des Moleküls und nicht direkt am Bibenzimidazolylrumpf ist eine Drehung des gebundenen Metallzentrums aus der Bibenzimidazolylebene heraus zu erwarten. Damit wird die Konjugation des π -Systems über die Reste hinweg aufgehoben. Das führt unter Umständen zu einer verlangsamten Kommunikation der Metallzentren miteinander. Bei Anregung des Rutheniums könnte dadurch eine schnelle Rückübertragung von Ladung vom Zweitmetall auf das angeregte Zentrum verhindert werden, so dass langsamere Prozesse der Übertragung angeregter Elektronen ablaufen könnten.

4. Spektrale Eigenschaften und Reaktionen der Ruthenium-Komplexe

Durch die Untersuchung der spektralen Eigenschaften der im vorherigen Kapitel beschriebenen Ruthenium-Komplexe mit peripheren funktionellen Gruppen sollten Aussagen über die Anregbarkeit der Komplexe, deren Verhalten nach Anregung sowie über die Reaktivität mit Zweitmetallen und Kohlendioxid getroffen werden.

Die Messung der Absorptions- und Emissionsspektren erfolgt mit sehr kleinen Substanzmengen in geringer Konzentration. Der Erfolg der Reaktion der Komplexe wird durch eine veränderte Lage und Intensität des Maximums angezeigt. Spuren von Verunreinigungen oder von Wasser können daher leicht die erhaltenen Messwerte verfälschen. Deshalb ist es notwendig darauf zu achten, dass die Substanzen in möglichst hoher Reinheit und sorgsam von Wasserspuren befreit vorliegen.

Der erste Schritt der Darstellung der von Heterobimetallkomplexen ist die Deprotonierung der Ausgangskomplexe. Durch zweifache Deprotonierung der Komplexe werden neutrale Moleküle erhalten. Der Bibenzimidazol-Ligand besitzt auf beiden Seiten der Brücke Imin-Stickstoffatome, die mit den weiteren Metallkomplexprecursoren reagieren.

Die Deprotonierung kann auf verschiedenen Wegen geschehen:

1. Umsetzung der Komplexe mit einem Überschuss wässriger Natronlauge im Zweiphasensystem Wasser/Methylenchlorid mit nachfolgender Phasentrennung. Das Produkt befindet sich vollständig in der organischen Phase. Es müssen jedoch anschließend vorhandene Spuren von Wasser sorgfältig entfernt werden.
2. Deprotonierung in Methylenchlorid mit einem Überschuss Triethylamin. Nach Einengung zur Trockne muss noch weiter sorgfältig in Hochvakuum zur Beseitigung von Triethylamin- und Wasserspuren getrocknet werden. Der neutrale Komplex kann durch Extraktion mit Methylenchlorid vom entstandenen Triethylammoniumsalz entfernt werden.

3. Umsetzung mit metallorganischen Basen im stöchiometrischen Verhältnis. Ein Überschuss an Base führt jedoch zu ungewollten Nebenreaktionen. Die Verwendung von Alkylolithium bzw. Alkylmagnesium-Verbindungen kommt daher nur bei sorgfältig von Wasserspuren befreiten Ausgangsmaterialien hoher Reinheit in Betracht.
4. Im Gegensatz dazu kann bei Verwendung von Lithium- bzw. Magnesiumhexamethylidisilazan ein Überschuss eingesetzt werden, da diese Verbindungen bei Raumtemperatur lediglich mit den N-H-Protonen des Bibenzimidazolyls reagieren, den Komplex jedoch nicht weiter angreifen. Die Hydrolyseempfindlichkeit der Basen als auch des entstandenen Bis(trimethylsilyl)amins dient gleichzeitig zur Entfernung von Wasserspuren aus der Reaktionsmischung.

Da bei den Untersuchungen der CO₂-Reaktionen schon geringe Spuren von Wasser den Nachweis verfälschen, wird die vierte beschriebene Methode, die Deprotonierung der Komplexe mit LiHMDS bzw. MgHMDS, als die sinnvollste erachtet.

4.1. Spektrales Verhalten und Reaktionen von Komplex 2

4.1.1. Photoeigenschaften von Verbindung 2

Aus den Untersuchungen der protonierten Ausgangsverbindungen werden wichtige Ergebnisse erhalten, die eine Vergleichsbasis für die bimetallischen Komplexe bilden. In Verbindung **2** wurde Hexafluorophosphat als Anion eingesetzt. Durch die Verwendung dieses Anions ist die Verbindung deutlich besser löslich als mit dem bei der Synthese erhaltenen Chlorid.

Aus den Anregungsspektren werden Hinweise auf die Elektronenübergänge im Komplex erhalten. In Abbildung 4.1 ist das UV-vis-Spektrum von **2** im Bereich von 300-750 nm dargestellt.

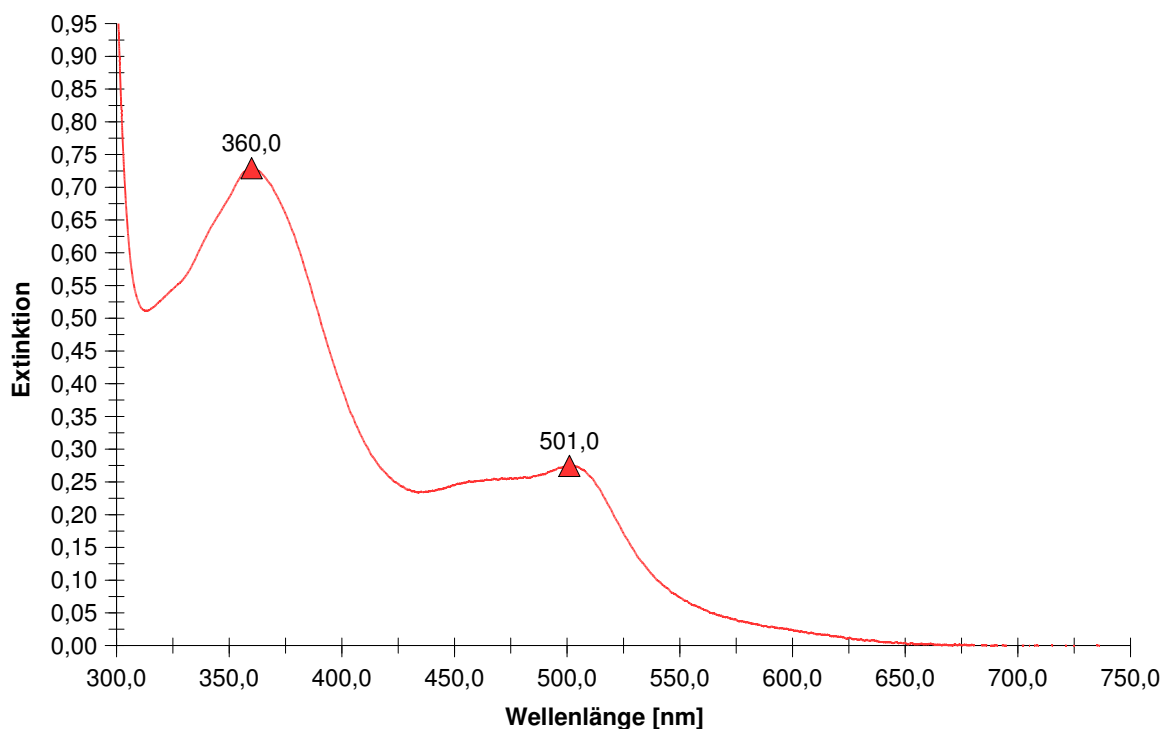


Abb. 4.1: UV-vis-Spektrum von **2** in THF

Das Absorptionsmaximum bei 501 nm entspricht einem MLCT-Übergang. Für diese Verbindung wurde bei dieser Wellenlänge ein molarer Extinktionskoeffizient $\epsilon = 12670 \frac{l}{mol \cdot cm}$ bestimmt.

Polypyridylruthenium-Komplexe zeichnen sich nach Bestrahlung mit Licht in der Wellenlänge des MLCT-Übergangs durch eine Stabilisierung des angeregten Zustandes aus. Das wird durch eine bathochrom zur Anregung verschobenen Emission sichtbar.

Überraschenderweise konnte bei Verbindung **2** bei Raumtemperatur in den üblichen organischen Lösungsmitteln keine Lumineszenz beobachtet werden.

Eine mögliche Erklärung dafür könnte folgendes sein:

1. Untersuchungen zur Desaktivierung angeregter Zustände in Polypyridylbibenzimidazolyl-ruthenium-komplexen gehen von einer Dissoziation acider Protonen mit damit einhergehender Ladungsrekombination aus^[64]. Die in Verbindung **2** vorhandenen Nitro-Gruppen könnten aufgrund ihres elektronenziehenden Charakters die Bibenzimidazol-N-H-Bindung acider machen. Dadurch könnte das

Proton leichter dissoziieren, was zu einer schnellen Desaktivierung des angeregten Zustandes führen sollte. Wenn das der Fall wäre, so müsste das Dissoziationsgleichgewicht jedoch durch Zugabe starker Säuren auf die Seite der protonierten Form verschoben werden, und eine Emission sollte dann messbar sein. Das war jedoch nicht der Fall, so dass diese Erklärung nicht zutrifft.

2. Eine weitere Ursache für das Fehlen der Emission in Komplex **2** bei Raumtemperatur kann auf die Nitrosubstituenten zurückgeführt werden. Von nitrosubstituierten Verbindungen ist bekannt^[65], dass die angeregten Elektronen sich nicht in einem angeregten Triplett-MLCT-Zustand auf den Liganden stabilisieren, sondern dass sich ein Übergang auf die nitrosubstituierte Verbindung anschließt, deren Triplettzustände energetisch niedriger und weniger stabil sind. Dadurch ist der angeregte Zustand nicht so langlebig und es finden strahlungslose Abbauprozesse statt. In den untersuchten Systemen sind die nitrosubstituierten Verbindungen jedoch immer entweder durch kovalente Bindungen mit dem Liganden verbunden oder wechselwirken durch Intercalation mit dem angeregten Komplex. Eine Nitrosubstitution der Liganden des Polypyridylrutheniumkomplexes ist bisher aber noch nicht beschrieben worden.
3. Das Ergebnis der Röntgenkristallstrukturanalyse zeigt im Festkörper eine Fehlordnung im Bereich der Nitro-Gruppen. Sie wird durch eine intensive Rotation der Nitro-Gruppen um die C-N-Bindung hervorgerufen. Diese Rotation könnte eine weitere Möglichkeit der Desaktivierung des angeregten Zustandes sein. Sie könnte durch Bindung sterisch anspruchsvoller Anionen über Wasserstoffbrücken auch bei Raumtemperatur eingeschränkt werden. Dadurch müsste dann eine Emission messbar werden.
Versuche, sterisch anspruchsvolle Anionen, wie 2,5-Dimethyl-benzoat, bzw. 2,5-Bis(trifluormethyl)-benzoat zu binden, führten jedoch nicht zu einem Anschalten der Emission. Entweder wird dabei kein stabiles Anionen-Kationen-Paar über die Wasserstoffbrücken ausgebildet, oder diese Anionen schränken den Raum, der für die Rotation der Nitro-Gruppen nötig ist, nicht genügend ein.

Da ein Abkühlen der Lösung eine Desaktivierung des angeregten Zustandes erschweren sollte und dann sowohl die Rotation der Nitro-Gruppen als auch ein Übergang von angeregten Elektronen von einem Bipyridyl-Liganden auf den Bibenzimidazolyl-Liganden eingefroren würde, sollte dadurch eine Stabilisierung des angeregten Zustandes erfolgen und eine Emission messbar werden.

Dazu wurde der Komplex bei 77 K in einem Glas aus Ethanol/Methanol vermessen. Unter diesen Bedingungen wurde tatsächlich eine sehr intensive Emission beobachtet. Das Maximum der Emission liegt bei 630 nm. Die Halbwertszeit der Emission bei dieser Wellenlänge beträgt 2,1 μ s.

Zum Vergleich wurde dazu der hervorragend emittierende Tris(di-4,4'-^{tert.}butyl-2,2'-bipyridyl)-Ru-Komplex unter den gleichen Bedingungen vermessen. Diese Verbindung weist eine doppelte Bande mit den Wellenlängen der Maxima von 570 nm und 610 nm auf. Für die Halbwertszeit der Emission wurden 5,6 μ s ermittelt. Die Intensität der Emissionen von beiden Komplexen liegt etwa im gleichen Bereich.

Die gemessene Emission bei **2** zeigt, dass die Desaktivierungsmöglichkeiten des angeregten Zustandes eingefroren werden konnten. Die Intensität und Lebensdauer der Emission liegen dabei im Bereich eines damit verglichenen Tris(di-4,4'-^{tert.}butyl-2,2'-bipyridyl)-Ru-Komplexes. Das zeigt, dass Verbindung **2** potentiell eine interessante photoaktivierbare Substanz ist.

4.1.3. Bimetallische Komplexe von **2** mit Magnesiumbromid (**6**)

Ein eindeutiger Nachweis für eine erfolgreiche Reaktion ist mit NMR- und Massenspektroskopie nicht möglich. Die erhaltenen Spektren unterscheiden sich vom protonierten Ausgangskomplex nicht. Aussagen über eine Reaktion konnten jedoch mittels UV-vis-Spektroskopie gewonnen werden.

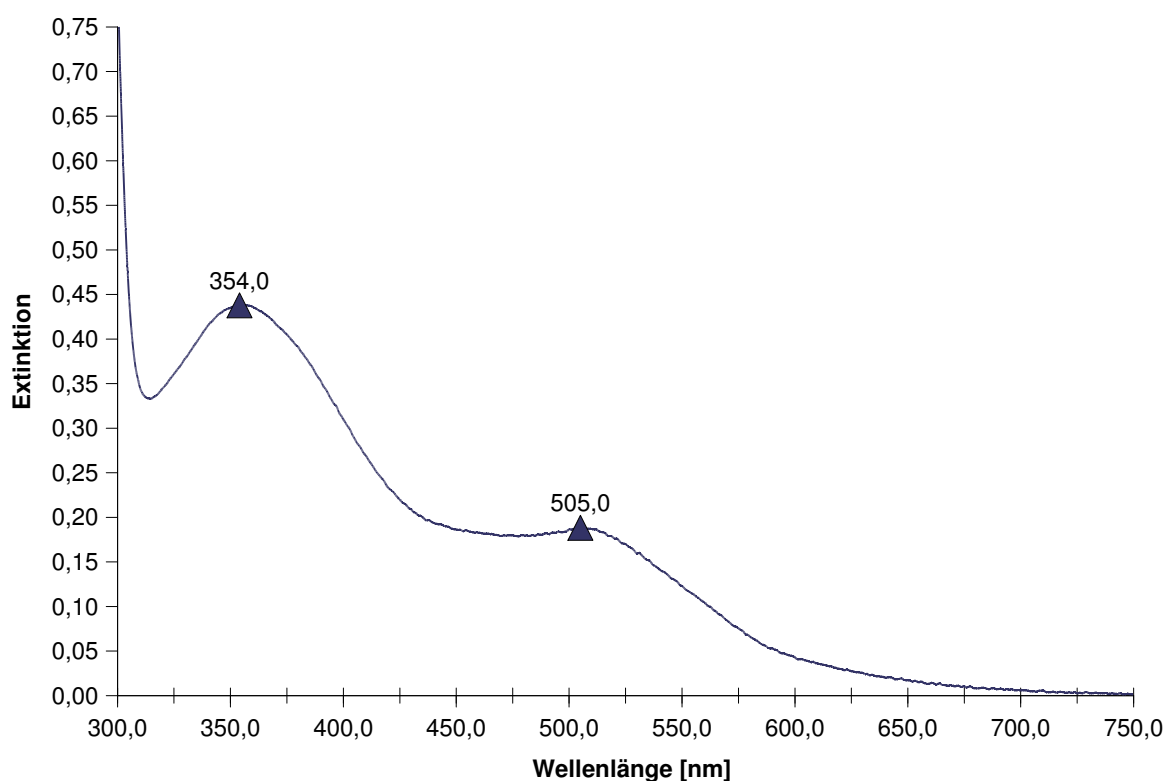


Abb. 4.3: UV-vis-Spektrum von **6** in THF

Anhand des in Abbildung 4.3 gezeigten Spektrums konnte eine Reaktion des deprotonierten Komplexes verfolgt werden. Der MLCT-Übergang der Verbindung **2** verschiebt sich bei Deprotonierung mit $\text{Mg}(\text{HMDS})_2$ bathochrom auf 545 nm. Wird Magnesiumbromid-Lösung dazugegeben, ist eine hypsochrome Verschiebung des Maximums auf 505 nm sichtbar. Das UV-vis-Spektrum vom magnesiumbromidhaltigen-Komplex **6** unterscheidet sich jedoch nicht signifikant vom protonierten Ausgangsruthenium-Komplex **2** (Abb. 4.1). Diese Verschiebung kann auch durch eine eventuelle Protonierung des Komplexes infolge der Anwesenheit von Wasserspuren und damit verbundener Bildung der N-H-Gruppen am Bibenzimidazolyl hervorgerufen

werden. Somit ist ein eindeutiger Nachweis über die Koordination von Mg^{2+} nicht möglich.

Die Untersuchung der Emissionseigenschaften der Verbindungen führte allerdings zu einem eindeutigen Beweis für die erfolgreiche Koordination von Magnesium-Ionen: Verbindung **2** emittiert bei Raumtemperatur auch nach Zugabe von Säure nicht. Nach Deprotonierung und anschließender Komplexbildung mit Magnesiumbromid konnte aber eine, wenn auch vergleichsweise schwache, Emission beobachtet werden.

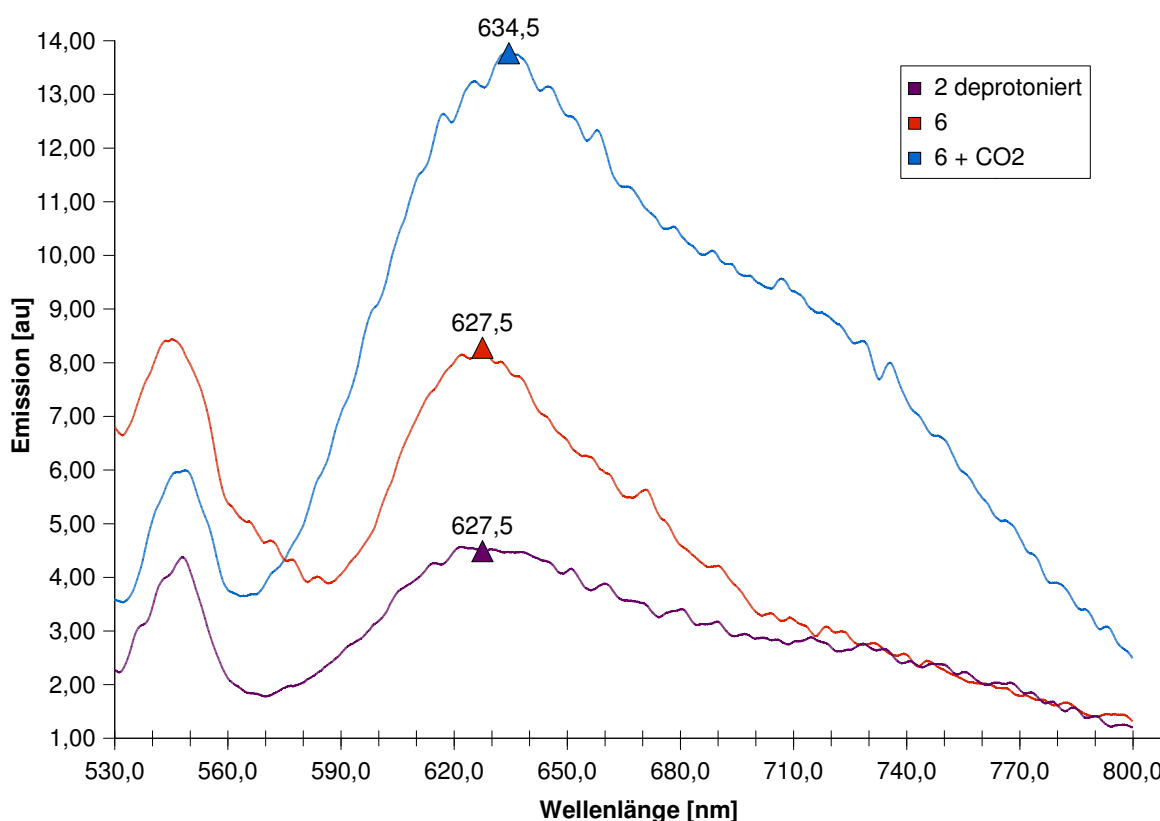


Abb. 4.4: Raumtemperaturemissionsspektren in THF von mit $Mg(HMDS)_2$ deprotoniertem **2**, von **6**, sowie nach Reaktion von **6** mit CO_2

Abbildung 4.4 zeigt die Emissionsspektren, aufgenommen bei Raumtemperatur, nach der *in situ* Reaktion in der Messzelle. Nach Deprotonierung von **2** mit einem Überschuss $Mg(HMDS)_2$ wurde zur Lösung wasserfreies Magnesiumbromid-THF-Addukt gegeben und anschließend Kohlendioxid eingeleitet.

Mit $Mg(HMDS)_2$ versetzte Lösung von **2** zeigt keine relevante Emission. Das sehr schwache Maximum bei 627,5 nm (4 au) ist auf Verunreinigungen der Probe mit

Tris(di-^{tert.}butyl-bipyridyl)ruthenium(II) (etwa 0,1 %) und Streueffekte zurückzuführen. Im Rahmen der Messgenauigkeit des Gerätes sind auch Werte unterhalb 5 au nicht eindeutig als eine Emission der Probe anzusehen.

Durch die Reaktion zusätzlicher Magnesiumionen mit dem deprotonierten Komplex wird die Emission aber angeschaltet. Dabei tritt ein Maximum bei 627 nm (8 au) auf. Das ist ein eindeutiger Nachweis dafür, dass die Verbindung in dem in Abbildung 4.3 gezeigten Absorptionsspektrum ein bimetallischer Komplex mit Magnesiumionen ist. Eine Protonierung von **6** kann ausgeschlossen werden, denn zum einen wurde in einer Lösung mit überschüssigem hydrolyseempfindlichen $\text{Mg}(\text{HMDS})_2$ gearbeitet, zum anderen sollte eine Protonierung nur zu der nichtemittierenden Verbindung **2** führen.

Nach Einleiten von Kohlendioxid wird die Emission verstärkt. Das Maximum liegt bei 635 nm (14 au). Diese Emissionsverstärkung ist der einzige einfache Nachweis über eine Reaktion von Kohlendioxid mit **6**. Das Absorptionsspektrum der CO_2 -haltigen Lösung ist mit dem Absorptionsspektrum von **6** vollkommen identisch. Die Verstärkung der Emission bei Zugabe von Kohlendioxid zum magnesiumbromidhaltigen Komplex wird bei den unsubstituierten Bibenzimidazolyl-rutheniumverbindung ebenfalls beobachtet. Jedoch emittiert dort auch die protonierte Form, so dass die Emission bei diesen Verbindungen auch durch eine ungewollte Protonierung hervorgerufen werden kann.

Da protonierter Komplex **2** in THF nicht emittierte und die CO_2 -haltige Verbindung eine stärkere Emission als der CO_2 -freie Komplex **6** aufweist, ist das ein eindeutiger Nachweis für eine Reaktion des Kohlendioxids. Eine eventuelle Reaktion mit Spuren von Wasser unter Bildung von Kohlensäure und damit verbundener Protonierung des Ruthenium-Komplexes konnte als Quelle deshalb ausgeschlossen werden.

Um die Empfindlichkeit des Nachweises von Kohlendioxid auszutesten, wurde in einer separaten Reaktion Verbindung **6**, gelöst in THF, dargestellt. In die überstehende Argonatmosphäre des Reaktionsgefäßes wurde eine kleine Menge an CO_2 gegeben. Durch Vergleich der Emissionsspektren der Lösung von **6** und des Reaktionsproduktes wurde die minimale Menge an eindeutig nachweisbarem Kohlendioxid ermittelt. Der Gehalt an eingesetztem Ru-Komplex wurde via UV-vis-Spektroskopie unter der Annahme von $\epsilon(6) = \epsilon(2)$ bestimmt.

Da bei Messungen der UV-vis-Spektren der Reaktionsprodukte bei der in situ-Reaktion für alle Verbindungen etwa die gleiche Extinktion im MLCT-Übergang gemessen wurde, kann diese Annahme eingesetzt werden.

Mit 5 ml einer 10^{-5} molaren Lösung von **6**, das entspricht einer Stoffmenge von $0,05 \mu\text{mol}$ von **6**, konnte in einem Gefäß mit 90 ml Volumen, in das $100 \mu\text{l}$ ($4,5 \mu\text{mol}$) CO_2 gegeben wurde, die Reaktion des Kohlendioxids anhand des Anstieges der Emissionsintensität eindeutig nachgewiesen werden. Eine geringere Menge an eingesetztem Kohlendioxid ergab noch keinen zweifelsfreien Nachweis.

Das CO_2 war in etwa 90fachen Überschuss vorhanden. Unter der Annahme, dass erst bei dieser Konzentration des Kohlendioxids das Gleichgewicht der Reaktion vollständig auf der Seite der Produkte liegt und der Ausgangsstoff Verbindung **6** sich vollständig umgesetzt hat, kann man eine Gleichgewichtskonstante für die Reaktion ermitteln.

$$K = \frac{c_{\text{Produkt}}}{c_6 \cdot c_{\text{CO}_2}} ; \quad c_{\text{Produkt}} = c_{6_o} ; \quad c_{\text{CO}_2} = c_{\text{CO}_{2o}} - c_{6_o} ; \quad c_6 = 1 \text{ (Aktivität = 1)}$$
$$\rightarrow K = \frac{c_{6_o}}{c_{\text{CO}_{2o}} - c_{6_o}} ; \quad c_{6_o} = 0,05 \mu\text{mol} ; \quad c_{\text{CO}_{2o}} = 4,5 \mu\text{mol}$$

Gleichung 4.1

Mit der Gleichung 4.1 wird für die Reaktion eine Gleichgewichtskonstante von $\text{pK} \approx 1,95$ ermittelt.

4.1.4. Umsetzung von Komplex 2 mit Mangan(II) (7)

Die Darstellung der Verbindung **7** erfolgte durch Erhitzen von deprotoniertem Komplex **2** mit Bis(acetylacetonato)-mangan(II) in THF. Das Produkt konnte mittels Massenspektroskopie und UV-vis- und Emissionsmessungen charakterisiert werden.

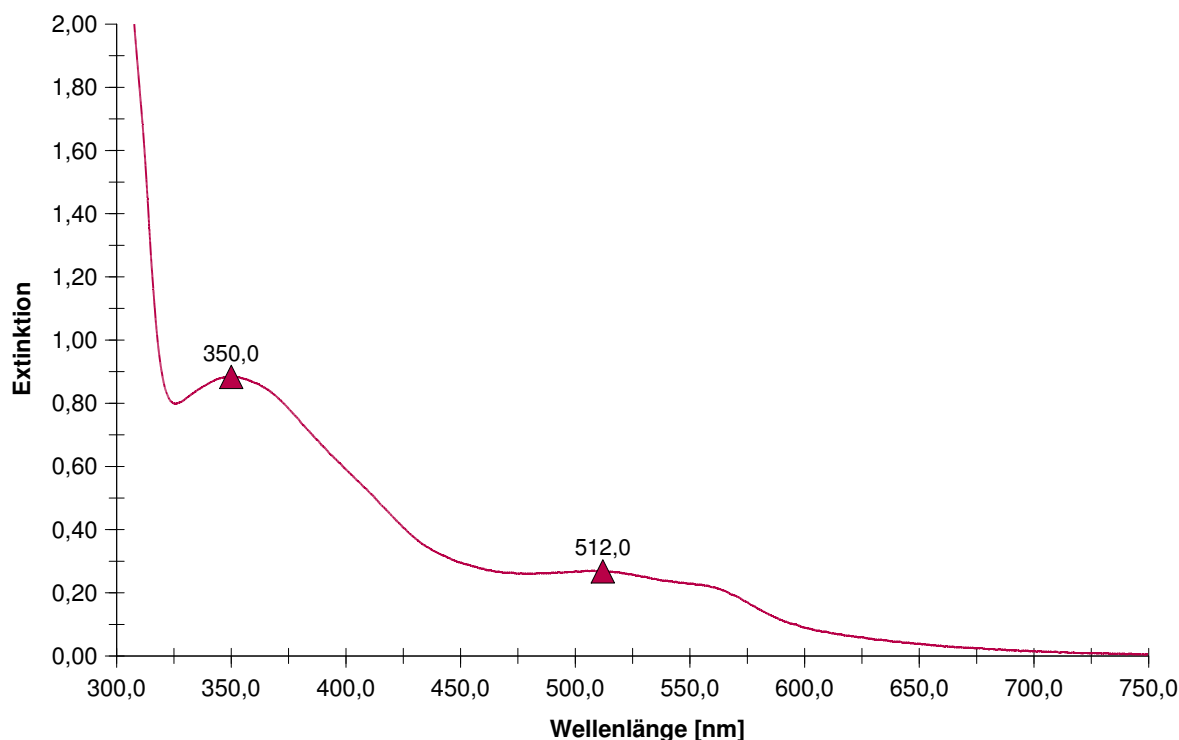


Abb. 4.5: UV-vis-Spektrum von **7**

Abbildung 4.5 zeigt einen MLCT-Übergang des UV-vis-Spektrums bei 512 nm. Die hypsochrome Verschiebung des Maximums von 545 nm, das beim deprotonierten Komplex **2** gemessen wird, auf 512 nm beweist eindeutig die erfolgreiche Reaktion von $\text{Mn}(\text{acac})_2$ mit **2** nach der Deprotonierung.

Das aufgenommene ESI-Massenspektrum lässt auf eine Komplexzusammensetzung schließen, die aus deprotoniertem **2** und einem $\text{Mn}(\text{acac})_2$ besteht.

Die in ^[53] gefundene Emission und CO_2 -Reaktion des manganhaltigen unsubstituierten Bibenzimidazolyl-Ruthenium-komplexes soll mit Verbindung **7** verglichen werden. In Abbildung 4.6 ist dazu das Emissionsspektrum des Komplexes **7** wiedergegeben.

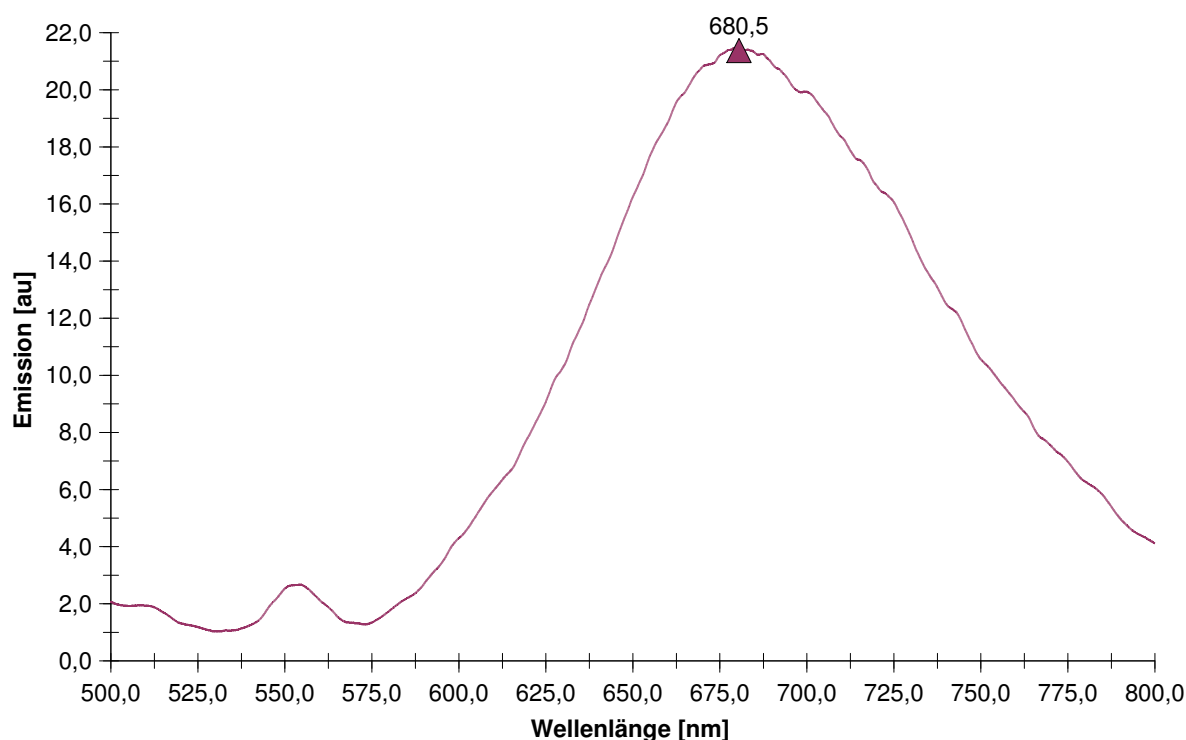


Abb. 4.6: Emissionsspektrum von **7** in THF

Der erhaltene bimetallische Komplex zeigt bei Raumtemperatur eine Emission mit einem Maximum bei 680 nm. Diese Emission ist neben den UV-vis- und Massenspektren ein weiterer Beleg für eine erfolgreiche Komplexbildung. Wie die Messung der Lumineszenz belegt, verhindert der Komplexrumpf $\text{Mn}(\text{acac})_2$ wirkungsvoll die Desaktivierung des angeregten Zustandes.

In am Bibenzimidazolyl unsubstituierten Polypyridyl-Ruthenium-Mangan-Komplexen wurde eine Emission bei 670 nm beobachtet. Die Intensität des Maximum ist dort gegenüber dem protonierten Ausgangskomplex vermindert^[53]. Verbindung **7** unterscheidet sich also stark von dem unsubstituierten Komplex. Das Anschalten der Emission bei Umsetzung von **2** zu **7** stellt also eine selektive und empfindliche Metallsensorfunktion dar.

Im Gegensatz zu den in ^[53] beschriebenen Komplexen kann aber bei Raumtemperatur eine Reaktion von **7** mit Kohlendioxid nicht beobachtet werden.

4.1.5. Komplexe mit Cu(I) (**8**)

Die Synthese von Komplex **8** erfolgte durch die Umsetzung von deprotoniertem Komplex **2** mit $\text{Cu}(\text{acn})_4\text{BF}_4$ in THF. Die Reaktionslösung musste dafür für 2 h zum Sieden erhitzt werden. Der Nachweis des entstandenen Produktes erfolgt sowohl durch Massenspektroskopie als auch durch das UV-vis-Spektrum. Im Massenspektrum wird nach Elektrospray-Ionisation mit THF ein Molekülpeak für eine Verbindung mit der Zusammensetzung (deprotoniertes **2** + CuBF_4)₂ gefunden. Im Absorptionsspektrum ist der MLCT-Übergang um 45 nm hypsochrom gegenüber dem deprotonierten Komplex **2** auf 501 nm verschoben. Das entspricht jedoch auch dem MLCT-Übergang des protonierten Komplexes **2**.

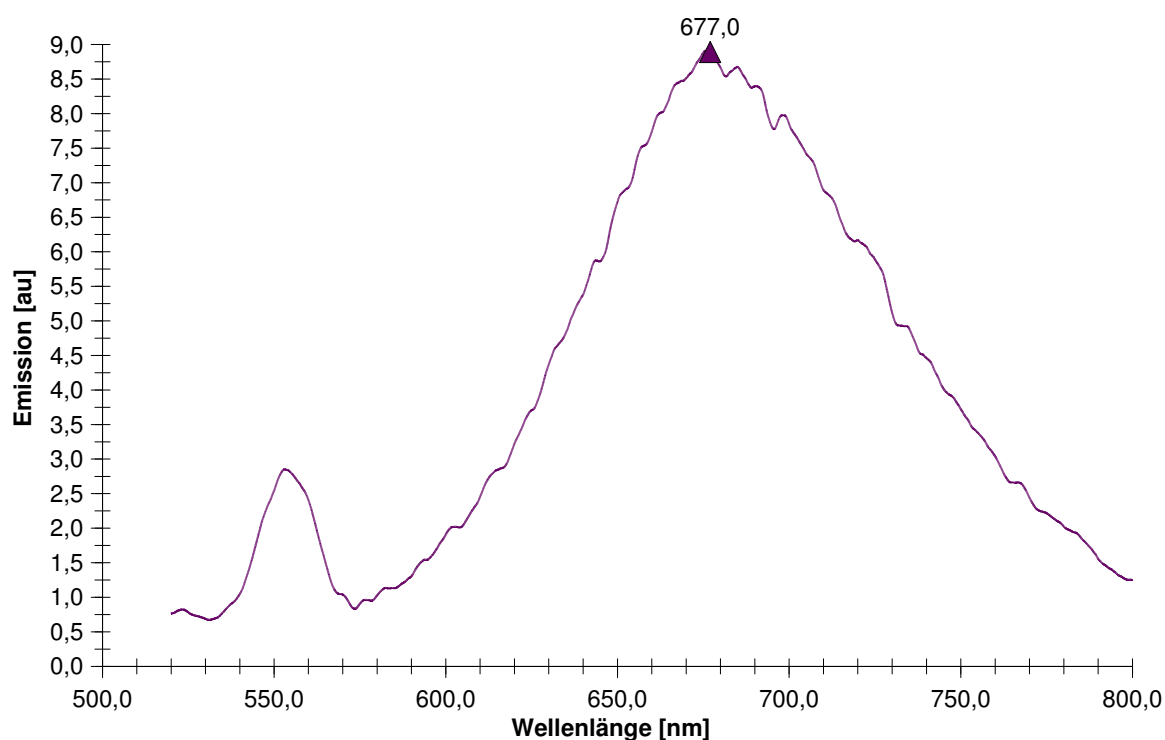


Abb. 4.7: Emissionsspektrum von **8** in THF

Das in Abbildung 4.7 dargestellte Emissionsspektrum zeigt eindeutig ein Anschalten der Emission bei Raumtemperatur mit einem Maximum bei 677 nm (9 au) durch Kupfer(I). Somit ist im Gegensatz zum Absorptionsspektrum das Emissionsspektrum ein deutlicher Beweis für eine erfolgreiche Umsetzung von Komplex **2** mit $\text{Cu}(\text{acn})_4\text{BF}_4$ nach einer Deprotonierung.

In weiteren Arbeiten in unserer Arbeitsgruppe wurde bei bimetallicchen kupfer(I)-haltigen Komplexen ebenfalls das Auftreten einer Emission beobachtet^[53]. Die Ergebnisse stehen damit im Einklang mit den bisherigen Untersuchungen.

4.1.6. Komplexe mit Rhodium(I) (9)

Zur Darstellung von Komplex **9** musste der deprotonierte Komplex **2** mit dem Precursor $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ in THF für 6 h erhitzt werden. Der Nachweis der gebildeten Verbindung kann wiederum via Massenspektroskopie und Photospektroskopie erfolgen. Das durch ESI-Ionisation erhaltene Massenspektrum zeigt einen Molpeak für einen dimeren Ru-Rh-Komplex. Im UV-vis-Spektrum zeigt ein Maximum bei 512 nm im MLCT-Übergang den Erfolg der Reaktion an.

Rhodium-Komplexe sind ebenfalls lumineszenzaktiv^[66]. Das Rhodium liegt in diesen Verbindungen aber als Rh(III) vor und wird meistens von polycyclischen heteroaromatischen Liganden koordiniert. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass in dieser Verbindung das Rh nicht für eine Emission verantwortlich sein wird, sondern das Ru-Komplexfragment.

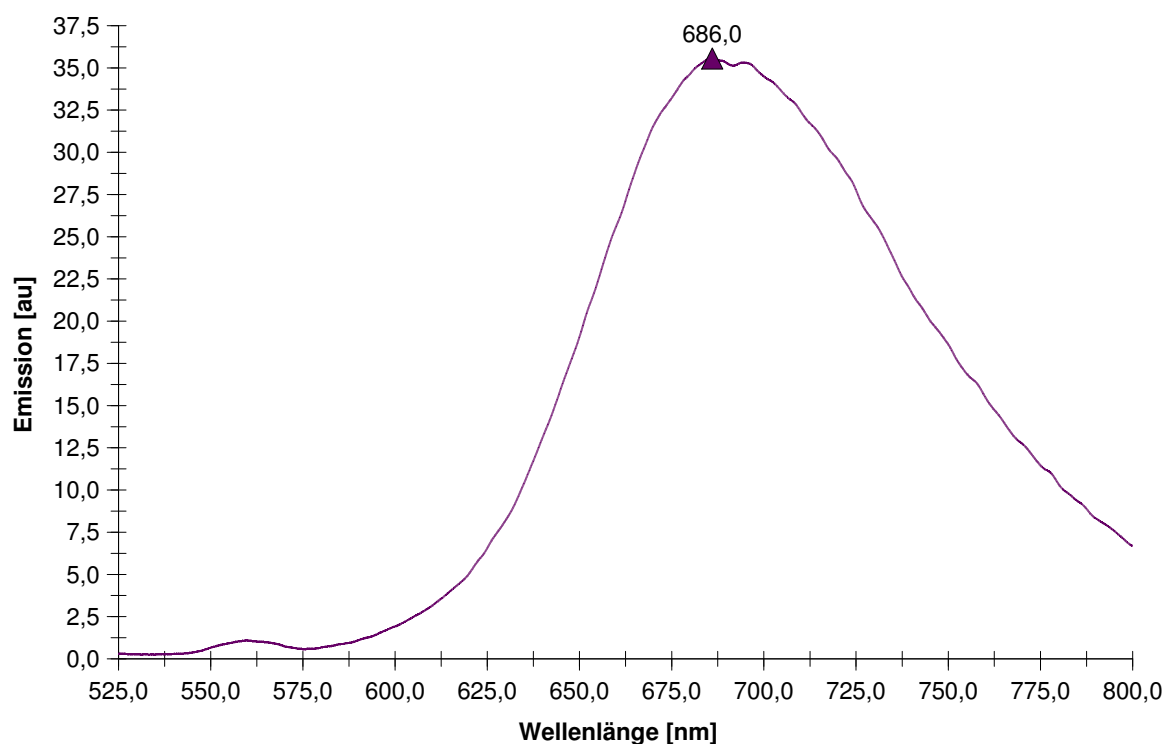


Abb. 4.8: Emissionsspektrum von **9** in THF

Wie Abbildung 4.8 zeigt, ist der gebildete dimere bimetallische Ru-Rh-Komplex ein relativ guter Emittent. Das Maximum der Emission ist mit 686 nm (35 au) stark bathochrom gegenüber dem Komplex **2** verschoben.

Da Rhodium ein interessantes Katalysatormetall ist, stehen mit dieser photoaktivierbaren Verbindung potentiell Möglichkeiten für eine lichtaktivierte katalytische Reaktion am Rhodiumzentrum zur Verfügung.

Die Ergebnisse der spektralen Untersuchungen lassen sich generell in folgenden Punkten zusammenfassen:

Die Untersuchungen der bimetallischen Komplexe von Verbindung **2** zeigen, dass bei Koordination von Zweitmetallen, die die Emission in bekannten Rutheniumkomplexen nicht auslöschen, ebenfalls eine Lumineszenz beobachtet werden kann. Die Desaktivierung des angeregten Zustandes im Ausgangskomplex **2** wird bei Komplexbildung mit den untersuchten Metallkomplexfragmenten also wirkungsvoll vermindert.

Die Intensität der Emissionsmaxima der gebildeten Komplexe nimmt mit steigendem sterischen Anspruch des Metallkomplexrumpfes in der Reihenfolge $\text{Mg(II)} < \text{Cu(I)} < \text{CO}_2\text{Mg(II)} < \text{Mn(II)(acac)}_2 < \text{(Rh(I)(cod)}$ zu. Diese Tatsache legt nahe, dass der sterische Anspruch der Komplexfragmente die Rotation der Nitro-Gruppen um die C-N-Bindung, die als mögliche Ursache für die fehlende Emission von **2** bei Raumtemperatur angenommen werden kann, einschränkt. Eine Fixierung der Nitro-Gruppen durch eine Koordination am Metall, die als Alternative gelten kann, ist hingegen äußerst unwahrscheinlich.

Die Ergebnisse der Tieftemperaturmessungen und der Emissionsmessungen der bimetallischen Komplexe stützen aber die These 3 (Kapitel 4.1.1.), die eine Rotation der Nitro-Gruppen als Ursache der schnellen Desaktivierung des angeregten Zustandes vorschlägt. Für genauere Aussagen sind jedoch noch weitere Untersuchungen, wie beispielsweise zeitaufgelöste Resonanzramanmessungen oder elektrochemische Messungen notwendig. Dadurch können die Lage des angeregten Zustandes lokalisiert und weitere Informationen über die nach der Anregung ablaufenden Prozesse erhalten werden.

4.2. Spektrale Eigenschaften und Reaktionen von Komplex 3

4.2.1. Photoeigenschaften von Komplex 3

Beim Übergang von der Verbindung **2** mit zwei Nitrosubstituenten am Bibenzimidazolylring zu Komplex **3**, der zwei Amino-Gruppen enthält, ist eine starke Veränderung der spektralen Eigenschaften und in den Komplexbildungseigenschaften zu erwarten. Im Einzelnen wurden dazu die Absorption und die Emission untersucht.

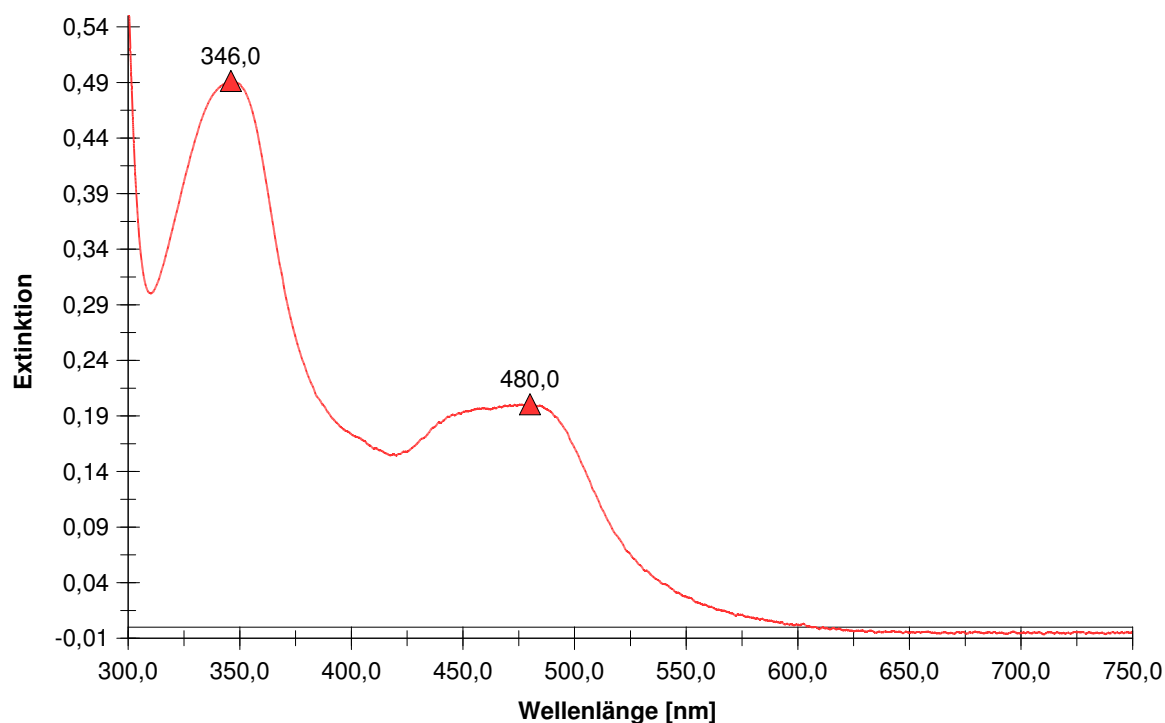


Abb. 4.9: UV-vis-Spektrum von **3** in THF

Abbildung 4.9 zeigt das UV-vis-Spektrum von Komplex **3** mit einem Absorptionsmaximum bei 480 nm, der einen MLCT-Übergang darstellt. Der molare Extinktionskoeffizient bei dieser Wellenlänge beträgt $\epsilon = 12870 \frac{l}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$. Dieser Übergang ist im Vergleich zum Komplex **2** um 20 nm hypsochrom verschoben.

Die Aminofunktionalität des Komplexes **3** kann auf den Komplex zwei gegensätzliche Wirkungen ausüben.

Zum einen üben Amin-Gruppen einen elektronenschiebenden Effekt auf den Bibenzimidazolylrumpf aus. Zum anderen sind primäre Amine mittelstarke Basen.

Aufgrund des elektronenschiebenden Effektes nimmt die Elektronendichte im Komplex zu, so dass die N-H-Bindung des Bibenzimidazolyl weniger stark polarisiert ist, und dadurch das Proton einen weniger aciden Charakter besitzt. Dadurch dissoziiert es schlechter, und die Anregung des Komplexes wird langsamer deaktiviert. Die Folge sollte sein, dass Komplex **3** bei Raumtemperatur eine gute Emission zeigt.

Die Eigenschaft der Amino-Gruppen, als Basen zu wirken, sollte diese befähigen, den Bibenzimidazolyl-Rumpf zu deprotonieren. Diese interne Deprotonierung könnte zu einer betainartigen Struktur des Komplexes führen, die in der Abbildung 4.10 schematisch dargestellt ist.

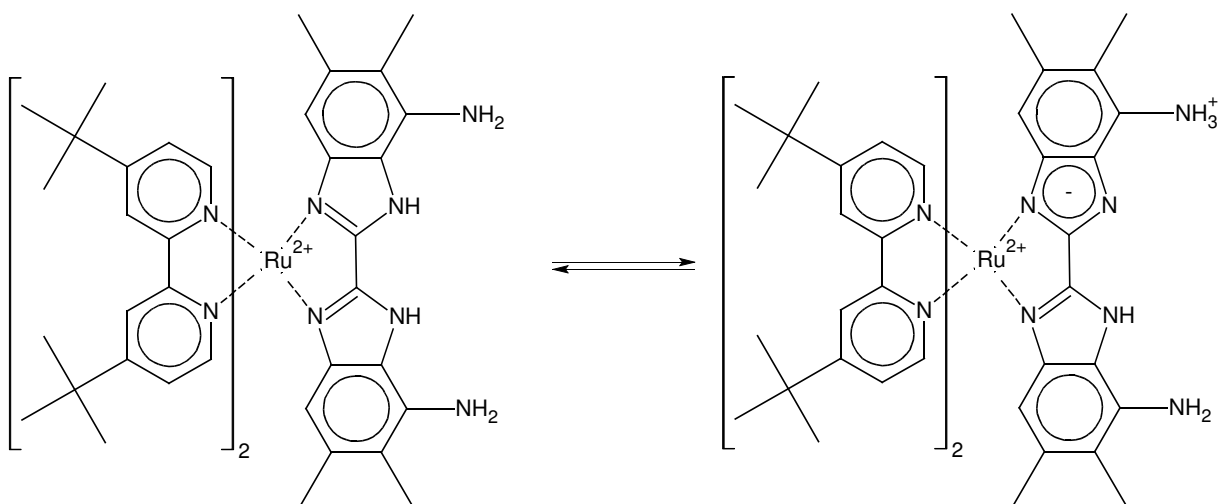


Abb. 4.10: Mögliche interne Tautomerie von Verbindung **3**, (Darstellung ohne Anionen)

Die große Anzahl an dissoziationsfähigen Protonen im Brückenliganden könnte insgesamt eine höhere Tendenz zur Dissoziation eines Protons im angeregten Zustand, entweder vom Bibenzimidazolylrumpf oder vom Substituenten, vermuten lassen.

Eine einfache oder mehrfache Deprotonierung hätte dann ein Ausschalten der Emission zur Folge.

Die Messung der Lumineszenz gibt deshalb wichtige Hinweise zur Struktur von Verbindung **3** in Lösung. Abbildung 4.11 zeigt das Emissionsspektrum von **3** in THF.

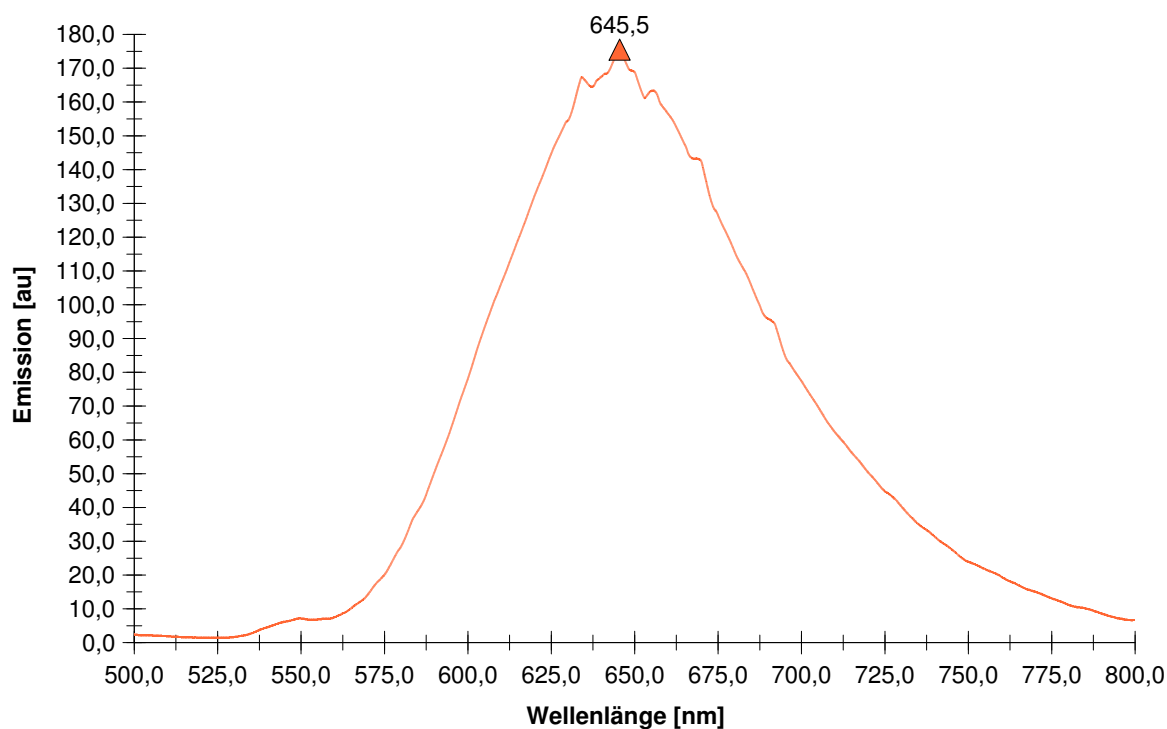


Abb. 4.11: Emissionsspektrum von Komplex **3** in THF

Es kann eine sehr intensive Emission mit einem Maximum bei 645 nm beobachtet werden. Daraus ist zu schließen, dass die Basenstärke der Amino-Gruppen im Komplex nicht ausreicht, um die postulierte interne Deprotonierung mit betainartiger Struktur zu ermöglichen.

Der elektronenschiebende Effekt mit der damit verbundenen Verringerung der Acidität der Bibenzimidazolyl-N-H scheint also zu überwiegen, und die Stabilität der Bindung der Protonen an den Komplex könnte durch Ausbildung interner Wasserstoffbrücken sogar noch erhöht werden.

4.2.2. Untersuchungen von bimetallicen Komplexen von Verbindung **3**

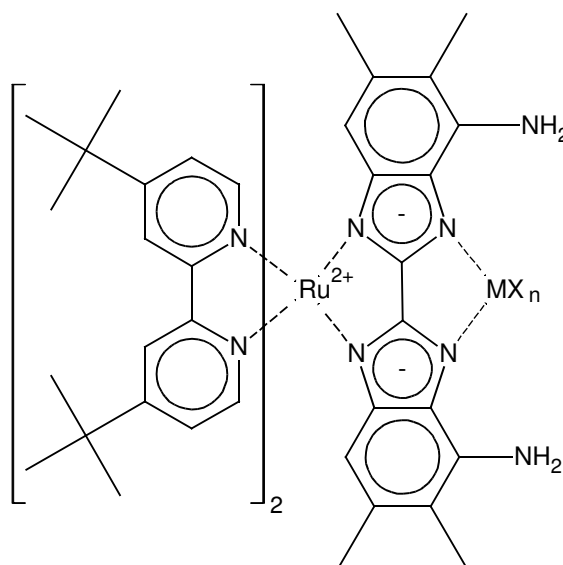


Abb. 4.12: Bimetallicer Komplex von **3**

Um bimetalliche Komplexe, wie in Abbildung 4.12 schematisch dargestellt, zu erhalten, musste die Ausgangsverbindung **3** deprotoniert werden. Die Deprotonierung erfolgte wieder mit LiHMDS bzw. $\text{Mg}(\text{HMDS})_2$.

Da Verbindung **3** bis zu 6 Protonen abstrahieren kann, wurde durch UV-vis-Titration ermittelt, wieviel Protonen mit einer Lösung von LiHMDS in THF stufenweise vom Komplex entfernt werden können. Die Absorptionsspektren zeigen zwei Stufen der Deprotonierung mit den Maxima bei 526 nm und 552 nm. Auch ein großer Überschuss an LiHMDS führt dann zu keiner weiteren Deprotonierung.

In Abbildung 4.13 sind die Absorptionsspektren der Verbindung **3** sowie die Spektren nach Deprotonierung mit einem Überschuss LiHMDS und $\text{Mg}(\text{HMDS})_2$ wiedergegeben.

Die Deprotonierung mit $\text{Mg}(\text{HMDS})_2$ zeigt ein um 10 nm zum LiHMDS-deprotonierten Komplex hypsochrom verschobenes Maximum. Das kann mit den bei der Reaktion mit Magnesiumbase frei werdenden Magnesiumionen erklärt werden. Diese koordinieren vermutlich bereits am deprotonierten Komplex und verschieben dadurch das Absorptionsmaximum.

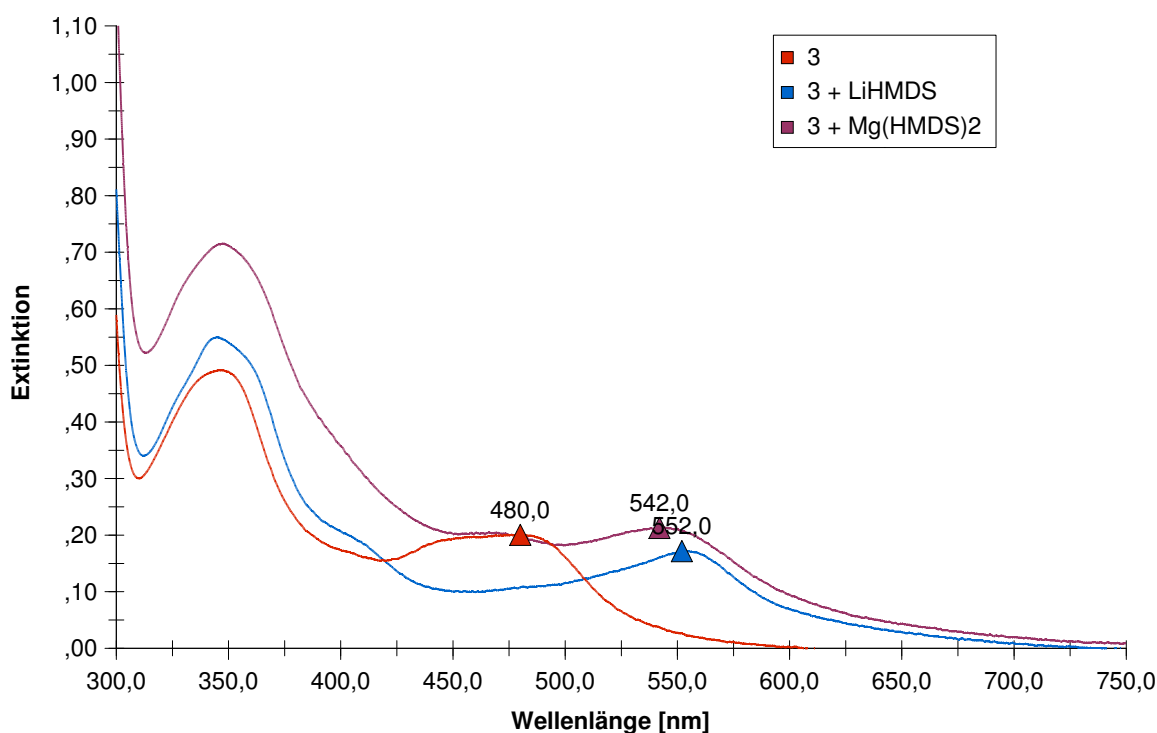


Abb. 4.13: UV-vis-Spektren von **3** sowie nach Deprotonierung mit LiHMDS bzw. Mg(HMDS)₂

Da die Basenstärke von LiHMDS nicht ausreicht, um mehr als 2 Protonen zu entfernen, können LiHMDS bzw. Mg(HMDS)₂ als Deprotonierungsmittel für alle weiteren Umsetzungen eingesetzt werden.

Durch Deprotonierung von **3** kann sowohl das Bibenzimidazolyl-H als auch das NH₂-H abstrahiert werden. Eine Reaktion am Bibenzimidazolylrumpf sollte dabei eine Emission, wie in den bekannten Komplexen^[53, 62, 64], vollständig abschalten, während eine weniger wahrscheinliche Eliminierung eines Protons von den NH₂-Gruppen die Lumineszenz aufrecht halten würde. Allerdings würde sich dabei die Substituenteneigenschaften der entstehenden NH-M-Gruppen deutlich ändern.

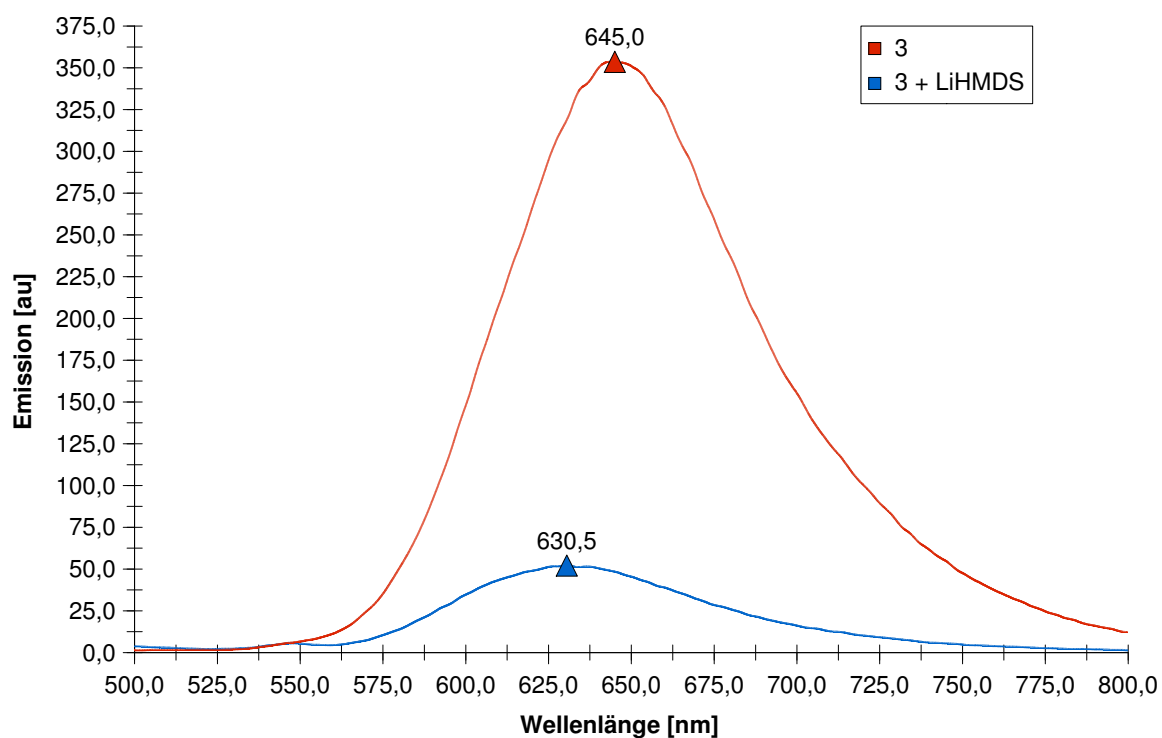


Abb. 4.14: Emissionsspektrum in THF von **3** und seiner deprotonierten Form

In Abbildung 4.14 sind die in THF gemessenen Emissionsspektren von **3** und der deprotonierten Verbindung bei gleicher Konzentration dargestellt. Die Emission von **3** wird durch die Deprotonierung mit LiHMDS um ca. 90 % geschwächt, jedoch nicht völlig ausgelöscht. Die Wellenlänge des Emissionsmaximums verschiebt sich von 645 nm auf 630 nm. Das bedeutet, dass die Anregung des Komplexes nicht völlig deaktiviert wird. Das kann nur darauf zurückgeführt werden, dass zu einem gewissen Anteil ein Proton an den N-Donoratomen des Bibenzimidazolyl-Liganden verbleibt.

4.2.3. Umsetzung des Komplexes **3** mit Magnesiumbromid (**10**)

Die Darstellung der magnesiumbromidhaltigen-Komplexe gelang ohne Schwierigkeiten durch Reaktion von deprotoniertem Komplex **3** mit in THF gelöstem wasserfreiem Magnesiumbromid. Die Synthese von **10** war sowohl als Reaktion von isolierter deprotonierter Verbindung **3** mit MgBr_2 in einem Schlenkgefäß als auch in einer *in situ*-Reaktion ohne Isolation der Reaktionsprodukte in den Messzellen der Absorptions- und Emissionsspektroskopie erfolgreich. Dabei wurde protonierter Ausgangskomplex

3 mit einem Überschuss $\text{Mg}(\text{HMDS})_2$ umgesetzt und mit gesättigter THF-Lösung von wasserfreiem MgBr_2 versetzt.

Die einzelnen Reaktionsstufen können durch die UV-vis-Spektren angezeigt werden.

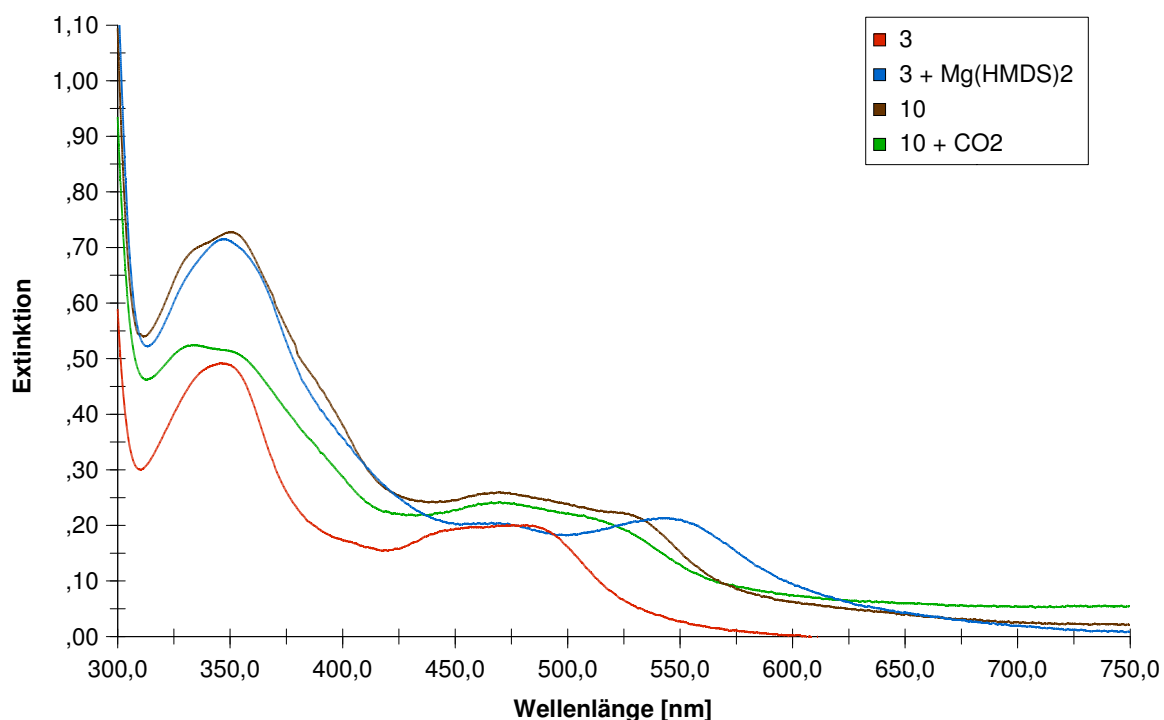


Abb. 4.15: UV-vis-Spektren der *in situ* Reaktion von **3** mit $\text{Mg}(\text{HMDS})_2$, MgBr_2 und Kohlendioxid in THF

In den in Abbildung 4.15 gezeigten Spektren ist die Verschiebung des MLCT-Maximums von 488 nm auf 541 nm nach der Deprotonierung zu sehen. Das Maximum verschiebt sich nach Zugabe von Magnesiumbromid wieder hypsochrom auf 470 nm. Ein Einleiten von Kohlendioxid in die magnesiumbromidhaltige Lösung führt im Spektrum zu keiner weiteren Veränderung der Wellenlänge des Maximums. Der Nachweis einer Reaktion von Kohlendioxid war mittels der Absorptionsspektroskopie nicht möglich.

Die Untersuchung der Emission der vier Derivate von Komplex **3**: nämlich ihrer protonierten Form (**3**), in der deprotonierten Form, als Magnesium-Komplex (**10**) und nach Zugaben von CO_2 zu Komplex **10**, zeigte eine auffällige Veränderung in den gemessenen Spektren. Die Messung erfolgte direkt im Anschluss an eine *in situ*-Reaktion in der Messzelle ohne Isolation der einzelnen Reaktionsprodukte bzw. Abtrennen

überschüssiger Reaktionspartner, so dass der Gehalt an Ruthenium in allen Spektren stets gleich war. Die Spektren sind gemeinsam in Abbildung 4.16 dargestellt.

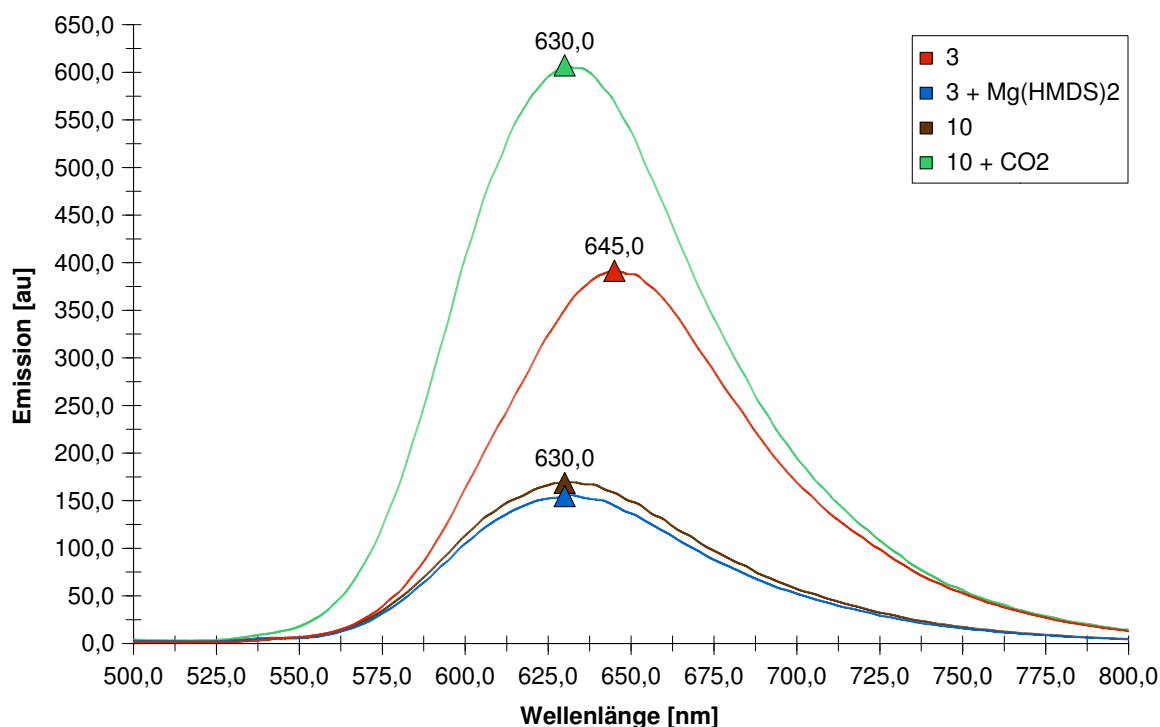


Abb. 4.16: Emissionsspektren von **3**, nach Reaktion von **3** mit $\text{Mg}(\text{HMDS})_2$, **10** und nach Reaktion von **10** mit Kohlendioxid in THF

Durch Deprotonierung von **3** wird das Emissionsmaximum von 645 nm (375 au) auf 630 nm (125 au) verschoben, bei gleichzeitiger starker Veränderung der Intensität. Nach Zugabe von Magnesiumbromid zum Komplex verändert sich die Wellenlänge des Maximums nicht, jedoch nimmt die Intensität ein wenig zu (150 au). Die Reaktion mit Kohlendioxid wird dann durch eine Verstärkung der Intensität auf das Vierfache (600 au) bei wiederum 630 nm sehr deutlich angezeigt. Die Intensität ist dabei sogar 1,6 mal größer als im protonierten Komplex **3**. Eine eventuell zu diskutierende Protonierung der Verbindung **10** kann sowohl aufgrund der Reaktionsbedingungen, wegen der im Überschuss eingesetzten hydrolyseempfindlichen Base, als auch aufgrund der gemessenen Wellenlänge des Emissionsmaximums eindeutig ausgeschlossen werden.

Bekanntlich reagieren primäre Amine mit Kohlendioxid unter Carbamat-Bildung. Komplex **3** enthält zwei primäre Amino-Funktionen im Molekül, so dass mit dieser

Verbindung deshalb eine CO_2 -Reaktion ohne vorherige Deprotonierung und ohne Zugabe von weiterem Magnesiumbromid möglich sein könnte. Die Reaktion sollte ebenfalls in einer, wie in Abbildung 4.16 gezeigten, intensiven Lumineszenzverstärkung nach CO_2 -Zugabe nachweisbar sein.

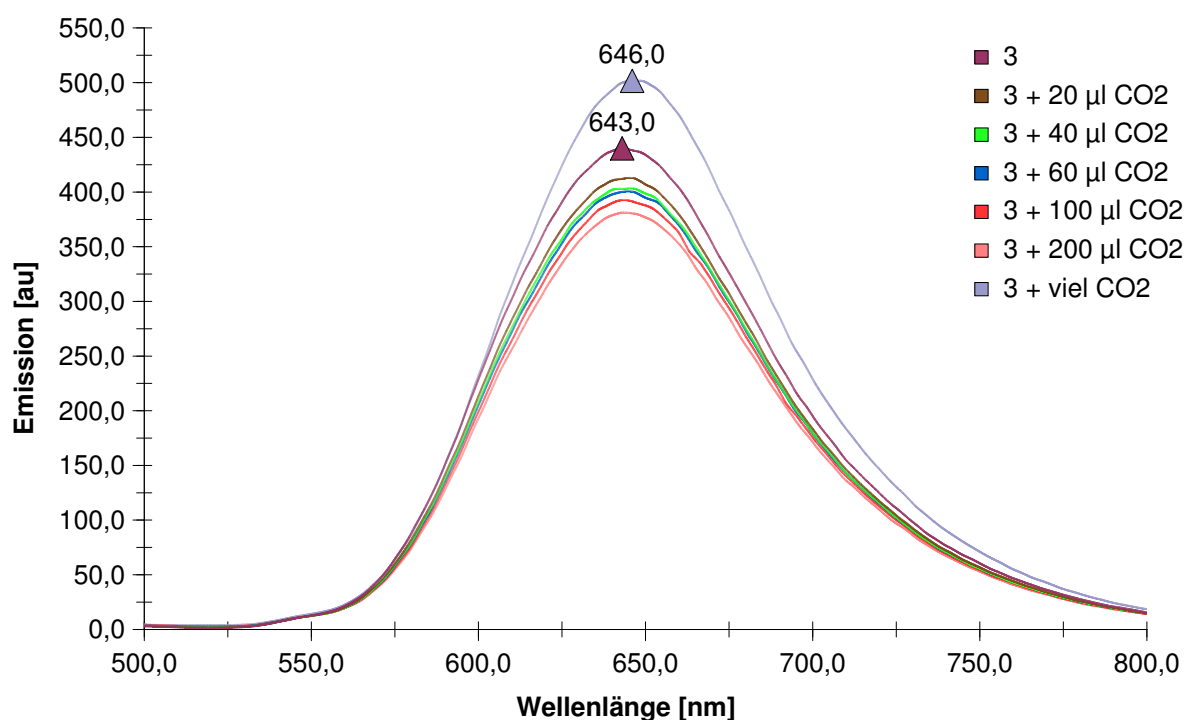


Abb. 4.17: Emission von **3** und nach Zugabe von CO_2 in THF

In Abbildung 4.17 sind die Emissionsspektren bei einer sukzessiven Zugabe von kleine Mengen CO_2 zu einer Lösung von Komplex **3** in THF dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass die Maxima der Emission dabei schrittweise abnehmen. Erst die Zugabe einer sehr großen Menge an Kohlendioxid, ein ca. 5minütiges langsames Durchleiten von CO_2 durch die Lösung, führt zu einer deutlichen Zunahme der Intensität. Die Wellenlänge des Maximums ist bei dieser Reaktion stets gleich geblieben. Im Absorptionsspektrum kann während der gesamten CO_2 -Zugabe keinerlei Veränderung beobachtet werden.

Eine Umsetzung einer gleich konzentrierten Probe des Komplexes **3** mit 100 μl HCl-Gas führt im UV-vis-Spektrum zu einer hypsochromen Verschiebung des MLCT-Maximums um ca. 20 nm. Im Emissionsspektrum wird eine bathochrome Verschiebung des Maximums um 10 nm festgestellt, verbunden mit einer etwa 26%igen Erhöhung der Intensität.

Bei der Reaktion mit Kohlendioxid kann eine Protonierung des Komplexes durch eine eventuell gebildete Kohlensäure sowohl aufgrund der unveränderten UV-vis-Spektren als auch durch die unveränderte Wellenlänge des Emissionsmaximum ausgeschlossen werden. Die Intensitätsabnahme und anschließende -zunahme kann daher nur mit einem stufenweisen Umsatz mehrerer Kohlendioxidmoleküle mit einem Komplexmolekül erklärt werden, da vom Kohlendioxid ein emissionslöschendes Verhalten unbekannt ist. Die einzelnen Umsatzstufen zeigen dabei augenscheinlich eine unterschiedliche Intensität in der Emission.

Da bei den bisher beschriebenen Ruthenium-Komplexen eine Reaktion der protonierten Form mit Kohlendioxid aber noch nicht beobachtet werden konnte, kann die beobachtete Reaktion daher nur am Amino-Substituenten stattfinden, die zur Bildung eines „internen“ Carbamates, wie in Abbildung 4.18 angedeutet, führt.

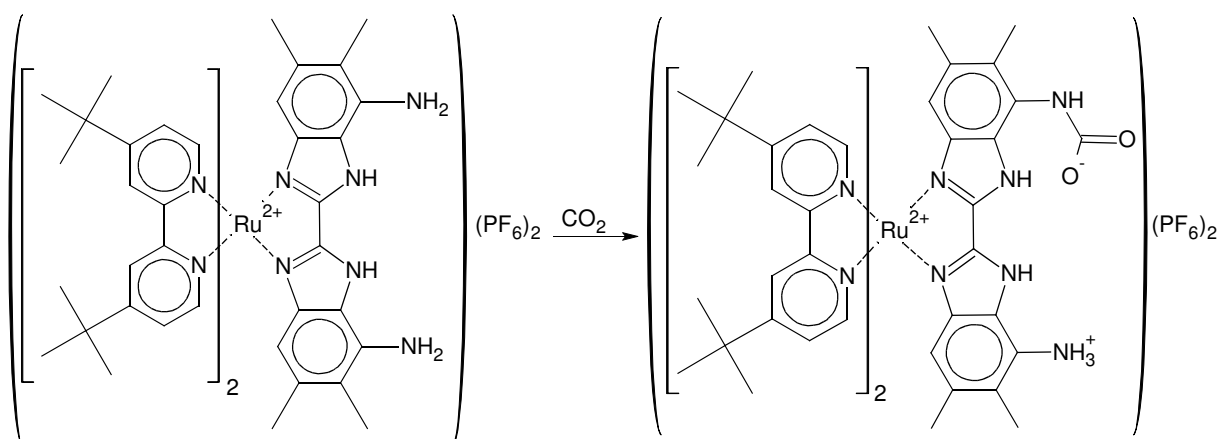


Abb. 4.18: Mögliche Bildung eines „internen“ Carbamates

4.2.4. Umsetzung Komplex **3** mit Mangan(II) (**11**)

Die Synthese von **11** erfolgte durch ca. 4stündiges Erwärmen von isoliertem, mit LiHMDS deprotoniertem **3** mit Mn(II)(acac)_2 in THF. Im Massenspektrum kann mit ESI-Ionisation eine Verbindung der Zusammensetzung deprotonierter **3**+ Mn(acac)_2 ermittelt werden. Anhand des in Abbildung 4.19 gezeigten UV-vis-Spektrums kann die Reaktion ebenfalls verfolgt werden.

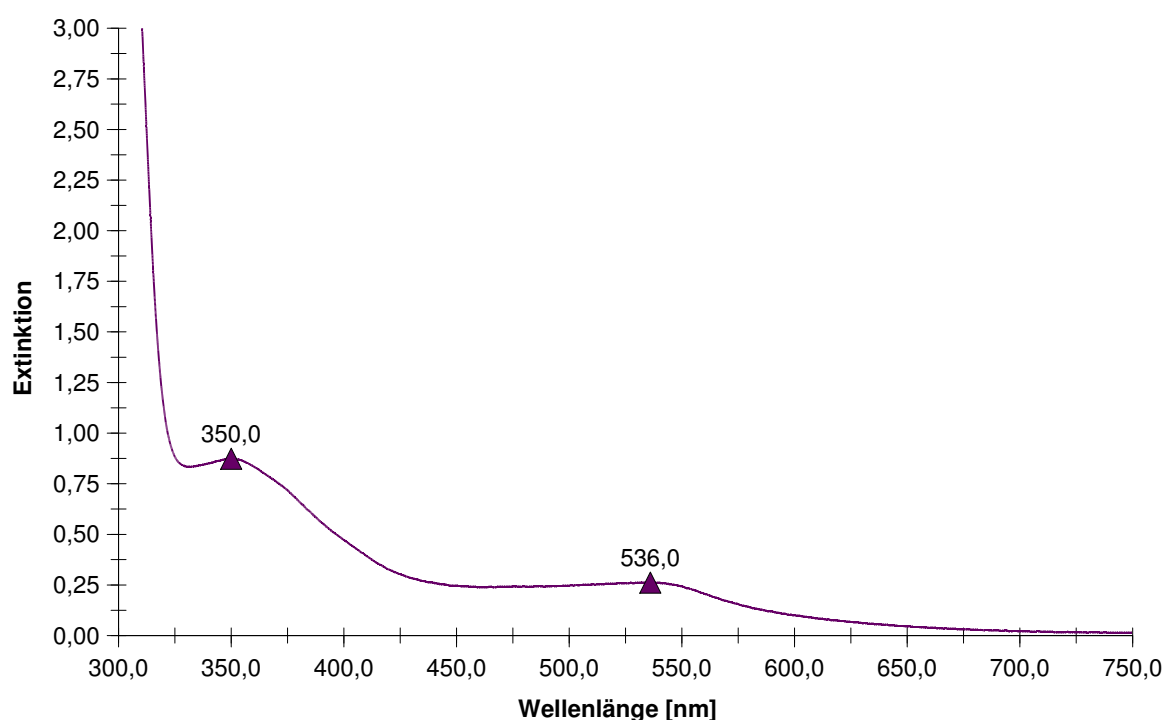


Abb. 4.19: UV-vis-Spektrum von **11** in THF

Es tritt ein Maximum für den MLCT-Übergang bei 536 nm auf, das sich eindeutig vom protonierten Komplex **3** (480 nm) und vom deprotonierten Komplex **3** (550 nm) unterscheidet.

11 zeigt ein unerwartetes Verhalten in Bezug auf die Emission. Nach Koordination von Mangan(II) wird die sehr intensive Emission von **3** völlig ausgelöscht.

Weiterhin konnte im Gegensatz zu den Beobachtungen bei unsubstituierten Bipyridyl-Ruthenium-bibenzimidazolyl-Komplexen keine Reaktion mit Kohlendioxid nachgewiesen werden.

Eine Erklärung für das Löschen der Emission von **3** bei Koordination von Mangan(II) kann aus dem bisher verfügbaren Erkenntnissen allerdings noch nicht gegeben werden.

4.3. Untersuchungen zum spektralen Verhalten von Komplex 5 und seiner Metallkomplexe

Elektronische Übergänge und die Stabilisierung angeregter Zustände von Metallkomplexen werden bekanntlich maßgeblich von der Ligandumgebung des Metallzentrums beeinflusst. Deshalb ist sowohl für den MLCT-Übergang in der Absorption als auch bei Lage und Intensität des Emissionsmaximums ein charakteristischer Unterschied zwischen den Rutheniumverbindungen mit unterschiedlich substituierten Bibenzimidazolyl-Liganden zu erwarten. Wie schon anhand der NMR-Spektroskopie festgestellt werden konnte, nimmt die Imin-Funktion am Chelatliganden eine Zwischenstellung zwischen der Nitro- und der Aminofunktion ein, was die Beeinflussung der NMR-Signale in Abhängigkeit von der Substitution betrifft.

Da die Verschiebung der NMR-Signale die elektronischen Verhältnisse der Verbindungen widerspiegeln, lassen sich auch Aussagen zu Veränderungen in den UV-vis- und Emissionsspektren treffen. Für Verbindung **5** werden daher Werte erwartet, die zwischen den Maxima der beiden anderen untersuchten Komplexverbindungen **2** und **3** liegen.

Anders ist allerdings das Koordinationsverhalten der unterschiedlichen Rutheniumverbindungen zu bewerten. Zweitmetalle können nämlich bei den iminsubstituierten Verbindungen zu isomeren Komplexen führen, in denen Stickstoff- und Sauerstoffdonoratome der Azomethineinheit beansprucht werden. Hinzu kommt, dass die räumlich stark erweiterte Koordinationsphäre des Iminliganden auch die Ausbildung von trinuklearen Komplexen ermöglicht. Ferner ist die freie Koordinationssphäre in der Lage, mit drei oder vier Donoratomen am Metallzentrum zu koordinieren. Bei einer Koordination über den Iminstickstoff und den Hydroxylatsauerstoff sollte der gebildete Komplex in Bezug auf die Bibenzimidazolebene verdreht sein, was die direkte elektronische Kommunikation zwischen photoaktivem Rutheniumzentrum und dem Zweitmetall erschweren sollte. Da jedoch das zweite Metallzentrum in räumlicher Nähe zum angeregten Rutheniumzentrum steht, ist ein langsam ablaufender

Energietransfer vom angeregten Rutheniumzentrum auf das Zweitmetall möglich. Eine derartige Energieübertragung ist selbst über deutlich größere Entfernungen möglich und auch, wenn beide Zentren entweder durch σ -Bindungen und Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft sind^[37 - 48].

4.3.1. Spektrale Eigenschaften von 5

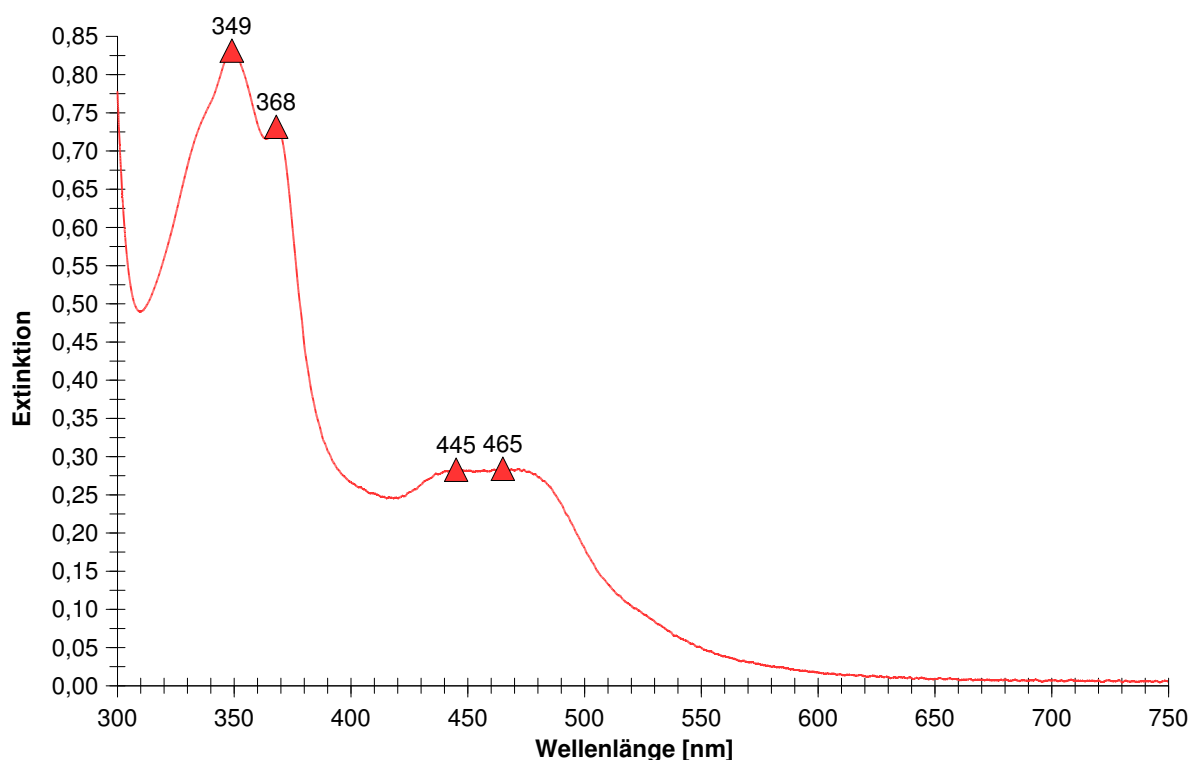


Abb. 4.20: UV-vis-Spektrum des PF_6 -Salzes von **5** in THF

Abbildung 4.20 zeigt das UV-vis-Spektrum von Verbindung **5**. Der breit ausgebildete MLCT-Übergang deutet aufgrund seiner Strukturierung darauf hin, dass er aus der Überlagerung zweier separater Banden besteht. Untypisch ist auch die Lage dieses Doppelmaximums zwischen 445 nm und 465 nm, das damit kurzwelliger liegt als erwartet (480-500 nm). Ein möglicher Grund könnte die elektronische Struktur des dinitrosubstituierten Komplexes **2** sein, in dem durch elektronenziehende Effekte der Substituenten Deprotonierung erleichtert ist, so dass auch in neutraler Lösung Spezies vorliegen, die partiell deprotoniert sind. Das hat eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums zur Folge. Dafür spricht auch, dass bei einer Erniedrigung des pH-Wertes im Lösungsmittel Ethanol eine hypsochrome Verschiebung des

Absorptionsmaximums auf 465 nm zu beobachten ist. Unter diesen Bedingungen liegt das Absorptionsmaximum von **5** tatsächlich im Bereich zwischen den Maxima von **2** und **3**.

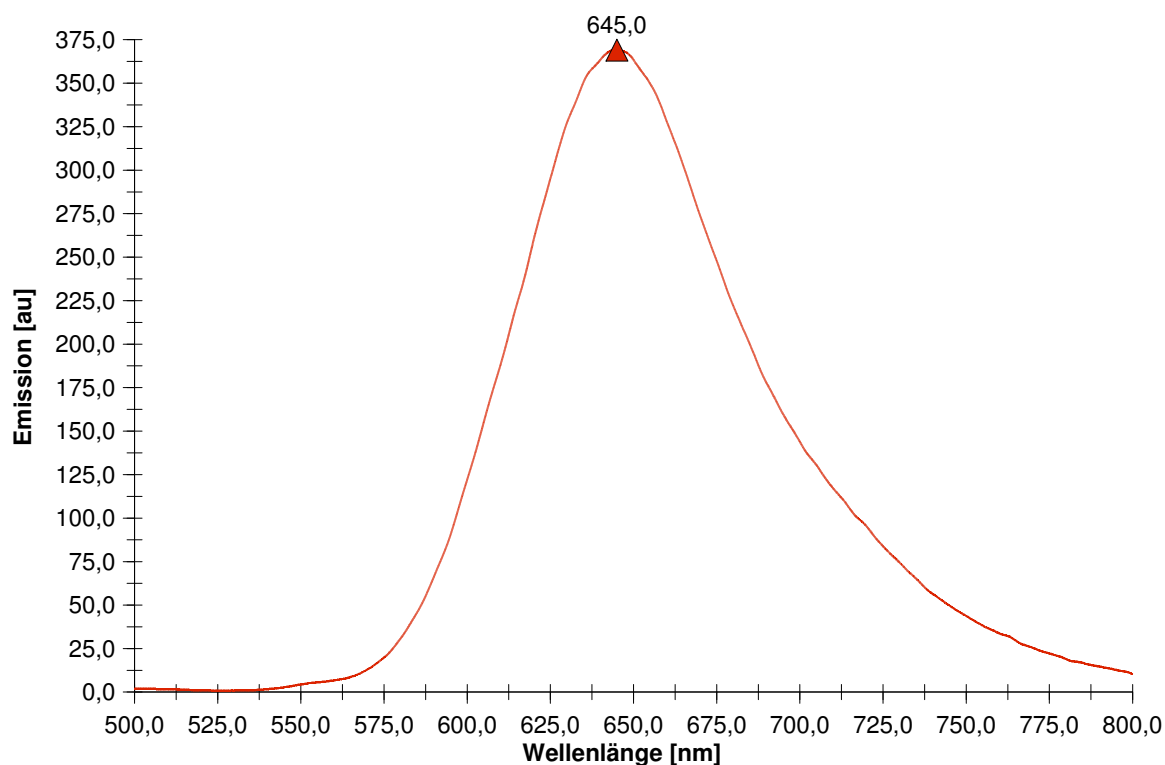


Abb. 4.21: Emissionsspektrum des PF_6 -Salzes von **5** in THF

Das in Abbildung 4.21 dargestellte Emissionsspektrum zeigt ein intensives Maximum bei 645 nm. Lage und Intensität der Emission sind mit dem gemessenen Wert von Verbindung **3** vergleichbar. Das bedeutet, dass eine Iminsubstitution im Vergleich zur Aminsubstitution praktisch keinen anderen Einfluss auf die Emissionseigenschaften hat.

4.3.2. Komplexe von **5** mit Magnesiumbromid (**12**)

Die Umsetzung mit Magnesiumbromid erfolgte nach vorheriger Deprotonierung durch einen Überschuss $\text{Mg}(\text{HMDS})_2$. Sowohl in den in Abbildung 4.22 dargestellten UV-vis-Spektren als auch in den in Abbildung 4.23 gezeigten Emissionsspektren konnten die einzelnen Reaktionsschritte der Deprotonierung, der Reaktion mit einer

THF-Lösung von wasserfreiem Magnesiumbromid, sowie anschließender Umsetzung mit Kohlendioxid, beobachtet werden. Ein Überschuss an $\text{Mg}(\text{HMDS})_2$ führte nicht, wie bei Verbindung **4**, zu einer Zerstörung des Komplexes.

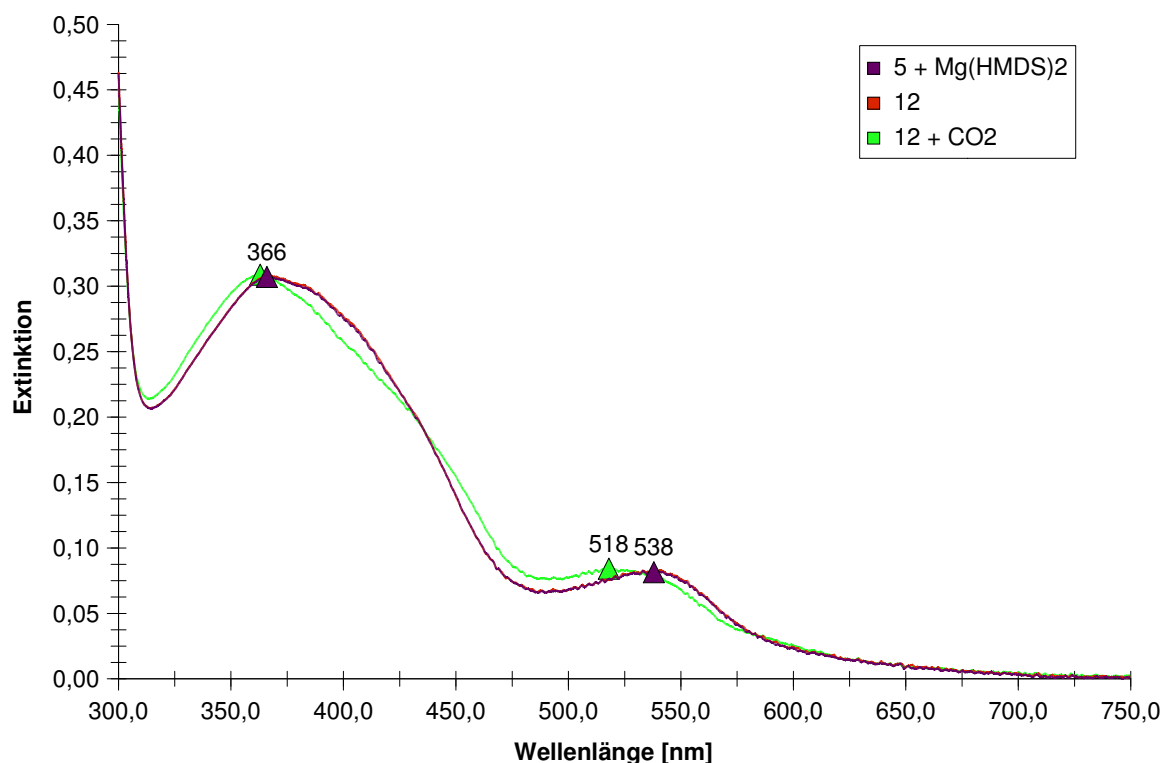


Abb. 4.22: UV-vis-Spektren von Komplex **5** nach Deprotonierung, **12** und Reaktion von **12** mit CO_2 in THF

Wie in Abbildung 4.22 zu erkennen ist, ändert sich das UV-vis-Spektrum des deprotonierten Komplexes **5** nicht, wenn zur Lösung zusätzlich Magnesiumbromid hinzugeben wird. Das deutet darauf hin, dass die Magnesiumionen entweder nicht koordinieren oder peripher am Salicyliminsubstituenten binden. Wenn eine Koordination am Bibenzimidazolyl-Liganden erfolgt wäre, hätte sich das analog zu Komplex **2** und **3** in einer Verschiebung der Absorptionsmaxima bemerkbar machen müssen, die jedoch nicht beobachtet wurde. Die Umsetzung der in THF gelösten Verbindung **12** mit Kohlendioxid hat eine hypsochrome Verschiebung des MLCT-Übergangs auf 518 nm zur Folge, das heißt, die Aufnahme von CO_2 wird durch das Absorptionsspektrum angezeigt.

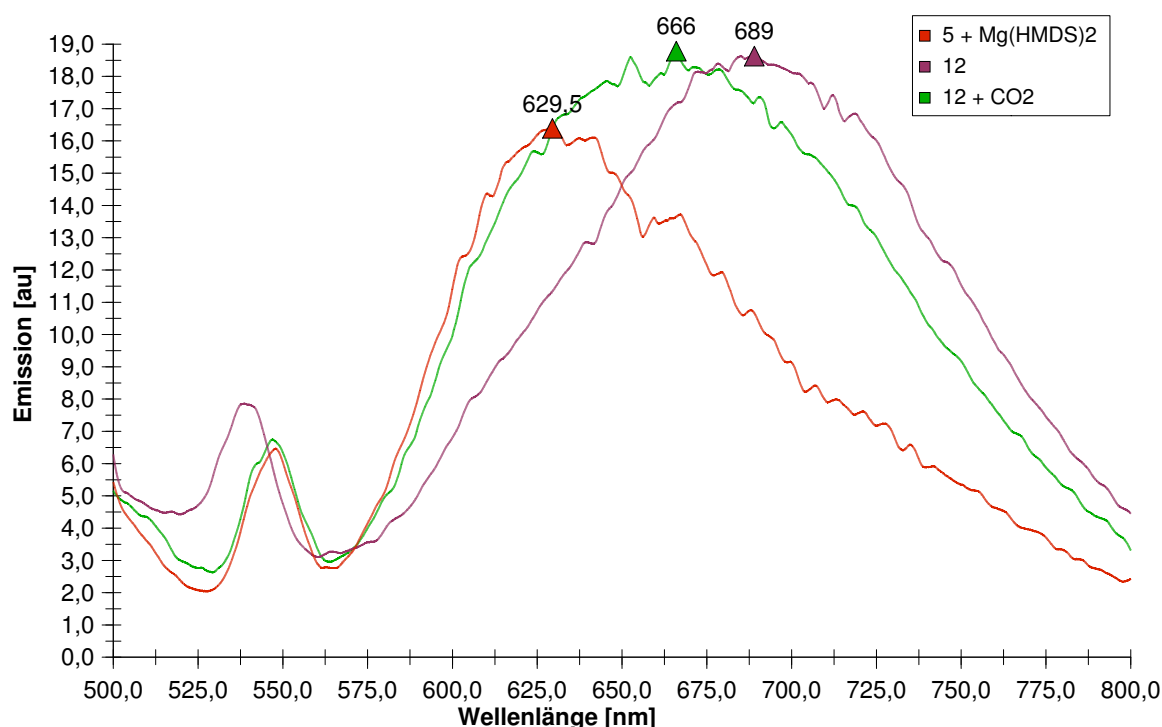


Abb. 4.23: Emissionsspektren vom deprotonierten Komplex **5**, von Verbindung **12** sowie der Reaktion von **12** mit CO_2 in THF

Die Abbildung 4.23 zeigt die Emissionsspektren der drei Systeme. Die Reaktion des mit MgHMDS deprotonierten Komplexes **5** mit Magnesiumbromid und die Reaktion von Verbindung **12** mit Kohlendioxid sind anhand der Emissionsspektren gut zu beobachten. Allerdings ist im Unterschied zu der CO_2 -Reaktion anderer untersuchter Bibenzimidazolyl-Ruthenium-Komplexe^[53] mit CO_2 keine Erhöhung der Emissionsintensität zu beobachten. Auch das deutet darauf hin, dass das Magnesiumbromid an die Aldiminatreste gebunden ist und nicht an die Bibenzimidazolyl-Stickstoff-Donoratome.

4.3.3. Komplexe von **5** mit Ni(II) als Zweitmetall (**13**)

Wenn der Ausgangskomplex **5** mit $\text{Ni}(\text{acac})_2$ im Verhältnis 1:1 in heißem Toluol umgesetzt wird, kann man anhand des erhaltenen Massenspektrums feststellen, dass ein Komplex gebildet wird, in dem pro Rutheniumzentrum zwei Nickelzentren vorhanden sind.

Diese Reaktion lässt sich auch anhand des in Abbildung 4.24 gezeigten UV-vis-Spektrums beobachten.

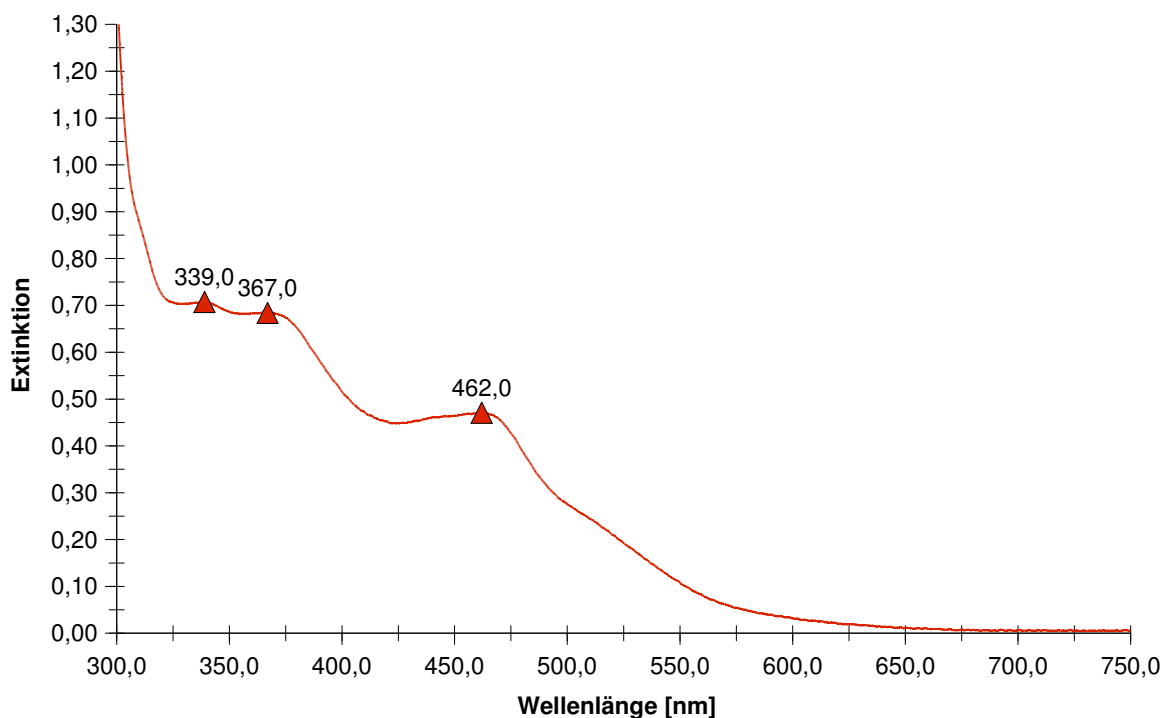


Abb. 4.24: UV-vis-Spektrum von Verbindung **13** in THF

Bei der Koordination von Ni(II) verschiebt sich das Maximum des MLCT-Übergangs nur unwesentlich. Allerdings wird diese Reaktion dadurch angezeigt, dass sich die Form der Messkurve ändert: aus einem ca. 30 nm breiten Plateau, das das Maximum des monometallischen Rutheniumkomplexes **5** bildet, wird nun ein einziges stärker strukturiertes Maximum erzeugt. Auch die $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge im Bereich um 350 nm sind im Vergleich zum monometallischen Ausgangskomplex verändert.

Da die Reaktion von Bis(acetylacetonato)-nickel(II) mit dem Rutheniumkomplex **5** unter Abspaltung von Acetylaceton verläuft und es wahrscheinlich ist, dass dabei eine Koordination am Iminstickstoff und am Phenolatsauerstoff erfolgt, ist auch erklärbar, warum sich ein 1 : 2-Ruthenium-Nickel-Komplex gebildet hat. Der Ausgangskomplex hat zwei gleichartige Koordinationssphären für die Bindung des Nickelzentralatoms. In Abbildung 4.25 ist eine Strukturvorstellung schematisch dargestellt.

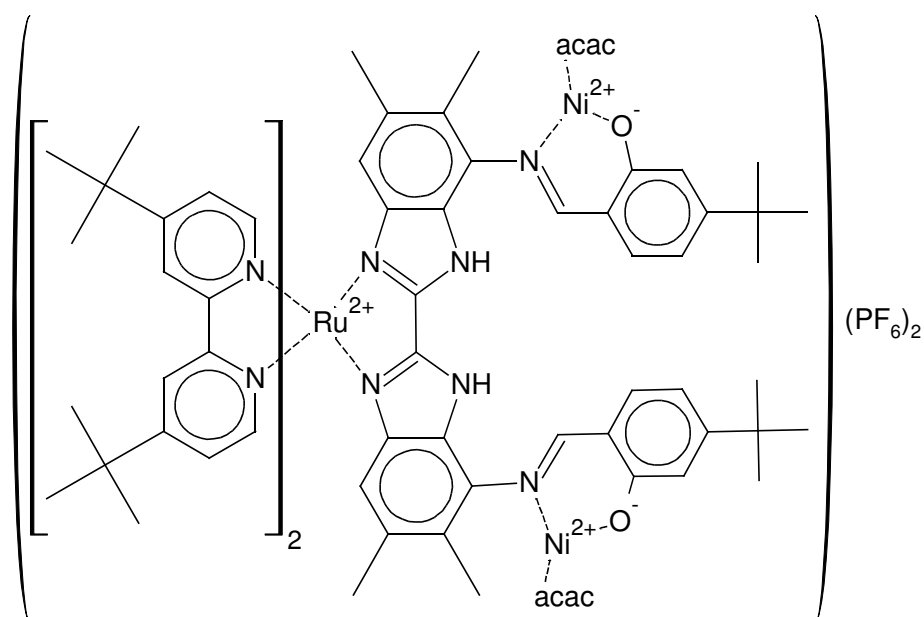


Abb. 4.25: Koordination von Ni(acac) an Komplex **5** über den Salicyliminrest

Die in dieser Abbildung diskutierte Koordination ist hinsichtlich der Emissionseigenschaften besonders interessant. Nickelhaltige Zweikernkomplexe mit Bibenzimidazolyl-Liganden ohne zusätzliche koordinierende Substituenten zeigen normalerweise keine Emission^[53]. Wenn aber die Koordination des Nickels an dieser peripheren Position von Komplex **5** erfolgt, ist jedoch die Kommunikation zwischen angeregtem Ruthenium und dem Zweitmetall deutlich verschlechtert. Das hätte zur Folge, dass die Emission von Komplex **13** nicht ausgelöscht sein sollte.

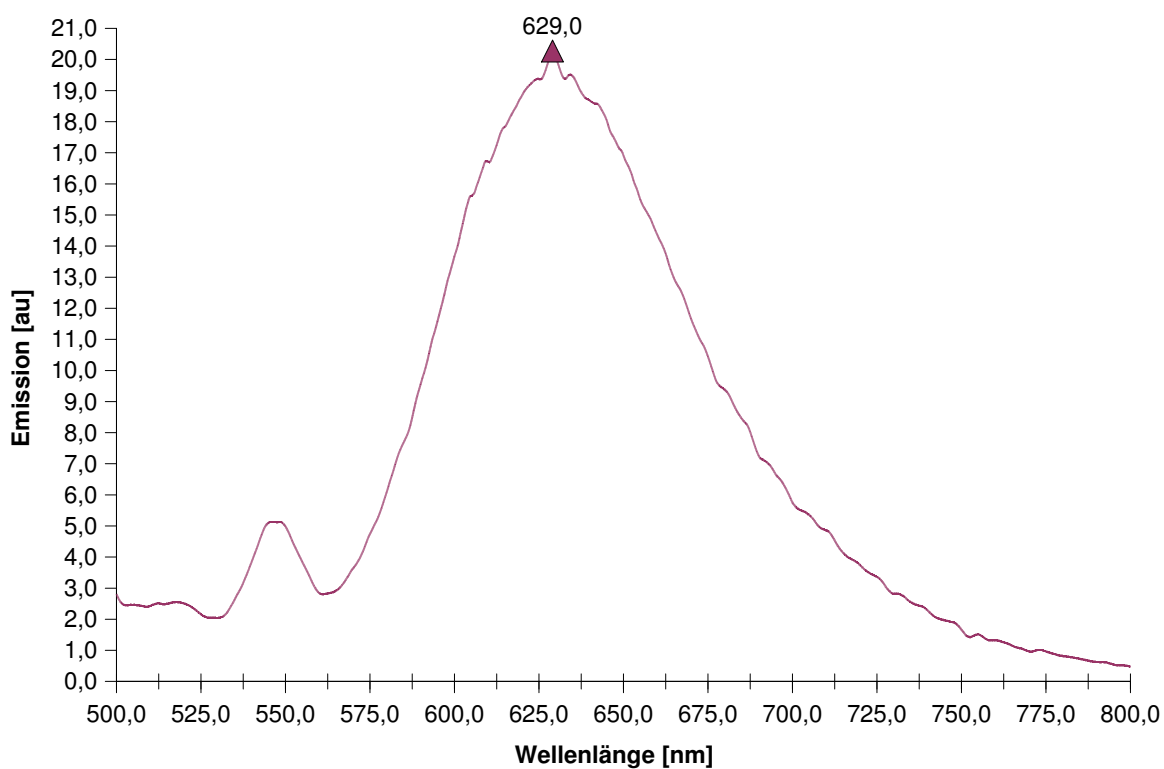


Abb. 4.26: Emissionsspektrum von Komplex **13** in THF

In Abbildung 4.26 wird das Emissionsspektrum vom trimetallischen Ruthenium-Nickel-Komplex mit einem Maximum der Lumineszenz bei 629 nm (20 au) gezeigt.

Auch das kann nur eine Folge der Koordination des Nickels am Salicylaldiminatrest und nicht am Bibenzimidazolyl-Rumpf sein, da eine Koordination an dieser Position eine Emission auslöschen sollte.

4.4. Vergleich der photophysikalischen Eigenschaften der untersuchten Komplexe 2, 3 und 5

Die Tabellen 4.1 bis 4.3 fassen die Ergebnisse der spektralen Messungen noch einmal zusammen.

Komplex	UV-vis-Maximum (in THF)	Emissionsmaximum (in THF)
2	501 nm	bei RT keine Emission bei 77 K 630 nm (stark)
3	480 nm	RT: 645 nm (stark)
5	465 nm Plateau von 30 nm	RT: 645 nm (stark)

Tabelle 4.1: Vergleich der spektralen Eigenschaften der Komplexe 2, 3 und 5

Tabelle 4.1 zeigt, dass die Maxima der UV-vis-Spektren durch die unterschiedlichen Substituenten merklich beeinflusst werden. Noch deutlicher sind jedoch die Unterschiede in den Emissionsspektren: Die Substitution durch zwei Nitro-Gruppen führt zu einem Ausschalten der Emission bei Raumtemperatur, während bei 77 K eine starke Lumineszenz bei 630 nm mit einer relativ langen Halbwertszeit von 2,1 μ s messbar ist. Die Reduktion der Nitro-Gruppen zur Amin-Funktionalität ergibt den Ruthenium-Komplex **3**, der bei Raumtemperatur intensiv bei 645 nm emittiert. Die Kondensation dieser Amin-Funktion mit aromatischen Carbaldehyden zu entsprechenden Iminen verändert dann die Lumineszenzeigenschaften aber nur noch unwesentlich. Komplex **5** ist dafür ein Beispiel.

Alle drei Komplexe lassen sich erfolgreich mit Li(HMDS) bzw. Mg(HMDS)₂ deprotonieren und reagierten mit wasserfreiem Magnesiumbromid und anschließend mit Kohlendioxid jeweils zu Heterobimetallkomplexen.

Komplex	UV-vis-Maximum (in THF)	Emissionsmaximum (in THF)
2 deprotoniert:	545 nm	keine Emission
6 :	501 nm	630 nm (schwach)
6 + CO ₂ :	501 nm	630nm (etwas intensiver)
3 deprotoniert:	541 nm	630 nm (stark abgeschwächt)
10 :	470 nm	630 nm (etwas intensiver)
10 + CO ₂ :	470 nm	630 nm (sehr intensiv)
5 deprotoniert:	538 nm	630 nm (stark abgeschwächt)
12 :	538 nm	690 nm (etwas intensiver)
12 + CO ₂ :	518 nm	665 nm (gleich intensiv)

Tabelle 4.2: Vergleich der UV-vis- und Emissionsspektren der Komplexe bei Reaktion mit Mg²⁺ und CO₂

Tabelle 4.2 zeigt die dabei erfolgenden Veränderungen in den UV-vis-Maxima bzw. in den Emissionsspektren. Beim Vergleich der drei Verbindungen treten deutliche Unterschiede zu Tage. So wird die Lumineszenz bei **2** durch eine Reaktion mit Magnesiumionen erst angeschaltet und nach einer Umsetzung mit Kohlendioxid noch erheblich verstärkt. Das ist ein eindeutiger Beweis für eine Komplexbildung durch Mg und einer Carbamatbildung mit umgesetztem Kohlendioxid. Die Anwesenheit von Protonen durch Spuren von Wasser schaltet die Emission wieder aus. Dieses System kann deshalb als ein CO₂-Sensor mittels der Lumineszenzmessungen fungieren. Die Absorptionsspektren können hingegen für eine solche Sensorfunktion nicht herangezogen werden, da sie sich bei einer CO₂-Reaktion nicht verändern.

Völlig anders ist die Situation bei Aldimin-Komplex **5**. Die Koordination von Magnesiumionen verändert das Absorptionsspektrum nicht, das Emissionsspektrum jedoch durchaus. Bei der Reaktion mit Kohlendioxid werden hingegen sowohl das UV-vis-Spektrum als auch das Emissionsspektrum deutlich verändert. Beide Maxima verschieben sich bathochrom. Dieser Unterschied, insbesondere die Verschiebung des MLCT-Übergangs bei der Reaktion mit CO₂, ist möglicherweise auf die Komplexbildung mit Magnesium an den peripheren Aldiminsubstituenten zurückzuführen, so dass der Bibenzimidazolylkomplexrumpf frei bleibt.

Übergangsmetallkomplexe reagieren mit dem mononuclearen Rutheniumkomplexen unterschiedlich. Das dinitrosubstituierte Derivat ergibt sehr selektiv nur 1:1-Produkte, während der aminosubstituierte Komplex nur mit sehr stabilen Ausgangskoordinationsverbindungen 1:1-Komplexe bildet. Das Ruthenium-bis-salicylaldiminsystem hat auf Grund zweier vorhandener Koordinationssphären neben dem Bibenzimidazolylsystem die Möglichkeit zur Bildung von 1:2-Komplexen, wobei die Übergangsmetallionen mit dem Iminstickstoff und dem Phenolatsauerstoff reagieren, während die beiden Stickstoffatome des Brückenliganden offensichtlich unkomplexiert bleiben.

Komplex	UV-vis-Maximum (in THF)	Emissionsmaximum (in THF)
7:	512 nm	680 nm
8:	499 nm	670 nm (schwach)
9:	512 nm	685 nm
11:	536 nm	keine Emission
13:	462 nm	629 nm

Tabelle 4.3: Vergleich von Absorption und Emission in den heterobimetallischen Komplexen mit Übergangsmetallen

Tabelle 4.3 zeigt einen Vergleich der UV-vis- und Emissionsspektren von binuclearen Komplexen mit unterschiedlichen Zweitmetallen bzw. unterschiedlicher Substitution am Brückenliganden. In allen Fällen beobachtet man eine starke Veränderung im Absorptionsspektrum. Sehr interessant ist, dass beim Komplex **2** durch das Angebot von Übergangsmetallen die Emission angeschaltet wird. Dadurch besteht die Möglichkeit, diese Messungen zu nutzen, um bestimmte Metallionen über ihre Emissionsmaxima zu indizieren. Von besonderem Interesse ist auch, dass beim Dinitrokomplex der sterische Anspruch des Metallkomplexrumpfes, der zur Koordination am Brückenliganden angeboten wird, die Emission stark beeinflusst: Je größer dieser Anspruch ist, desto intensiver ist die Emission. Da sowohl die protonierte Form als auch die deprotonierte Form dieses Komplexes bei Raumtemperatur keine Lumineszenz aufweisen, stellt dieses System damit einen interessanten Sensor für eine Reihe von Übergangsmetallen dar.

5. Erste Untersuchungen zu lichtaktivierten Katalysen

Im Kapitel 4 werden photoaktive heterobimetallische Komplexe mit Nickel und Rhodium beschrieben. Diese Metalle sind in der Katalyse außerordentlich wichtig. Die Metallkomplexe sind mittels eines substituierten Bibenzimidazolyl-Brückenliganden an einen photoaktivierbaren Rutheniumpolypyridylrumpf gebunden. Die Photoaktivierbarkeit der Komplexe eröffnet deshalb die Möglichkeit, eine zusätzliche Aktivierung von katalytischen Reaktionen durch Bestrahlung zu untersuchen. Derzeit sind jedoch nur sehr wenige lichtaktivierte Katalysen, mit sehr einfachen Katalysatoren, bekannt^[67].

Die photoaktivierbaren Rutheniumkomplexe sind sehr stabile Verbindungen. Die gebildeten heterobimetallischen Komplexe sind unter den Bedingungen normaler Katalysereaktionen ebenfalls stabil. Daher sind sie als potentielle Katalysatoren geeignet.

Um eine Aktivierung der Reaktion durch Bestrahlung mit Licht nachweisen zu können, ist es notwendig, die nachfolgend aufgeführten Faktoren zu berücksichtigen:

1. Um eine Lichtbeeinflussung der katalytischen Reaktion feststellen zu können, sollte die Aktivität des Katalysators nicht zu groß sein, damit eine Beschleunigung (oder Verlangsamung) durch Bestrahlung zuverlässig erfasst werden kann.
2. Geschwindigkeitslimitierende Faktoren, wie z. B. eine notwendige Diffusion von Gasen in die flüssige Phase, dürfen nicht vorhanden sein, das heißt, es sollten homogenkatalytische Reaktionen gewählt werden.
3. Die Reaktionslösung muss während des Verlaufs stets homogen und klar sein.
4. Die notwendige Konzentration an Katalysator darf aufgrund des hohen Extinktionskoeffizienten nicht mehr als 10^{-5} mol/l betragen.
5. Der über die Bibenzimidazolylbrücke gebunden Polypyridyl-Ruthenium-komplex muss gegenüber der Reaktionslösung inert sein.

Aus diesen Gründen ist die Anzahl möglicher Reaktionen zwar eingeschränkt, aber die oben genannten Voraussetzungen werden zum Beispiel bei der nickel-katalysierten Kumada-Kreuzkopplungsreaktion von Grignard-Verbindungen mit Halogenaromaten eingehalten. Die Substrate und Reaktionsprodukte liegen alle in flüssiger Form oder in Form gelöster Feststoffe vor. Die Reaktionszeit bis zum vollständigen Umsatz beträgt häufig 24-48 Stunden. Polypyridylruthenium-Komplexe sind gegenüber den Substraten inert und die notwendige niedrige Katalysatorkonzentration ermöglicht die Absorption von Licht an jeder Stelle in der Reaktionslösung. Daher wurde die Kumada-Kreuzkopplung als ein mögliches Beispiel untersucht.

Üblicherweise werden bei dieser, in der organischen Synthese bedeutenden Reaktion, die Grignard-Verbindungen mit Bromaromaten gekoppelt. Neuere Forschungen zeigen, dass mit bestimmten Katalysatoren aber auch billigere Chlor- und Fluoraromaten verwendet werden können^[68].

Zur Auswahl eines geeigneten heterobimetallischen Komplexes als Katalysator müssen zuvor jedoch die Auswirkungen einer Anregung des Rutheniumzentrums auf das Zweitmetall betrachtet werden.

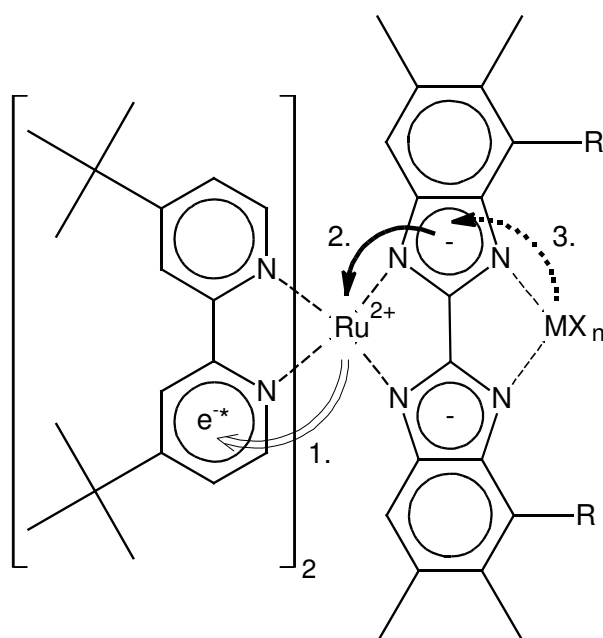


Abb. 5.1: Wege der Ladungswanderung nach Anregung des Rutheniumzentrums

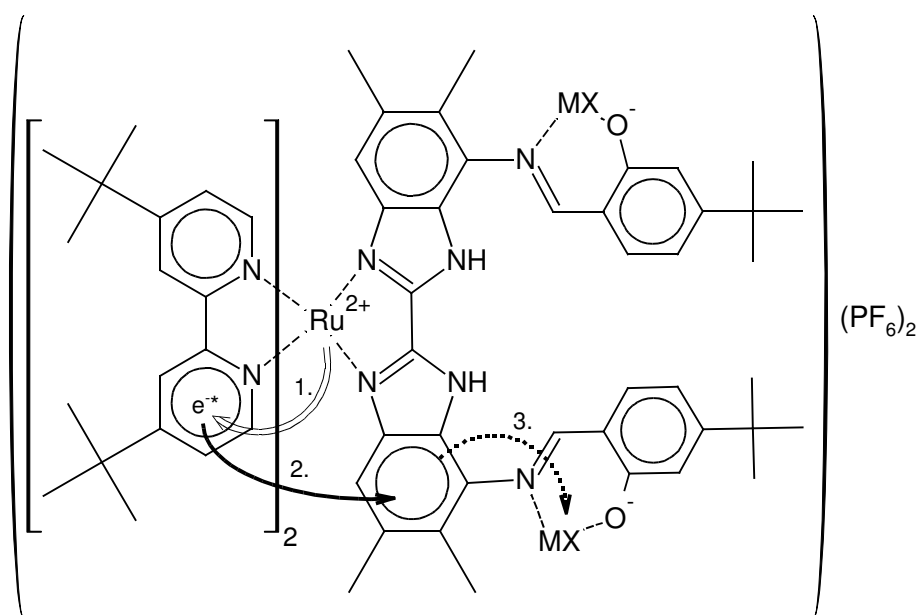


Abb. 5.2: Wege der Ladungswanderung nach Anregung des Rutheniumzentrums

In den Abbildungen 5.1 und 5.2 sind die möglichen Folgereaktionen nach der Anregung des Rutheniums und dem MLCT-Übergang des Elektrons auf den Bipyridyl-Liganden dargestellt.

In beiden Fällen wird das Rutheniumzentrum aufgrund der Oxidation von Ru(II) zu Ru(III) wesentlich elektronenärmer.

In Abbildung 5.1 ist das Zweitmetall direkt an der Bibenzimidazolylbrücke koordiniert. Dadurch ist es möglich, dass sehr schnell Elektronendichte vom Metall auf den Brückenliganden und damit auf das Ruthenium zurück übertragen wird. Die Folge ist, dass die zweite Koordinationsumgebung elektronenärmer wird. Eine Aktivierung von Reaktionen kann dann nur aufgrund der höheren Acidität des Bibenzimidazolyls erfolgen. Das kann dann ausgenutzt werden, wenn Reaktionsintermediate, wie beispielsweise als Caramat gebundenes Kohlendioxid, sehr fest gebunden sind und erst eine Lockerung dieser Bindung eine Umsetzung mit einem Substrat ermöglicht.

In Abbildung 5.2 ist das Zweitmetall über die peripheren Substituenten gebunden, und eine Kommunikation zwischen den beiden Metallzentren ist eingeschränkt. Eine schnelle Übertragung von Elektronendichte vom Zweitmetall auf das Ruthenium findet im Idealfall nicht mehr statt. Es besteht nun die Möglichkeit, dass das angeregte Elektron in langsamer ablaufenden Prozessen vom Bipyridyl-Liganden auf einen anderen Akzeptor übertragen wird, beispielsweise auf den substituierten Bibenzimidazolylbrückenliganden. Dieser Ligand ist somit elektronenreicher, weniger

acid und in Hinblick auf das Zweitmetall ein stärkerer σ -Donor. Das Zweitmetall ist im Gegensatz zum obigen Modell elektronenreicher und damit für elektrophile Substrate in der Katalyse ein attraktiverer Partner.

In der Kumada-Kreuzkopplung wird von einem Ni(0)-Ni(II)-Redoxzyklus ausgegangen, der im Aktivierungsschritt eine Reduktion des eingesetzten Ni(II)-Präkatalysators durch zwei Äquivalente Grignardverbindung beinhaltet. Die in Abbildung 5.2 diskutierte Elektronenanreicherung durch Bestrahlung des Komplexes sollte diese aktivierende Reduktion des Ni(II) zu Ni(0) sowie während der Katalyse die Rückbildung der aktiven Spezies erleichtern.

Als Katalysator für diese Reaktion bietet sich der emissionsaktive Komplex **13** an, da das Nickel bei dieser Verbindung zweimal an jeweils einem ^{tert.}Butyl-salicylaldimin-Substituenten koordiniert und die in Kapitel 4.3 gefundenen Ergebnisse auf eine eingeschränkte Kommunikation des Nickels mit dem Ruthenium-Zentrum hindeuten.

Als Modellreaktion wurde die Umsetzung von Mesitylgrignardverbindung mit 4-Bromtoluol, gemäß dem in Abbildung 5.3 gezeigten Schema, gewählt.

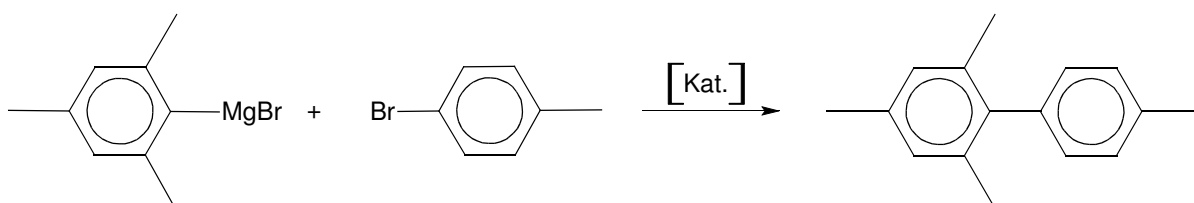


Abb. 5.3: Reaktionsschema der Modellreaktion für die Kumada-Kreuzkopplung

Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, wurde die Reaktion paarweise parallel mit und ohne Bestrahlung durchgeführt. Dabei wurden zwei gleichartige Ansätze von Mesitylmagnesiumbromid, 4-Bromtoluol und Katalysator in THF in einem Heizbad gerührt. Da das Maximum der Intensität in der Emission von Komplex **13** bei einer Anregung mit 465 nm gemessen wird, konnte die Bestrahlung mit einer handelsüblichen 150 W Glühlampe erfolgen. Zur besseren Lichtausbeute ist die Lampe auf der Rückseite verspiegelt, so dass das Licht in einem gerichteten Kegel mit etwa 40° Winkel von der Lampe abgestrahlt wird.

Bestrahlung	Reaktionszeit	Temperatur	Umsatz	TON
ohne	4 h	55 °C	7,00%	140
mit	4 h	55 °C	7,90%	158

Tabelle 5.1: Übersicht über Katalyseuntersuchungen

In Tabelle 5.1 sind erste Ergebnisse der Reaktion unter Angabe der Reaktionszeit, Heizbadtemperatur, Umsatz und *turnover number* (TON) angegeben.

Bei einem (Nickel)Katalysator-: Substratverhältnis von 1:2000 und einer Komplexkonzentration von 250 $\mu\text{mol/l}$ kann eindeutig eine katalytische Reaktion beobachtet werden. Die Reaktion ist mit einer *turnover frequency* (TOF) von etwa 35-40 relativ langsam. Durch die Bestrahlung wurde die Geschwindigkeit um 13 % erhöht, während die Produktselektivität identisch geblieben ist.

Da diese Ergebnisse eine erste Untersuchung einer Lichtaktivierung einer katalytischen Reaktion darstellen, wurden sowohl die Reaktion als auch der eingesetzte Katalysator nicht optimiert.

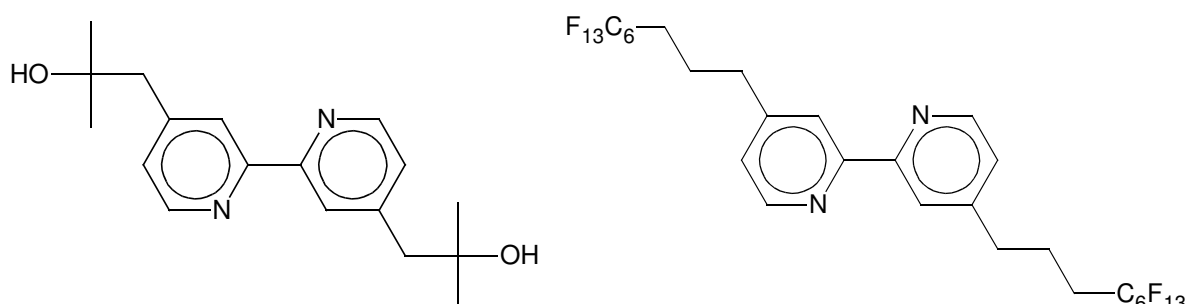
Es kann jedoch eindeutig ein Einfluss der Bestrahlung von photoaktiven heterobimetallischen Komplexverbindungen auf die Aktivität in katalytischen Reaktionen gezeigt werden.

Aufgrund dieser Erkenntnisse sollten weitere Verbindungen auffindbar sein, bei denen durch Bestrahlung eine erhebliche Veränderung der katalytischen Eigenschaften hervorrufbar ist.

6. Zusammenfassung

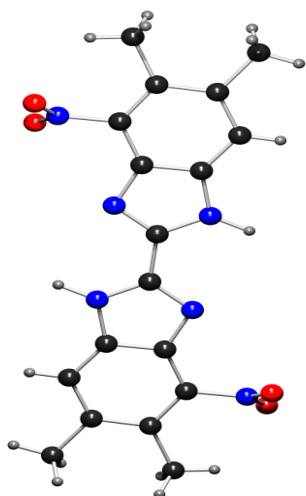
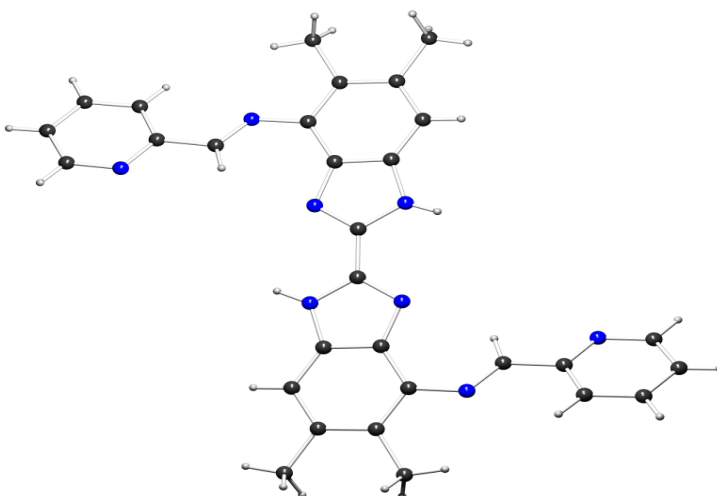
Anliegen der Arbeit war es, neue Rutheniumkomplexe herzustellen, in denen sowohl substituiertes 2,2'-Bipyridyl als auch substituiertes Bibenzimidazolyl als Liganden in Komplexen des Typs $(bipy)_2Ru(bibenzimidazolyl)$ fungieren. Diese Verbindungen sind Metalloliganden, die am Bibenzimidazolylat-Teil noch weitere Metallionen koordinieren können. Ziel war es, die spektroskopischen Eigenschaften dieser Verbindungen zu untersuchen. Die Reaktivität der freien Koordinationssphäre von einigen Bimetallkomplexen sollte hinsichtlich einer CO_2 -Aufnahme bzw. einer möglichen Aktivität in katalytischen Reaktionen erkundet werden.

1. Ausgehend von 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridyl wird eine allgemeine Arbeitsmethode beschrieben, die sehr effektiv zu 4,4'-substituierten Verbindungen des Bipyridyls führt, die auch weitere funktionelle Gruppen enthalten. Die daraus herstellbaren Polypyridyl-Ruthenium-komplexe weisen veränderte Löseeigenschaften gegenüber dem Grundsystem auf.

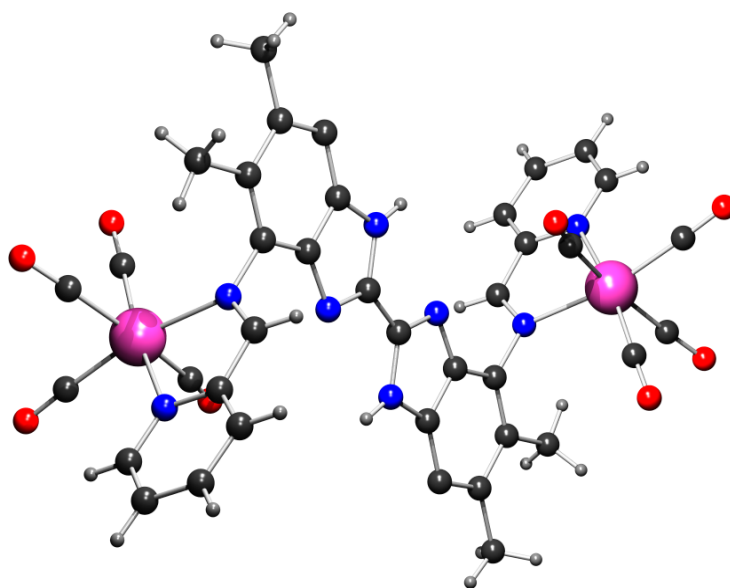


4,4'-Disubstituierte 2,2'-Bipyridylverbindungen mit löslichkeitsvermittelnden Gruppen

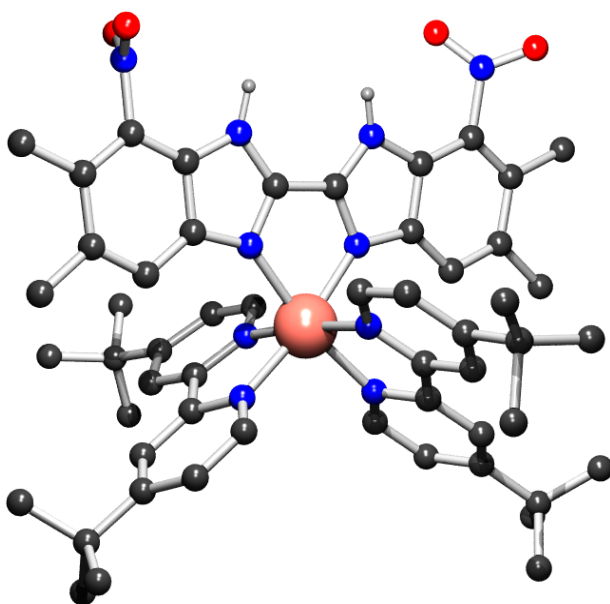
2. Die Nitrierung von 5,5',6,6'-Tetramethylbibenzimidazolyl führt selektiv zum in 4,4'-Stellung substituierten Dinitro-Produkt, dessen Reduktion mit $SnCl_2/HCl$ in guten Ausbeuten die 4,4'-Diamino-Verbindung ergibt. Sie kann Ausgangsprodukt für zahlreiche Reaktionen an der Amino-Gruppe sein, z. B. zur Kondensation mit Aldehyden, die unter Bildung von Azomethinen verläuft. Die Verbindung 4,4'-Dinitro-5,5',6,6'-tetramethylbibenzimidazolyl und 4,4'-Di-(2-pyridylcarbimino)-5,5',6,6'-tetramethylbibenzimidazolyl sind ausgezeichnete Liganden, deren Festkörperstruktur durch Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte.

*Dinitroprodukt**Dipyridyliminoprodukt*

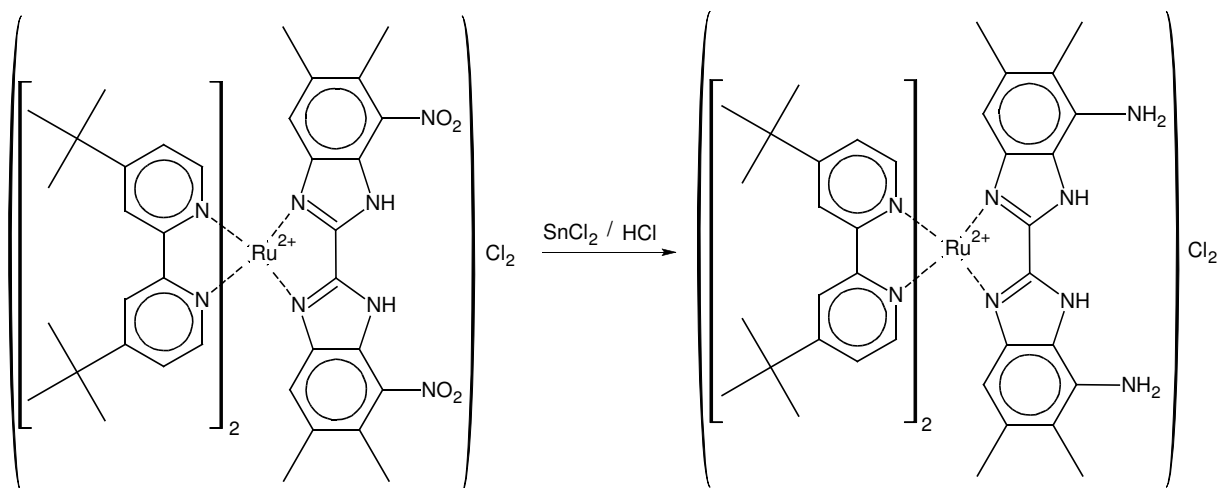
3. Die Reaktion des Pyridin-2-aldimin-substituierten Bibenzimidazoyls mit Norborna-dien-Molybdän(0)tetracarbonyl im Molverhältnis 1:1 führte zu einem binuclearen Molybdän(0)-komplex, in dem das Molybdän jeweils über die Imin- und Pyridylstickstoffatome gebunden ist. Die Kristallstrukturanalyse weist aus, dass der Brückenligand, das substituierte Bibenzimidazolyl, die beiden Molybdäneinheiten in trans-Position enthält. Auch durch Veränderung der Reaktionsbedingungen konnte nicht erreicht werden, dass eine Koordination des $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Komplexrumpfes am Diazadienteil des Brückenliganden erfolgt. Eine Rotation einer der beiden Komplexhälften über die mittlere C-C-Bindung des Bibenzimidazoyls konnte ebenfalls nicht beobachtet werden.



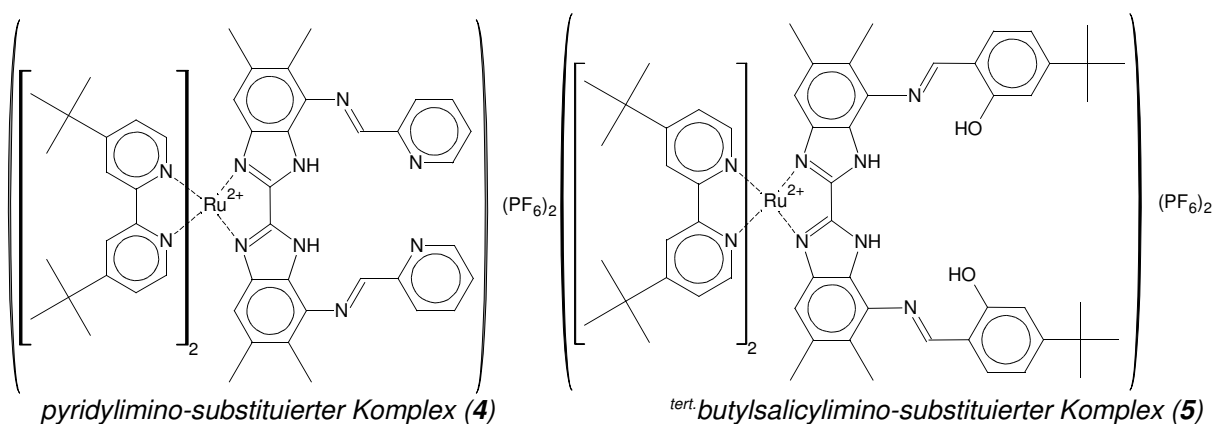
4. Die direkte Umsetzung von 4,4'-Diaminotetramethylbibenzimidazolyl mit Bis(di-^{tert.}butylbipyridyl)-dichloro-ruthenium(II) (**1**) führte nicht zu Verbindungen mit der erwünschten peripheren cis-4,7'-Anordnung der Amino-Substituenten. Wird jedoch das 4,4'-Dinitro-Derivat des Tetramethylbibenzimidazolyls mit Bis(di-^{tert.}butylbipyridyl)-dichloro-ruthenium umgesetzt, lässt sich der Komplex (**2**) erhalten, in dem nach Ausweis der Kristallstrukturanalyse die beiden Nitro-Gruppen cisständig zueinander angeordnet sind. NMR-Untersuchungen bestätigen diesen Befund auch in Lösung.



5. Der dinitrosubstituierte-Komplex **2** lässt sich in einer Reaktion mit SnCl_2/HCl zur Diamino-Verbindung (**3**) umsetzen, in der die beiden Amin-Funktionen in cis-Stellung zueinander angeordnet sind, wie NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen.



6. Der Diaminokomplex ist Ausgangspunkt für zahlreiche Umwandlungen, die zum Aufbau von Metalloliganden genutzt werden können, in denen weitere Donor-Atome vorhanden sind. So liefert die Umsetzung mit Pyridin-2-carbaldehyd bzw. 4-*tert.*-Butylsalicylaldehyd die entsprechenden Azomethinverbindungen mit prinzipiell drei freien Koordinationssphären und sechs Haftatomen.



7. Die spektralen Eigenschaften (Absorptions- und Emissionsspektren) der Komplexe **2**, **3**, **5** zeigen in Abhängigkeit von der Substitution charakteristische Unterschiede, wobei besonders bemerkenswert ist, dass das Dinitro-Derivat bei Raumtemperatur nicht emittiert, während bei Abkühlung auf 77 K eine intensive Emission zu beobachten ist und das emittierende Teilchen eine verhältnismäßig hohe Halbwerts-

zeit von 2,1 μs hat. Diese Eigenschaft kann ausgenutzt werden, um ein Sensorsystem für bestimmte Metallionen oder CO_2 aufzubauen.

Komplex	UV-vis-Maximum (in THF)	Emissionsmaximum (in THF)
2	501 nm	bei RT keine Emission bei 77 K 630 nm (stark)
3	480 nm	RT: 645 nm (stark)
5	465 nm Plateau von 30 nm	RT: 645 nm (stark)

- Die Reaktion der Metalloliganden **2**, **3**, **5** mit Magnesiumionen führt in allen drei Fällen zu bei Raumtemperatur emittierenden Verbindungen. Die nachfolgende Umsetzung mit CO_2 führt bei **2** und **3** zu einer dramatischen Veränderung der Emission, die für eine CO_2 -Anzeige genutzt werden kann.
- Die Umsetzung mit anderen Übergangsmetallverbindungen liefert ebenfalls binucleare Komplexe, die als potenzielle bimetallische Katalysatoren fungieren können. Der 1:2-Komplex von **5** mit Bis(acetylacetonato)-nickel(II) ist in der Kreuzkopplungsreaktion nur schwach katalytisch aktiv. Durch Bestrahlen mit sichtbarem Licht kann die katalytische Reaktivität um 13% gesteigert werden.

7.Experimenteller Teil

7.1. Arbeitstechnik

Einige der untersuchten Verbindungen sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Diese wurden unter einer Argonatmosphäre präpariert und analysiert. Die Arbeitstechnik wird in ^[69] erläutert. Die Lösungsmittel wurden getrocknet und frisch destilliert eingesetzt. Diethylether, Kohlenwasserstoffe und Tetrahydrofuran wurden über festem Natriumhydroxid gelagert und mit Natrium/Benzophenon ketylgetrocknet. Halogenkohlenwasserstoffe und Acetonitril wurden mit Calciumhydrid getrocknet und destilliert. Alkohole wurden mit Natrium und Terephthalsäureestern bzw. Magnesium getrocknet.

7.2. Analysemethoden

7.2.1. Gaschromatographische Methoden

Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden mit einem Chromatographen vom Typ CP9000 der Firma Chrompack durchgeführt. Als Trägergas dienten Wasserstoff oder Stickstoff.

7.2.2. 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.

7.2.3. NMR-spektroskopische Methoden

Die NMR-Spektren wurden mit einem Gerät des Typs AC200F (¹H-NMR: 200 MHz, ¹³C-NMR: 50 MHz, ³¹P{¹H}-NMR: 81 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 ge-

trocknet und unter Argonatmosphäre destilliert. Die aufgeführten Signale sind Signale von den beschriebenen synthetisierten Verbindungen. Signale von Edukten, Nebenprodukten und Lösungsmitteln werden nicht angegeben.

7.2.4. Massenspektroskopische Untersuchungen

Die Massenspektren wurden an Geräten der Firma Finnigan 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.

7.2.5. Röntgenkristallstrukturanalyse

Die kristallographischen Untersuchungen wurden an einem Nonius-Kappa CCD-Diffraktometer mit einer Mo-K_α Quelle mit $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ bei -90°C durchgeführt. Die Daten wurden mit Lorentz- und Polarisationskorrektur korrigiert^[70]. Eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht. Die Strukturen wurden mittels direkter Methoden gelöst (SHELXS)^[71]. Die erhaltenen vorläufigen Strukturmodelle wurden im Vollmatrix-LSQ-Verfahren anisotrop gegen F_0^2 verfeinert (Least-Square-Verfahren) (SHELXL-97)^[72].

7.2.6. UV-vis-Spektroskopie

Die UV-vis-Spektren wurden mit einem Varian Cary1 Zweistrahlgerät aufgenommen. Die Messküvetten waren Helma QF110; Material Quarz; Schichtdicke 10 mm. Im Referenzstrahl befand sich das Lösungsmittel der Messprobe.

7.2.7. Lumineszenzspektroskopie

Die Emissionsspektren wurden an einem Perkin-Elmer LS50B aufgenommen. Softwareversion 3.0, Slitbreite 10 nm für Excitation und Emission; Scangeschwindigkeit 200 nm/min.

7.2.8. Bestimmung der Lumineszenzhalbwegszeit

Die Messung der Spektren bei Raumtemperatur erfolgte an einem CD900FS von Edinburgh Instruments im Photon Counting Modus. Angeregt wurde die Probe mit

einer 450 W Xe-Lampe im langwelligsten Absorptionsmaximum. Die Probe befand sich in einer Quarzküvette mit 1 cm Probenschichtdicke.

Die Kühlung auf 77 K geschah mit flüssigem Stickstoff in einem Quarzdewar. Die Messprobe befand sich in einem Quarzröhrchen von 3 mm Innendurchmesser im Inneren des Dewars. Gemessen wurde an einem CD900LP (Edinburgh Instr.) im Analog-Modus. Die Anregung erfolgte mit einem Stickstofflaser MSG 800 von Lasertechnik Berlin mit 0,5 ns Impulsen bei 337 nm und 800 kW Leistung.

7.2.9. Elementarzusammensetzung

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

7.3. Synthesen

7.3.1. Darstellung der organischen Verbindungen

7.3.1.1. 4,4'-Di-^{tert.}butyl-2,2'-bipyridyl

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 desaktiviert. Nicht umgesetzter Ausgangsstoff konnte durch Destillation zurückgewonnen werden. Das erhaltene Produkt wurde in reiner Form gewonnen.

Ausbeute: 18 g (67 mmol); 73%

¹H-NMR [ppm] (CDCl₃): δ = 1,314 (s, 18H, -CH₃); 7.228 (dd, 2H, Ar); 8.354 (s, 2H, Ar); 8,530 (d, 2H, Ar)

¹³C-NMR [ppm] (CDCl₃): δ = 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 [m/z] (EI): 269 (M⁺⁺H, 90); 268 (M⁺, 75); 253 (M⁺-CH₃, 100); 237 (M⁺-2CH₃-H, 30); 212 (M⁺-^{tert.}Bu+H, 35)

IR [cm⁻¹] (KBr): 2950 (ν_{C-H}); 2905 (ν_{C-H}); 2867 (ν_{C-H}); 1595 (ν_{C-N}); 1548 (ν_{C-C}); 1548 (ν_{C-C}); 1467 (ν_{C-C}); 1380 (ν_{C-H}); 904 (ν_{C-H (aromat)}); 842 (ν_{C-H (aromat)})

7.3.1.2. 4,4' -Di-(1,1H-2,2H-3,3H-perfluornonyl)-2,2'-Bipyridyl

1,5 g 4,4'-Dimethyl-2,2'-Bipyridyl (8,15 mmol) in 10 ml THF wurden bei -78 °C tropfenweise mit 17 mmol einer frisch bereiteten THF-Lösung von Lithiumdiisopropylamid versetzt. Anschließend wurde die Lösung noch 20 min gerührt und unter intensiver Kühlung bei -78 °C rasch mit 7,7 g 1,1H-2,2H-Perfluorooctyliodid (16,3 mmol), gelöst in 20 ml THF, versetzt. Die Mischung wurde noch 20 min gerührt und langsam auf -10 °C erwärmt. Nach Hydrolyse mit gesättigter Natriumcarbonat-Lösung wurden ausgefallene Hydroxide bis zum vollständigen Aufklaren der Lösung vorsichtig mit konzentrierter Salzsäure gelöst. Nach Phasentrennung und Trocknung der organischen Phase mit Natriumsulfat konnte das Produkt durch Einengen der Lösung als Feststoff gewonnen werden.

Ausbeute: 6,78 g (7,75 mmol); 95 %

¹H-NMR [ppm] (CDCl₃) δ = 2,051 (m, 8H, -CH₂-); 2,793 (t, 4H, -CH₂-); 7,143 (dd, 2H, Ar); 8,258 (s, 2H, Ar); 8,589 (d, 2H, Ar)

MS [m/z] (CI mit H₂O): 877 (M⁺+H, 100); 857 (M⁺-F, 15); 530 (M⁺-C₆F₁₃C₂H₃, 75)

C-H-N: ber.: C: 38.373%; H: 2.070%; N: 3.196%; F: 56.360%;
gef.: C: 38,13%; H: 2,34%; N: 3,29%

7.3.1.3. 4,4'-Di-(2-hydroxy-2-methyl-propyl)-2,2'-bipyridyl

1,5 g 4,4'-Dimethyl-2,2'-Bipyridyl (8,15 mmol) in 10 ml THF wurden bei -78 °C tropfenweise mit 17 mmol einer frisch bereiteten THF-Lösung von Lithiumdiisopropylamid versetzt. Anschließend wurde die Lösung noch 20 min gerührt und bei -78 °C mit 5 ml wasserfreiem Aceton (68 mmol) versetzt. Die Mischung wurde noch 20 min gerührt und langsam auf -10 °C erwärmt. Nach Hydrolyse mit gesättigter Natriumcarbonat-Lösung wurden ausgefallene Hydroxide bis zum vollständigen Aufklaren der Lösung vorsichtig mit konzentrierter Salzsäure gelöst. Nach Phasentrennung und Trocknung der organischen Phase mit Natriumsulfat konnte das Produkt durch Einengen der Lösung als Feststoff gewonnen werden.

Ausbeute: 2,33 g (7,75 mmol); 95 %

$^1\text{H-NMR}$ [ppm] (CDCl_3) δ = 2,338 (s, 12 H, $-\text{CH}_3$); 2,399 (s, 2H, $-\text{OH}$); 2,802 (s, 4H, $-\text{CH}_2-$); 7,126 (dd, 2H, Ar); 8,184 (s, 2H, Ar); 8,512 (d, 2H, Ar)

$^{13}\text{C-NMR}$ [ppm] (CDCl_3) δ = 29,448 (p, $-\text{CH}_3$); 49,237 (s, $-\text{CH}_2-$); 70,611 (q, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$); 123,269 (t, Ar); 125,745 (t, Ar); 147,985 (q, Ar); 148,699 (t, Ar); 155,901 (q, Ar)

7.3.1.4. 5,5',6,6'-Tetramethyl-benzimidazolyl

7,8 g 1,2-Diamino-4,5-dimethylbenzol (50 mmol) wurden zusammen mit 8,15 g Trichloressigsäure (50 mmol) in 25 ml konzentrierter Phosphorsäure gelöst und langsam unter Rühren in einem offenen 250-ml-Kolben zum Sieden erhitzt. Die siedende schwarz-grüne Lösung wurde weitere 2 h gekocht und nach dem Abkühlen mit 100 ml Wasser versetzt. Der Niederschlag wurde filtriert und mit 20 ml konzentriertem Ammoniak und Wasser gewaschen. Anschließend wurde der Feststoff intensiv getrocknet.

Ausbeute: 7,8 g (26,9 mmol); 53 %

$^1\text{H-NMR}$ [ppm] (DMSO-d_6): δ = 2,336 (s, 12H, $-\text{CH}_3$); 7,297 (s, 2H, Ar); 7,484 (s, 2H, Ar); 13,157 (s, 2H, $-\text{NH}$)

MS [m/z] (EI): 290, M^+ (100); 289, M^+-H (32); 275, M^+-CH_3 (15,7)

IR [cm^{-1}] (KBr): 3235 ($\nu_{\text{N-H}}$); 1676 ($\nu_{\text{C=N}}$)

Kristalldaten:

Summenformel	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_4$
Molekulargewicht (ber.) (g/mol)	182,271
a (Å)	10,4234(4)
b (Å)	8,2623(3)
c (Å)	14,0279(4)
α (°)	90,00
β (°)	105,336(2)
γ (°)	90,00
V (Å ³)	1165,08(7)
Messtemperatur (K)	183(2)

Z	4
Dichte (ber.) (g*cm ⁻³)	1,290
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2/c
Kristallfarbe	farblos
Absorptionskoeffizient (cm ⁻¹)	2,55
min.-max. Transmission	0,9750-0,9849
gemessener Bereich:	2,03° < θ < 27,46°
gemessene Reflexe	4492
unabhängige Reflexe	2665 (R _{int} =0,0325)
beob. Reflexe $F_0^2 > 2s (F_0^2)$	1922
verf./fixe Parameter	131/0
GOOF	1,030
R _{1 obs.}	0,0792
wR _{2 obs.}	0,2177
Vollständigkeit θ_{max}	99,8%
R _{1 all}	0,1074
wR _{2 all}	0,2409
Restelektronendichte (e/Å ³):	1.074 / -0,662

7.3.1.5. 5,6'-Dimethyl-bibenzimidazolyl

6,1 g 1,2-Diamino-4-methylbenzol (50 mmol) wurden zusammen mit 8,15 g Trichloressigsäure (50 mmol) in 25 ml konzentrierter Phosphorsäure gelöst und langsam unter Rühren in einem offenen 250 ml Kolben zum Sieden erhitzt. Die siedende schwarz-grüne Lösung wurde weitere 2 h gekocht und nach dem Abkühlen mit 100 ml Wasser versetzt. Der Niederschlag wurde filtriert und mit 20 ml konzentriertem Ammoniak und Wasser gewaschen. Anschließend wurde der Feststoff intensiv getrocknet.

Ausbeute: 3,93 g (15 mmol); 60 %

¹H-NMR [ppm] (DMSO-d₆): δ = 2,438 (s, 6H, -CH₃); 7,075 (dd, 2H, Ar); 7,415 (s, 2H, Ar); 7,521 (d, 2H, Ar);

MS [m/z] (EI): 262 (M⁺, 100); 261 (M⁺-H, 60)

IR [cm⁻¹] (KBr):

7.3.1.6. 4,4'-Dinitro-5,5',6,6'-tetramethyl-bibenzimidazolyl

6 g 5,5',6,6'-Tetramethylbibenzimidazolyl (20,7 mmol) wurden in 50 ml konzentrierter Schwefelsäure gelöst und bei 0 °C unter Eiskühlung innerhalb von 10 min tropfenweise mit 6.3 g (62 mmol) konzentrierter Salpetersäure versetzt. Anschließend wurde weitere 10 min bei 0 °C gerührt und 150 g zerstoßenes Eis hinzugegeben. Der hellgelbe Niederschlag wurde abfiltriert, gründlich mit Wasser und etwas Methanol gewaschen und abschließend getrocknet.

Ausbeute: 7 g (18,4 mmol); 89 %

¹H-NMR [ppm] (DMSO-d₆): δ = 2,105 (s, 6H, -CH₃); 2,305 (s, 6H, -CH₃); 6,67 (s, 2H, Aromat)

MS [m/z] (CI mit H₂O): 381, M⁺+1 (100)

Kristalldaten:

Summenformel	C ₉ H ₁₆ N ₆ O ₄
Molekulargewicht (ber.) (g/mol)	272,261
a (Å)	14,3798(4)
b (Å)	23,0947(8)
c (Å)	9,6160(3)
α (°)	90,00
β (°)	122,1550(10)
γ (°)	90,00
V (Å ³)	2703,61(15)
Messtemperatur (K)	183(2)
Z	4
Dichte (ber.) (g·cm ⁻³)	1,294
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Kristallfarbe	gelb
Absorptionskoeffizient (cm ⁻¹)	0,96
min.-max. Transmission	0,9962-0,9971
gemessener Bereich:	2,32° < θ < 27,46°

gemessene Reflexe	5397
unabhängige Reflexe	3085 ($R_{\text{int}}=0,0344$)
beob. Reflexe $F_0^2 > 2s(F_0^2)$	2032
verf./fixe Parameter	195/0
GOOF	1,043
$R1_{\text{obs.}}$	0,0693
$wR2_{\text{obs.}}$	0,1938
Vollständigkeit Θ_{max}	99,5%
$R1_{\text{all}}$	0,1092
$wR2_{\text{all}}$	0,2236
Restelektronendichte ($e/\text{\AA}^3$):	1.036 / -0,259

7.3.1.7. 4,4'-Diamino-5,5',6,6'-tetramethyl-bibenzimidazolyl

3,8 g 4,4'-Dinitro-5,5',6,6'-tetramethyl-bibenzimidazolyl (10 mmol) wurden in 100 ml konzentrierter Salzsäure suspendiert und portionsweise mit 25 g Zinn(II)chlorid (110 mmol) versetzt. Nach einstündigem Kochen unter Rückfluss wurde die erkaltete Suspension mit 150 ml Wasser aufgefüllt und filtriert. Das Filtrat wurde zweimal mit 25 ml 5 N Natronlauge zur Freisetzung der Base gerührt, mit viel Wasser und etwas Methanol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 3 g (9,4 mmol); 94%

$^1\text{H-NMR}$ [ppm] (DMSO- d_6): δ = 2,079 (s, 6H, $-\text{CH}_3$); 2,274 (s, 6H, $-\text{CH}_3$); 5,08 (d, 4H, $-\text{NH}_2$); 6,672 (d, 2H, Aromat); 12,787 (s, 2H, $-\text{NH}$)

MS [m/z] (EI): 320 (M^+ , 100); 319 (M^+-H , 35); 305 (M^+-CH_3 , 20); 160(M^{2+} , 25)

IR [cm^{-1}] (KBr): 3333; 3050 ($\nu_{\text{NH}_2; \text{NH}}$); 1650 ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 1505 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$)

7.3.1.8. 4,4'-Di-(2-pyridylaldimino)-5,5',6,6'-tetramethylbibenzimidazolyl

2 g 4,4'-Diamino-5,5',6,6'-tetramethyl-bibenzimidazolyl (6,25 mmol) wurden in 40 ml wasserfreiem N,N-Dimethylformamid (DMF) und 50 μl Eisessig suspendiert und mit 1,7 g Pyridin-2-carbaldehyd (15,6 mmol) versetzt. Die Suspension wurde 12 h gerührt. Der hellgelbe Feststoff wurde abfiltriert und mit kaltem Methanol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 3,1 g (6,2 mmol); 99 %

$^1\text{H-NMR}$ [ppm] (DMSO- d_6): $\delta = 2,39$ (s, 6H, $-\text{CH}_3$); 2,471 (s, 6H, $-\text{CH}_3$); 7,241 (s, 2H, Ar); 7,556 (t, 2H, py); 8,003 (t, 2H, py); 8.333 (d, 2H, py); 8,761 (d, 2H, py); 9,386 (s, 2H, $-\text{N}=\text{CH}$); 13,08 (s, 2H, $-\text{NH}$)

MS [m/z] (CI mit H_2O): 499, M^+ (6,9)

IR [cm^{-1}] (KBr): 3452 ($\nu_{\text{N-H}}$); 1663 ($\nu_{\text{C=N}}$); 1619 ($\nu_{\text{C=N}}$)

Kristalldaten:

Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_8$
Molekulargewicht (ber.) (g/mol)	498,594
a (Å)	13,6813(5)
b (Å)	10,7842(4)
c (Å)	22,7602(8)
α (°)	90,00
β (°)	93,736(2)
γ (°)	90,00
V (Å ³)	3350,9(2)
Messtemperatur (K)	183(2)
Z	4
Dichte (ber.) ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1,274
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}'/\text{c}$
Kristallfarbe	gelb
Absorptionskoeffizient (cm^{-1})	0,82
min.-max. Transmission	0,9838-0,9903
gemessener Bereich:	$1,69^\circ < \theta < 27,65^\circ$
gemessene Reflexe	12534
unabhängige Reflexe	7602 ($R_{\text{int}}=0,0428$)
beob. Reflexe $F_0^2 > 2s (F_0^2)$	3495
verf./fixe Parameter	449/0
GOOF	0,906
$R1_{\text{obs.}}$	0,0736

wR2 _{obs.}	0,2033
Vollständigkeit Θ_{\max}	97,6%
R1 _{all}	0,1459
wR2 _{all}	0,2296
Restelektronendichte (e/Å ³):	1.414 / -0,313

7.3.2. Synthesen der Komplexverbindungen

7.3.2.1. 4,4'-Di-(2-pyridylaldimin-molybdäntetracarbonyl)-5,5',6,6'-tetramethyl-bibenzimidazolyl

445 mg Norbornadienyl-molybdän(0)-tetracarbonyl (1,6 mmol) wurde in 10 ml THF gelöst und zu einer Lösung von 388 mg 4,4'-Di-(2-pyridylaldimin)-5,5',6,6'-tetramethyl-bibenzimidazolyl (0,78 mmol) in 20 ml THF gegeben. Nach 45 min Rühren wurde die rote Lösung über eine G4 Fritte filtriert und die THF-Lösung vorsichtig mit 30 ml n-Hexan überschichtet und violette Kristalle auskristallisiert.

¹H-NMR [ppm] (CDCl₃): δ = 2,333 (s, 12 H, -CH₃); 7,167 (sd, 2H, Ar); 7,514 (td, 2H, py); 7,822 (t, 2H, py); 7,959 (d, 2H, py); 8,783 (d, 2H, py); 10,074 (s, 2H, -CH=N)

MS [m/z] (APCI in Toluol): 323 (M²⁺-2CO, 30); 282 (M²⁺-5CO, 100)

IR [cm⁻¹] (Nujol): 3394 ($\nu_{\text{N-H}}$); 2011 ($\nu_{\text{C=O}}$); 1906 ($\nu_{\text{C=O}}$); 1869 ($\nu_{\text{C=O}}$); 1820 ($\nu_{\text{C=O}}$)

UV-vis [nm] (THF): 543 (MLCT)

Kristalldaten:

Summenformel	C ₃₈ H ₂₆ N ₈ Mo ₂ O ₈
Molekulargewicht (ber.) (g/mol)	914,546
a (Å)	8,6974(4)
b (Å)	9,7714(7)
c (Å)	17,708(1)
α (°)	94,816 (3)
β (°)	101,916(3)
γ (°)	95,724(3)
V (Å ³)	1473,1(1)

Messtemperatur (K)	183(2)
Z	2
Dichte (ber.) ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1,434
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Kristallfarbe	purpurrot
Absorptionskoeffizient (cm^{-1})	4,95
min.-max. Transmission	0,9430-0,9568
gemessener Bereich:	$2,44^\circ < \Theta < 27,50^\circ$
gemessene Reflexe	10171
unabhängige Reflexe	6558 ($R_{\text{int}}=0,0567$)
beob. Reflexe $F_0^2 > 2s (F_0^2)$	4404
verf./fixe Parameter	353/0
GOOF	0,958
$R1_{\text{obs.}}$	0,0511
$wR2_{\text{obs.}}$	0,1317
Vollständigkeit Θ_{max}	96,8%
$R1_{\text{all}}$	0,0731
$wR2_{\text{all}}$	0,1366
Restelektronendichte ($e/\text{\AA}^3$):	2.181 / -0,914

7.3.2.2. Bis(di-4,4'-tert-butyl-2,2'-bipyridyl)-dichloro-ruthenium(II)(1)

20 g Di-4,4'-tert-butyl-2,2'-bipyridyl (75 mmol) wurden zusammen mit 9,1 g polymeren Cylooctadienyl-dichloro-ruthenium(II) (37 mmol) in 50 ml DMF gelöst und für 72 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde zur Trockne eingeeengt und restliches Lösungsmittel durch sorgfältiges Trocknen am Vakuum entfernt. Der erhaltenen Feststoff wurde zerstoßen und mit Toluol in einem Soxhlet-extraktor so lange extrahiert, bis eine klare farblose Lösung zurück floss. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde ein mit Spuren an Tris(di-4,4'-tert-butyl-2,2'-bipyridyl)-ruthenium(II)chlorid verunreinigtes Produkt erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ [ppm] (DMSO- d_6): $\delta = 1,304$ (s, 18 H, $-\text{CH}_3$); 1,517 (s, 18H, $-\text{CH}_3$); 7,078 (d, 2H, Ar); 7,498 (d, 2H, Ar); 7,678 (d, 2H, Ar); 8,417 (s, 2H, Ar); 8,544 (s, 2H, Ar); 10,073 (d, 2H, Ar)

MS [m/z] (ESI in Methanol): 705 ($\text{M}^+-\text{Cl}+\text{CH}_3\text{OH}$, 100); 673 (M^+-Cl , 28)

IR [cm^{-1}] (KBr): 3071 ($\nu_{\text{C-H}}$ (aromat)); 2957 ($\nu_{\text{C-H}}$ (aliphatic)); 1611 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$); 1534 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$); 1477 ($\nu_{\text{Ru-N}}$); 1411 ($\nu_{\text{C-C}}$ (aliphatic)); 1366 ($\nu_{\text{C-H}}$ (aliphatic));

7.3.2.3. Bis-(di-4,4'-*tert.*butyl-2,2'-bipyridyl)-5,5'-dimethyl-bibenzimidazolylruthenium(II)-hexafluorophosphat

400 mg Verbindung **1** (0,565 mmol) wurden in einem Gemisch aus 80 ml Ethanol und 20 ml Wasser gelöst. 177 mg 5,6'-Dimethylbibenzimidazolyl (0,678 mmol) wurden darin suspendiert. Die Suspension wurde für 8 h unter Rückfluss gekocht. Überschüssiger Ligand wurde abfiltriert und die Lösung für weitere Umsetzungen auf 30 ml eingeeengt und mit einem Überschuss NH_4PF_6 , in 50 ml Wasser gelöst, versetzt. Das ausgefallene Hexafluorophosphatsalz wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und sorgfältig getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$ [ppm] (Aceton- d_6) 1): $\delta = 1,28$ (s, 18 H, $-\text{CH}_3$); 1,35 (s, 18H, $-\text{CH}_3$); 5,54 (s, 2H, bbzim-Ar); 7,24 (d, 2H, bbzim-Ar); 7,38 (d, 2H, Ar); 7,68 (m 4H, bbzimAr/Ar); 8,05 (m, 4H, Ar); 8,79 (s, 2H, Ar); 8,93 (s, 2H, Ar)

$^1\text{H-NMR}$ [ppm] (Aceton- d_6) 2): $\delta = 1,28$ (s, 18 H, $-\text{CH}_3$); 1,35 (s, 18H, $-\text{CH}_3$); 5,64 (s, 2H, bbzim-Ar); 6,94 (d, 2H, bbzim-Ar); 7,38 (d, 2H, Ar); 7,68 (d, 2H, Ar); 8,05 (m, 4H, Ar); 8,79 (m, 4H, bbzimAr/ Ar); 8,89 (s, 2H, Ar)

MS [m/z] (EI): 899 (M^+-H , 100)

Kristalldaten:

Summenformel	$\text{C}_{52}\text{H}_{62}\text{N}_8\text{RuP}_2\text{F}_{12}$
Molekulargewicht (ber.) (g/mol)	1190.22
a (Å)	29,214(1)
b (Å)	12,6048(4)
c (Å)	20,6819(8)

α (°)	90,00
β (°)	122,806(2)
γ (°)	90,00
V (Å ³)	6401,2(4)
Messtemperatur (K)	183(2)
Z	4
Dichte (ber.) (g*cm ⁻³)	1,393
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Kristallfarbe	rotbraun
Absorptionskoeffizient (cm ⁻¹)	3,8
gemessener Bereich:	2,59° < θ < 27,51°
gemessene Reflexe	11937
unabhängige Reflexe	7222 (R _{int} =0,038)
beob. Reflexe $F_0^2 > 2s (F_0^2)$	5332
verf./fixe Parameter	383/4
GOOF	1,048
R _{1 obs.}	0,062
wR _{2 obs.}	0,177
Vollständigkeit θ_{\max}	97,9%
R _{1 all}	0,084
wR _{2 all}	0,188
Restelektronendichte (e/Å ³):	0.917 / -0,683

7.3.2.4. Di-(bis-4,4'-^{tert}.butyl-2,2'-bipyridyl)-4,7'-dinitro-5,5',6,6'-tetramethyl-bi-benzimidazolylruthenium(II)-hexafluorophosphat (2)

300 mg Bis(di-4,4'^{tert}.butyl-2,2'-bipyridyl)-dichloro-ruthenium(II) (1) (0,47 mmol) wurden in 20 ml frisch destilliertem amin- und sauerstofffreiem DMF gelöst und zu einer siedenden Lösung aus 200 mg 4,4'-Dinitro-5,5',6,6'-tetramethylbibenzimidazolyl (0,52 mmol) in 50 ml DMF getropft. Die Lösung wurde noch weitere 6 h gekocht. Nach Übernachten bei -20 °C wurde der auskristallisierte überschüssige Ligand von

der kalten Lösung abfiltriert und die Lösung zur Trockne eingengt. Zur vollständigen Abtrennung von Ligandresten wurde der Rückstand in heißem Acetonitril aufgenommen und filtriert. Um Nebenprodukte zu entfernen, wurde aus wenig Ethanol und konzentrierter Salzsäure umkristallisiert und die gelösten Nebenprodukte wurden abgetrennt. Anschließend wurde der Komplex in 10 ml Ethanol aufgenommen mit Ammoniak auf $\text{pH}=7$ eingestellt und mit einem Überschuss NH_4PF_6 , in 50 ml Wasser gelöst, versetzt. Das ausgefallene Hexafluorophosphatsalz wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und sorgfältig getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$ [ppm] (Aceton-d_6): $\delta = 1,335$ (s, 9H, $-\text{CH}_3$); $1,498$ (s, 9H, $-\text{CH}_3$); $2,122$ (s, 6H, $-\text{CH}_3$ -bbzim); $2,402$ (s, 6H, $-\text{CH}_3$ -bbzim); $5,727$ (s, 2H, Ar-bbzim); $7,486$ (dd, 2H, Ar); $7,662$ (dd, 2H, Ar); $8,039$ (d, 2H, Ar); $8,099$ (d, 2H, Ar); $8,770$ (d, 2H, Ar); $8,909$ (d, 2H, Ar)

MS [m/z] (ESI mit Methanol): 1017, $\text{M}^+-2\text{PF}_6^-$, (100)

UV-vis [nm] (THF): 501 (MLCT), $\epsilon = 12670 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$

Emission [nm] (Ethanol): 630 (77K)

Kristalldaten:

Summenformel	$\text{C}_{132}\text{H}_{130}\text{N}_{20}\text{O}_{20}\text{F}_{12}\text{Ru}_2$
Molekulargewicht (ber.) (g/mol)	2746.768
a (Å)	12,4681(2)
b (Å)	16,8716(3)
c (Å)	18,3254(3)
α (°)	88,0180 (10)
β (°)	82,4870(10)
γ (°)	69,8790(10)
V (Å ³)	3588,31(10)
Messtemperatur (K)	183(2)
Z	1
Dichte (ber.) (g $\cdot\text{cm}^{-3}$)	1,394
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$
Kristallfarbe	orange

Absorptionskoeffizient (cm ⁻¹)	3,03
min.-max. Transmission	0,9703-0,9761
gemessener Bereich:	1,72° < Θ < 27,46°
gemessene Reflexe	28958
unabhängige Reflexe	16349 (R _{int} =0,0321)
beob. Reflexe $F_0^2 > 2s(F_0^2)$	13126
verf./fixe Parameter	940/0
GOOF	1,058
R1 _{obs.}	0,0646
wR2 _{obs.}	0,1643
Vollständigkeit • _{max}	99,6%
R1 _{all}	0,0842
wR2 _{all}	0,1776
Restelektronendichte (e/Å ³):	2.128 / -0,816

7.3.2.5. Di-(bis-4,4'-^{tert.}butyl-2,2'-bipyridyl)-4,7'-dinitro-5,5',6,6'-tetramethyl-benzimidazolylruthenium(II)-magnesiumbromid (6)

50 mg Komplex **2** (38,2 µmol) wurden in 10 ml THF gelöst und mit einem Überschuss an Magnesiumhexamethyldisilazanat versetzt und 10 min gerührt. Durch Mischen mit 30 ml Hexan wurde der deprotonierte Komplex vollständig ausgefällt und abfiltriert. Das Filtrat wurde mit 5 ml Hexan nachgewaschen und anschließend in 10 ml THF aufgenommen. Die Lösung wurde mit einem Überschuss von 100 µl einer gesättigten THF-Lösung von Magnesiumbromid versetzt.

MS [m/z] (ESI mit THF): 1017 (M⁺-MgBr₂, 100)

UV-vis [nm] (THF): 505 (MLCT)

Emission [nm] (THF): 627 (293 K)

7.3.2.6. Di-(bis-4,4'-^{tert.}butyl-2,2'-bipyridyl)-4,7'-dinitro-5,5',6,6'-tetramethyl-benzimidazolylruthenium(II)-magnesiumbromid-CO₂-Komplex

Durch die Lösung von magnesiumbromidhaltigem Komplex **6** in THF wurde Kohlendioxid der Reinheitsstufe 5.0 (99,9990%) für etwa 1 min geleitet. Der Gasstrom erzeugte dabei eine gleichmäßige schwache Blasenbildung. Überschüssiges Gas

wurde durch eine Kanüle in einem Septum abgeleitet. Anschließend wurde die Lösung etwa 20 min gerührt.

UV-vis [nm] (THF): 505 (MLCT)

Emission [nm] (THF): 635 (293 K)

7.3.2.7. Di-(bis-4,4'-^{tert.}butyl-2,2'-bipyridyl)-4,7'-dinitro-5,5',6,6'-tetramethyl-benzimidazolylruthenium(II)-bis(acetylacetonato)mangan(II) (7)

50 mg Komplex **3** (38,2 μmol) wurden in 10 ml THF gelöst und mit einem Überschuss an Lithiumhexamethyldisilazanat versetzt und 10 min gerührt. Durch Mischen mit 30 ml Hexan wurde der deprotonierte Komplex vollständig ausgefällt und abfiltriert. Das Filtrat wurde mit 5 ml Hexan nachgewaschen und anschließend in 10 ml THF aufgenommen. Die Lösung wurde mit 9,7 mg Bis(acetylacetonato)mangan(II) (38,2 μmol) versetzt und unter Rühren für 2 h zum Erhitzen erhitzt.

MS [m/z] (ESI mit THF): 1169 (M^+ -acac, 100)

UV-vis [nm] (THF): 506 (MLCT)

Emission [nm] (THF): 680 (293 K)

7.3.2.8. Di-(bis-4,4'-^{tert.}butyl-2,2'-bipyridyl)-4,7'-dinitro-5,5',6,6'-tetramethyl-benzimidazolylruthenium(II)-kupfer(I)-tetrafluoroborat (8)

50 mg Komplex **2** (38,2 μmol) wurden in 10 ml THF gelöst und mit einem Überschuss an Lithiumhexamethyldisilazanat versetzt und 10 min gerührt. Durch Mischen mit 30 ml Hexan wurde der deprotonierte Komplex vollständig ausgefällt und abfiltriert. Das Filtrat wurde mit 5 ml Hexan nachgewaschen und anschließend in 10 ml THF aufgenommen. Die Lösung wurde mit einem Überschuss an Tetrakis(acetonitril)-kupfer(I)-tetrafluoroborat versetzt und unter Rühren für 2 h zum Sieden erhitzt. Nicht umgesetztes Kupfer(I)tetrafluoroborat wurde nach Abkühlen auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ abfiltriert.

MS [m/z] (ESI mit THF): 1079,8 (M_2^{2+} - BF_4 , 100)

UV-vis [nm] (THF): 501 (MLCT)

Emission [nm] (THF): 677 (293 K)

7.3.2.9. Di-(bis-4,4'-^{tert}-butyl-2,2'-bipyridyl)-4,7'-dinitro-5,5',6,6'-tetramethyl-benzimidazolylruthenium(II)-rhodium(I)chlorid (9)

50 mg Komplex **2** (38,2 μmol) wurden in 10 ml THF gelöst und mit einem Überschuss an Lithiumhexamethyldisilazanat versetzt und 10 min gerührt. Durch Mischen mit 30 ml Hexan wurde der deprotonierte Komplex vollständig ausgefällt und abfiltriert. Das Filtrat wurde mit 5 ml Hexan nachgewaschen und anschließend in 10 ml THF aufgenommen. Die Lösung wurde mit einem Überschuss an dimeren 1,5-Cyclooctadienylrhodium(I)chlorid versetzt und unter Rühren für 6 h zum Sieden erhitzt. Nicht umgesetzter Rhodiumausgangskomplex wurde bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ auskristallisiert und abgesaugt.

MS[m/z] (ESI mit THF): 1243 ($(\text{M}_2+\text{thf}+\text{cod})^{2+}$, 100)

UV-vis [nm] (THF): 512 (MLCT)

Emission [nm] (THF): 686 (293 K)

7.3.2.10. Bis-(di-4,4'-^{tert}-butyl-2,2'-bipyridyl)-4,7'-diamino-5,5',6,6'-tetramethyl-benzimidazolylruthenium(II)-hexafluorophosphat (3)

400 mg von Verbindung **2** (0,37 mmol) wurden in 35 ml Ethanol gelöst und mit 20 ml konzentrierter Salzsäure und 30 ml Wasser verdünnt. Zu dieser Lösung wurden portionsweise 800 mg Zinn(II)chlorid (3,52 mmol) gegeben und die Mischung zum Sieden erhitzt. Nach einer Stunde Kochen unter Rückfluss entstand eine klare dunkelrote Lösung. Nach dem Abkühlen wurde das Ethanol abdestilliert, der Niederschlag abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Das Filtrat wurde in Methylchlorid gelöst, vom Rückstand befreit und zur Trockne eingeeengt. Das Hexafluorophosphatsalz wurde durch Lösen in 10 ml Ethanol, Neutralisation mit Ammoniak und Versetzen mit einem Überschuss NH_4PF_6 , gelöst in 50 ml Wasser, erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ [ppm] (THF- d_8): $\delta = 1,364$ (s, 9H, $-\text{CH}_3$); $1,474$ (s, 9H, $-\text{CH}_3$); $1,985$ (s, 6H, $-\text{CH}_3$ -bbzim); $2,064$ (s, 6H, $-\text{CH}_3$ -bbzim); $4,912$ (s, 2H, Ar-bbzim); $7,436$ (dd, 2H, Ar); $7,588$ (dd, 2H, Ar); $7,839$ (d, 2H, Ar); $7,885$ (d, 2H, Ar); $8,473$ (d, 2H, Ar); $8,535$ (d, 2H, Ar)

MS [m/z] (ESI mit Methanol): 957 ($\text{M}^+-1-2\text{PF}_6^-$, 100)

UV-vis [nm] (THF): 488 (MLCT); $\epsilon = 12870\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Emission [nm] (THF): 645 (293 K)

7.3.2.11. Di-(bis-4,4'-^{tert}-butyl-2,2'-bipyridyl)-4,7'-diamino-5,5',6,6'-tetramethyl-benzimidazolylruthenium(II)-magnesiumbromid (10)

50 mg Komplex **3** (40,1 μmol) wurden in 10 ml THF gelöst, mit einem Überschuss an Magnesiumhexamethyldisilazanat versetzt und 10 min gerührt. Durch Mischen mit 30 ml Hexan wurde der deprotonierte Komplex vollständig ausgefällt und abfiltriert. Das Filtrat wurde mit 5 ml Hexan nachgewaschen und anschließend in 10 ml THF aufgenommen. Die Lösung wurde mit einem Überschuss von 100 μl einer gesättigten THF-Lösung von Magnesiumbromid versetzt.

UV-vis [nm] (THF): 470 (MLCT)

Emission [nm] (THF): 630 (293 K)

7.3.2.12. Di-(bis-4,4'-^{tert}-butyl-2,2'-bipyridyl)-4,7'-diamino-5,5',6,6'-tetramethyl-benzimidazolylruthenium(II)-magnesiumbromid-CO₂-Komplex

Durch die Lösung des magnesiumbromidhaltigen Komplexes **10** in THF wurde Kohlendioxid der Reinheitsstufe 5.0 für etwa 1 min geleitet. Der Gasstrom erzeugte dabei eine gleichmäßige schwache Blasenbildung. Überschüssiges Gas wurde durch eine Kanüle in einem Septum abgeleitet. Anschließend wurde die Lösung etwa 20 min gerührt.

UV-vis [nm] (THF): 470 (MLCT)

Emission [nm] (THF): 630 (293 K)

7.3.2.13. Di-(bis-4,4'-^{tert}-butyl-2,2'-bipyridyl)-4,7'-diamino-5,5',6,6'-tetramethyl-benzimidazolylruthenium(II)-bis(acetylacetonato)mangan(II) (11)

50 mg Komplex **3** (40,1 μmol) wurden in 10 ml THF gelöst und mit einem Überschuss an Lithiumhexamethyldisilazanat versetzt und 10 min gerührt. Durch Mischen mit 30 ml Hexan wurde der deprotonierte Komplex vollständig ausgefällt und abfiltriert. Das Filtrat wurde mit 5 ml Hexan nachgewaschen und anschließend in 10 ml THF aufgenommen. Die Lösung wurde mit 10,2 mg Bis(acetylacetonato)mangan(II) (40,1 μmol) versetzt und unter Rühren 4 h zum Sieden erhitzt.

MS [m/z] (ESI mit THF): 1182 (M^+ -acac+THF, 15); 1110 (M^+ -acac, 100); 957 (M^+ -Mn(acac)₂, 45)

UV-vis [nm] (THF): 536 (MLCT)

7.3.2.14. Di-(bis-4,4'-^{tert.}butyl-2,2'-bipyridyl)-4,7'-di-(2-pyridinaldimin)-5,5',6,6'-tetramethyl-bibenzimidazolylruthenium(II)-hexafluorophosphat (4)

150 mg Komplex **3** (0,12 mmol) wurden in 10 ml (THF) gelöst, mit 28 mg Pyridin-2-carbaldehyd (0,26 mmol) versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde in 30ml n-Hexan eingetragen und der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet.

¹H-NMR [ppm] (CD₃CN): δ = 1,377 (s, 18H, -CH₃); 1,572 (s, 18 H, -CH₃); 2,137 (s, 6H, -CH₃); 2,231 (s, 6H, -CH₃); 5,300 (s, 2H, Ar-bbzim); 7,200 – 8,812 (m, 22H, Ar-bipy, Ar-py, =CH-)

MS [m/z] (ESI mit THF): 1135 (M^+ -H-2PF₆, 100); 1046 (M^+ -C-C₅H₄N-2PF₆, 25)

UV-vis [nm] (THF): 450 (b, MLCT)

Emission [nm] (THF) 645 (293 K)

7.3.2.15. Bis-(di-4,4'-^{tert.}butyl-2,2'-bipyridyl)-4,7'-di-(4-^{tert.}butyl-salizylaldehyd)-5,5',6,6'-tetramethyl-bibenzimidazolylruthenium(II)-hexafluorophosphat (5)

150 mg Komplex **3** (0,12 mmol) wurden in 10 ml Tetrahydrofuran (THF) gelöst, mit 46,3 mg 4-^{tert.}Butylsalizylaldehyd (0,26 mmol) versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fiel das Produkt teilweise aus. Zur Vervollständigung der Fällung wurden 30 ml n-Hexan in die Lösung eingetragen und der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet.

¹H-NMR [ppm] (CD₂Cl₂): δ = 1,289 (s, 18H, -CH₃); 1,402 (s, 18H, -CH₃); 1,506 (s, 18H, -CH₃); 2,078 (s, 6H, -CH₃); 2,205 (s, 6H, -CH₃); 5,337 (s, 2H, Ar-bbzim); 6,913 (d, 2H, Ar-salizyl); 7,326 (dd, 4H, Ar); 7,373-7,548 (m, 4H, Ar-salizyl); 7,834 (dd, 4H, Ar); 8,273 (dd, 4H, Ar); 8,706 (s, 2H, =CH-)

MS [m/z] (ESI mit THF): 1277,5 (M^+ -H-2PF₆, 100); 1117,5 (M^+ -C-C₆H₃OHC(CH₃)₃-2PF₆, 10)

UV-vis [nm] (THF): 465 (b, MLCT)

Emission [nm] (THF): 690 (293 K)

7.3.2.16. Bis-(di-4,4'-tert-butyl-2,2'-bipyridyl)-4,7'-di-(4-tert-butylsalicyl-aldimin)-5,5',6,6'-tetramethyl-bi-benzimidazolylruthenium(II)-magnesiumbromid-CO₂-Komplex

50 mg Komplex **5** (31,9 µmol) wurden in 10 ml THF gelöst, mit einem Überschuss an Magnesiumhexamethyldisilazanat versetzt und 10 min gerührt. Durch Mischen mit 30 ml Hexan wurde der deprotonierte Komplex vollständig ausgefällt und abfiltriert. Das Filtrat wurde mit 5 ml Hexan nachgewaschen und anschließend in 10 ml THF aufgenommen. Die Lösung wurde mit einem Überschuss von 100 µl einer gesättigten THF-Lösung von Magnesiumbromid versetzt.

UV-vis [nm] (THF): 538 (MLCT)

Emission [nm] (THF): 690 (293 K)

7.3.2.17. Bis-(di-4,4'-tert-butyl-2,2'-bipyridyl)-4,7'-di-(4-tert-butylsalicyl-aldimin)-5,5',6,6'-tetramethyl-bi-benzimidazolylruthenium(II)-magnesiumbromid-CO₂-Komplex

Durch die Lösung des magnesiumbromidhaltigen Komplexes **12** in THF wurde Kohlendioxid der Reinheitsstufe 5.0 für etwa 1 min geleitet. Der Gasstrom erzeugte dabei eine gleichmäßige schwache Blasenbildung. Überschüssiges Gas wurde durch eine Kanüle in einem Septum abgeleitet. Anschließend wurde die Lösung etwa 20 min gerührt.

UV-vis [nm] (THF): 518 (MLCT)

Emission [nm] (THF): 665 (293 K)

7.3.2.18. Bis-(di-4,4'-tert-butyl-2,2'-bipyridyl)-4,7'-di-(4-tert-butyl-salizyl-aldimino-acetylacetonato-nickel(II))-5,5',6,6'-tetramethyl-bibenzimidazolylruthenium(II)-hexafluorophosphat (12)

100 mg Komplex **5** (63,8 µmol) wurde zusammen mit 33 mg Bis(acetylacetonato)-nickel(II) (128 µmol) in 50 ml Toluol suspendiert und für 3 h zum Sieden erhitzt. Dabei klarte die Lösung vollständig auf. Nach Abkühlen fiel ein Teil des Produktes aus. Die Fällung konnte durch Zugabe von 100 ml n-Hexan vervollständigt werden. Das Produkt wurde abgesaugt und getrocknet.

MS [m/z] (ESI mit THF): 1668,8 ($M^+-2(\text{acac})-2\text{PF}_6+2\text{H}$, 10); 1564,8 ($M^+-2\text{H}-3(\text{acac})-2\text{PF}_6+\text{THF}$, 60); 1407,9 ($M^+-\text{Ni}-4(\text{acac})-3\text{H}-2\text{PF}_6+\text{THF}$, 100); 1334 ($M^+-\text{Ni}-4(\text{acac})-3\text{H}-2\text{PF}_6$, 75)

UV-vis [nm] (THF): 462 (MLCT)

Emission (nm) (THF): 629 (293 K)

7.3.3. Katalytische Reaktionen

Die Katalysen wurden paarweise parallel durchgeführt. Dabei liefen gleichzeitig eine Reaktion mit Bestrahlung durch eine handelsübliche 150 W Photolampe und eine Reaktion unter Lichtausschluss in einem mit Wasser gefüllten Becherglas ab. Im Wasserbad wurde mittels Kontaktthermometer eine Temperatur von 55 °C eingestellt.

850 mg p-Bromtoluol (5 mmol) wurden in 5 ml THF gelöst und mit 2 mg Katalysator, gelöst in 0,2 ml THF versetzt. Für die Reaktion unter Lichtausschluss wurde das Reaktionsgefäß mit Aluminiumfolie vollständig umwickelt. Die Reaktionsmischung wurde mit 5,5 ml einer 1 molaren THF-Lösung von Mesitylmagnesiumbromid (5,5 mmol) versetzt. Im Wasserbad wurde der Ansatz 4 h gerührt und bestrahlt. Nach der Reaktion wurde die erkaltete Lösung mit 5 ml Wasser vorsichtig hydrolysiert und ausgefallenes Magnesiumhydroxid mit 1 ml konzentrierter Salzsäure aufgelöst. Die Lösung wurde mit 10 ml Toluol versetzt, die organische Phase von der wässrigen Phase getrennt und die THF/Toluol-Lösung mit Natriumcarbonat getrocknet. Die bei der Reaktion entstandenen Produkte wurden durch GC und GC-MS bestimmt.

Literaturverzeichnis

- [1] G.W. Wetherill; *Annu. Rev. Earth Planet Sci.* **1990**, *18*, 205-256
- [2] A.F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter & Co., Berlin, **1985**, 718
- [3] A.F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter & Co., Berlin, **1985**, 720
- [4] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **1991**, 356
- [5] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **1991**, 552
- [6] a) R.P.A. Sneeden; *L'Actualité Chimique* **1979**, February, 22; b) K. Weissermel, H. J. Arpe; *Industrielle Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1976**, 297; c) F. Asinger; *Die Petrolchemische Industrie*, vol. 2, Akademie Verlag, Berlin, **1971**, 1089
- [7] a) D. Walther, H. Schönberg, E. Dinjus, J. Sieler, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *334*, 377; b) M.T. Reetz, W. Könen, T. Strack, *Chimica* **1993**, *47*, 493 c) U. Kreher, S. Schebesta, D. Walther, *Z. anorg. allg. Chem.* **1998**, *624*, 602
- [8] E. Dinjus, W. Leitner; *Applied Organometallic Chemistry* **1995**, *9(1)*, 43-50;
- [9] a) W. Leitner, E. Dinjus, F. Gassner; *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 257-266; b) F. Gassner, E. Dinjus, H. Goßrls, W. Leitner; *Organometallics* **1996**, *15*, 2078-2082; c) R. Noyori, P.G. Jessop, T. Ikariya, Y. Hsiao, *J. Amer. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 344
- [10] a) S.L. Wells, J.M. DeSimone, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 534-544; b) B. Cornils, W.A. Herrmann; *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, vol. 2, 1048-1072; c) G.W. Coates, M. Cheng, E.B. Lobkovsky; *J. Amer. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11018; d) D.J. Darensbourg, M.W. Holtcamp, G.E. Struck, M.S. Zimmer, S.A. Niezgoda, P. Rainey, J.B. Robertson, J.D. Draper, J.H. Reibenspies, *J. Amer. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 107
- [11] P. Hubert, O.G. Vitzthum, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 756
- [12] a) J.R. Knowles, *Annu. Rev. Biochem.* **1989**, *58*, 195; b) G. Waldrop, I. Rayment, H.M. Holden, *Biochemistry* **1994**, *33*, 10249; c) F.K. Athappilly, W.A. Hendrickson, *Structure* **1995**, *3*, 1407

- [13] a) J.B. Thoden, F.M. Raushel, G. Wesenberg, H.M. Holden, *J. Biol. Chem.* **1999**, *274*, 22502; b) J.B. Thoden, X. Huang, F.M. Raushel, H.M. Holden, *Biochemistry* **1999**, *38*, 16158; c) J.B. Thoden, G. Wesenberg, F.M. Raushel, H.M. Holden, *Biochemistry* **1999**, *38*, 2347; d) J.B. Thoden, T.J. Kappock, J. Stubbe, H.M. Holden, *Biochemistry* **1999**, *38*, 15480,
- [14] a) H. Kack, J. Sandmark, K.J. Gibson, G. Schneider, Y. Lindqvist, *Protein Sci.* **1998**, *7*, 2560; b) W. Huang, J. Jia, K.J. Gibson, W.S. Taylor, A.R. Rendina, G. Schneider, Y. Lindqvist, *Biochemistry* **1995**, *34*, 10985
- [15] a) W.A. King, J.E. Gready, T.J. Andrews, *Biochemistry* **1998**, *37*, 15414; b) W.W. Cleland, T.J. Andrews, S. Gutteridge, F.C. Hartman, G.H. Lorimer, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 549
- [16] R. Huber, *Angew. Chemie* **1989**, *101*, 849
- [17] a) W. Kühlbrand, D.N. Wang, Y. Fujiyoshi; *Nature* **1994**, *367*, 614; b) C.N. Hunter, R. van Grondelle, J.D. Olsen; *Trends Biochem. Sci.* **1989**, *14*, 72
- [18] J. Deisenhofer, H. Michel, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 872
- [19] G.S. Beddard, *Eur. Spectrosc. News* **1986**, *65*, 10
- [20] J.P. Allen, G. Feher, T.O. Yeates, H. Komiya, D.C. Rees, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 5730
- [21] R.A. Marcus, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1161
- [22] a) A.W. Rutherford, *Trends Biochem. Sci.* **1989**, *14*, 227; b) J. Barber, *Trends Biochem. Sci.* **1987**, *12*, 321
- [23] L. Sun, L. Hammarström, B. Åkermark, S. Styring, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 36
- [24] 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
- [25] H.E. Wages, K.L. Taft and S.J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1993**, *36*, 4985
- [26] a) C.S. McCowan, M.T. Caudle, C.E. Buss, *Abstr. Pap. Amer. Chem. Soc.* **2001**, *221*, INOR-518; b) Y. Musashi, T. Hamada, S. Sakaki, *J. Amer. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11320; c) G.J. Goodall, R. Prager, J.C. Wallace, D.B. Keeche, *FEBS Lett.* **1983**, *163*, 6
- [27] a) M.M. Benning, J.M. Kuo, F.M. Raushel, H.M. Holden, *Biochemistry* **1995**, *34*, 7973; b) S.B. Hong, J.M. Kuo, L.S. Mullins, F.M. Raushel, *J. Amer. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7580

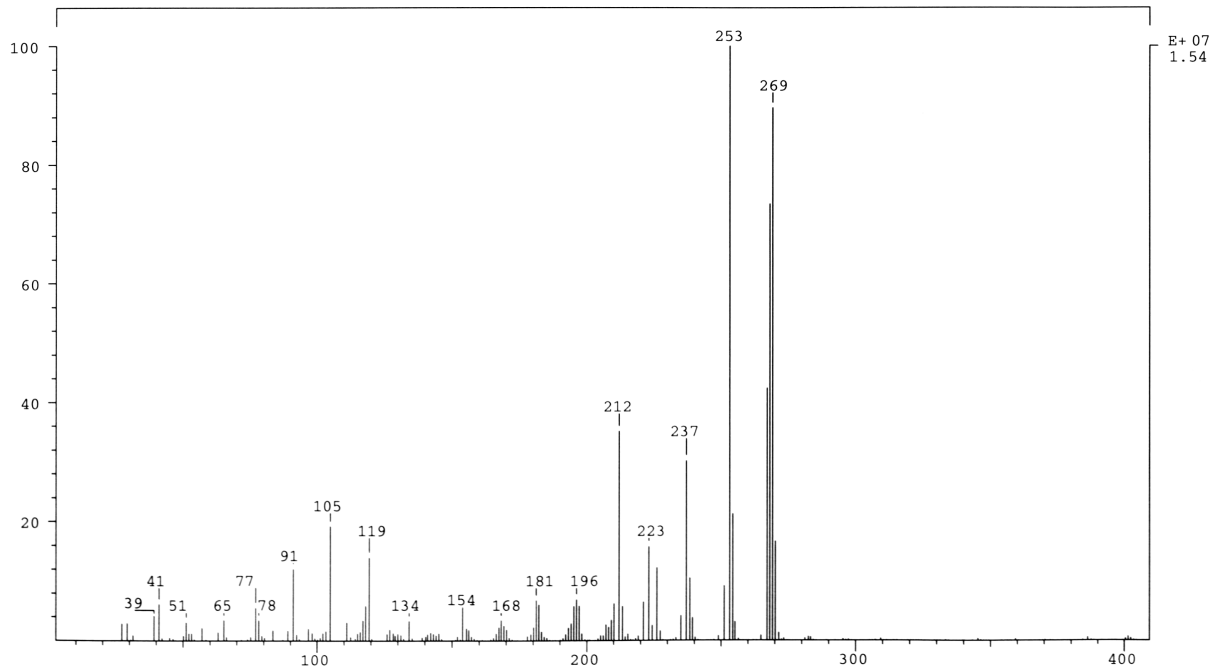
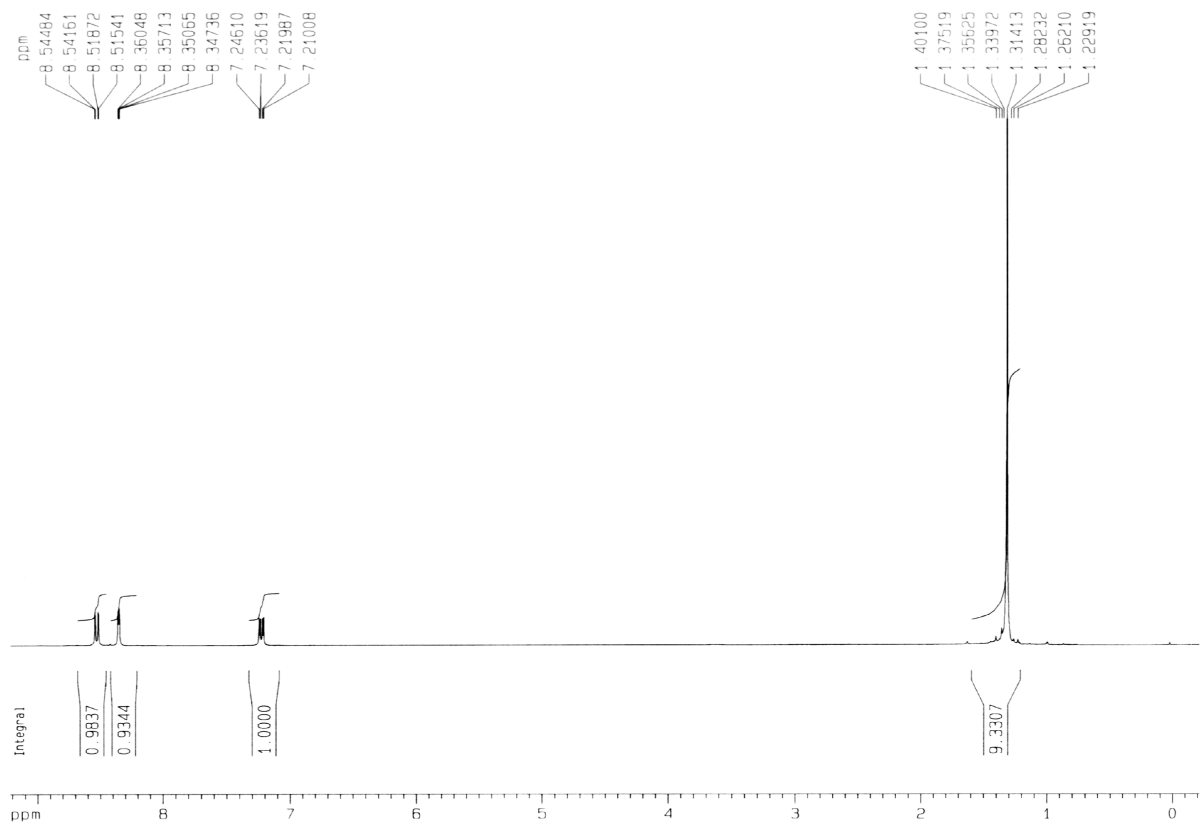
- [28] a) G.H. Lorimer, H.M. Miziorko, *Biochemistry* **1980**, *19*, 5321; b) G.H. Lorimer, *Biochemistry* **1981**, *20*, 1236; c) W.W. Cleland, T.J. Andrews, S. Gutteridge, F.C. Hartman, G.H. Lorimer, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 549
- [29] a) E. Jabri, M.B. Carr, R.P. Hausinger, P.A. Karplus, *Science* **1995**, *268*, 998; b) I.S. Park, R. Hausinger, *Science* **1995**, *267*, 1156; c) F. Meyer, H. Pritzkow, *Chem. Commun.* **1998**, 1555
- [30] I. Mathews, T.J. Kappock, J. Stubbe, S.E. Ealick, *Structure* **1999**, *7*, 1395
- [31] E. Meyer, T.J. Kappock, C. Osuji, J. Stubbe, *Biochemistry* **1999**, *38*, 3012
- [32] a) D. Walther, U. Ritter, R. Kempe, J. Sieler, B. Undeutsch, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1529; b) D. Walther, S. Geßler, U. Ritter, A. Schmidt, K. Hamza, W. Imhof, H. Görls, J. Sieler, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 281; c) D. Walther, S. Geßler, J. Sieler, *Z. anorg. allg. Chem.* **1995**, *21*, 635; d) D. Walther, C. Fugger, H. Schreer, R. Kilian, H. Görls, *Chem. Eur. J.* **2000**, *7*, 5214
- [33] a) D. Lindauer, J. Atzrodt, R. Beckert, H. Görls, *Liebigs Annalen* **1995**, *1*, 199; b) D. Lindauer, R. Becker, M. Döring, P. Fehling, H. Görls, *J. für Prakt. Chem.* **1995**, *337*, 143; c) J. Wuckelt, M. Döring, P. Langer, H. Görls, R. Beckert, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 365; d) T. Döhler, H. Görls, D. Walther, *Chem. Comm.* **2000**, *11*, 945; e) D. Walther, T. Döhler, N. Theyssen, H. Görls, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *8*, 2049
- [34] M. Ruben, D. Walther, R. Knake, H. Görls, R. Beckert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1055
- [35] a) D.M. Klassen, G.A. Crosby, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 1498; b) G.A. Crosby, R.J. Watts, D.H.W. Carstens, *Science* **1970**, *170*, 1195
- [36] A.D. Gafney, A.W. Adamson, *J. Amer. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8238
- [37] a) A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. Vonzelewsky, *Coor. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85; b) N.H. Damrauer, G. Cerullo, A. Yeh, T.R. Boussie, C.V. Shank, J.K. McCusker, *Science* **1997**, *275*, 54
- [38] V. Balzani, A. Juris, *Coor. Chem. Rev.* **2001**, *211*, 97
- [39] a) T.E. Keyes, D. Leane, R.J. Forster, C.G. Coates, J.J. McGarvey, M.N. Nieuwenhuyzen, E. Figgemeier, J.G. Vos, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5721; b) R. Lomoth, P. Huang, J. Zheng, L. Sun, L. Hammarström, B. Åkermark, S. Styring, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2965; c) M.L.A. Abrahamsson, H.B. Baudin, A. Tran,

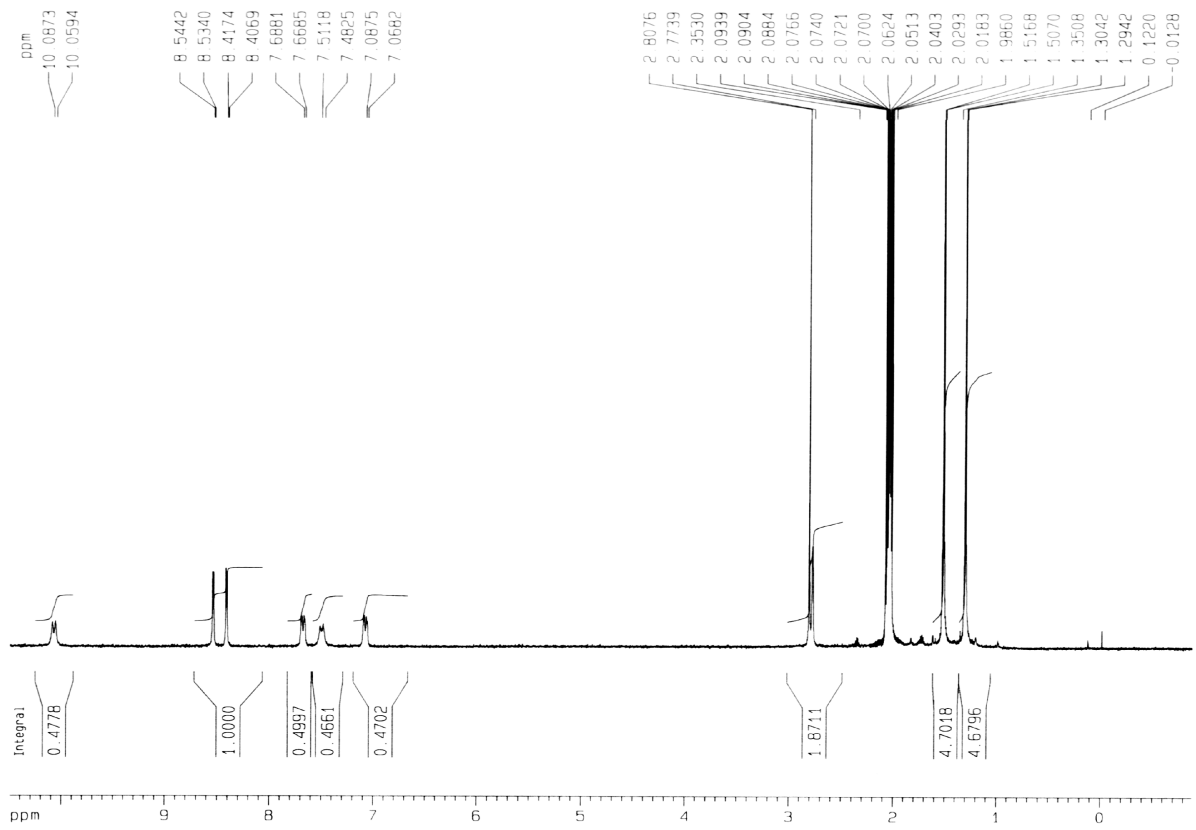
- C. Philouze, K.E. Berg, M.K. Raymond-Johansson, L.C. Sun, B. Åkermark, S. Styring, L. Hammarström, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1534
- [40] a) M.K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G.B. Deacon, C.A. Bignozzi, M. Grätzel, *J. Amer. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1613; b) R. Huber, J.E. Moser, M. Grätzel, J. Wachtveitl, *Chemical Physics* **2002**, *285*, 39; c) A.C. Lees, B. Evrard, T.E. Keyes, J.G. Vos, C.J. Kleverlaan, M. Alebbi, C.A. Bignozzi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2309
- [41] a) S. Rau, B. Schäfer, S. Schebesta, A. Grüßing, W. Poppitz, D. Walther, M. Duati, W.R. Browne, J.G. Vos, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1503; b) R.L. Paul, A.F. Morales, G. Accorsi, T.A. Miller, M.D. Ward, F. Barigelletti, *Inorg. Chem. Comm.* **2003**, *6*, 439; c) E.C. Constable, R.W. Handel, C.E. Housecroft, A.F. Morales, L. Flamigni, F. Barigelletti, *Dalton Trans.* **2003**, 1220
- [42] a) S. Serroni, G. Denti, S. Campagna, M. Ciano, V. Balzani, *J. Amer. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2944; b) S. Serroni, G. Denti, S. Campagna, A. Juris, M. Ciano, V. Balzani, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1493; c) C. Hortholary, C. Coudret, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2167; d) F. Loiseau, G. Marzanni, S. Quici, M.T. Indelli, S. Campagna, *Chem. Commun.* **2003**, 286
- [43] a) P. Huang, A. Magnuson, R. Lomoth, M. Abrahamsson, M. Tamm, L. Sun, B. van Rotterdam, J. Park, L. Hammarström, B. Åkermark, S. Styring, *J. Inorg. Biochem.* **2002**, *91*, 159 b) L. Sun, L. Hammarström, B. Åkermark, S. Styring, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 36
- [44] a) D. Burdinski, K. Wieghardt, S. Steenken, *J. Amer. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10781; b) D. Burdinski, E. Bothe, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 105
- [45] a) D.A. Morgenstern, R.E. Wittrig, P.E. Fanwick, C.P. Kubiak, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 6470; b) R.J. Haines, R.E. Wittrig, C.P. Kubiak, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4723
- [46] a) H. Hori, K. Koike, M. Ishizuka, K. Takeuchi, T. Ibusuki, O. Ishitani, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *530*, 169; b) K. Koike, H. Hori, M. Ishizuka, J.R. Westwell, K. Takeuchi, T. Ibusuki, K. Enjouji, H. Konno, K. Sakamoto, O. Ishitani, *Organomet.* **1997**, *16*, 5724; c) H. Hori, F.P.A. Johnson, K. Koike, O. Ishitani, T. Ibusuki, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1996**, *96*, 171, d) H. Hori, F.P.A. Johnson, K.

- Koike, K. Takeuchi, T. Ibusuki, O. Ishitani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1019
- [47] a) J. Newman, S. Gutteridge, *Structure*, **1994**, 2, 495; b) T.C. Taylor, I. Anderson, *Nat. Struct. Biol.* **1996**, 3, 95; c) G.H. Lorimer, S. Gutteridge, M.W. Madden, *Plant Molecular Biology* (eds.: E. von Weinstein, N. H. Chua), **1987**, 21, Plenum Press, New York
- [48] a) E. Kimura, X. Bu, M. Shionoya, S. Wada, S. Maruyama, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4542; b) E. Kimura, S. Wada, M. Shionoya, Y. Okazaki, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 770
- [49] a) A. Skirl, Diplomarbeit, Friedrich Schiller Universität, Jena, **1997**, b) M. Ruben, S. Rau, A. Skirl, K. Krause, D. Walther, J.G. Vos, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 303, 206
- [50] a) M. Haga, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, 45, L183; b) M. Haga, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 75, 29; c) A.M. Bond, M. Haga, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4507; d) M. Haga, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 77, L 39
- [51] a) D. Carmona, J. Ferrer, A. Mendoza, F.J. Lahoz, L.A. Oro, F. Viguri, J. Reyes, *Organomet.* **1995**, 14, 2066; b) M. Haga, T. Matsumura-Inoue, S. Yamabe, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 4148
- [52] D.P. Rillema, R. Sahai, P. Matthews, A. K. Edwards, R.J. Shaver, L. Morgan, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 167
- [53] S. Rau, *Dissertation*, Friedrich-Schiller-Universität, Jena, **2000**
- [54] T. B. Hadda, H. Le Bozec, *Polyhed.* **1988**, 7, 575
- [55] S. Rau, L. Böttcher, *unveröffentlichte Ergebnisse*, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Friedrich-Schiller-Universität, Jena
- [56] S. Rau, *Diplomarbeit*, Friedrich-Schiller-Universität, Jena, **1997**
- [57] C.L. Faser, N.R. Anastasi, J.J.S. Lamba, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 9314
- [58] a) J. Fawcett, E.G. Hope, R.D.W. Kemmitt, D.R. Paige, D.R. Russell, A.M. Stuart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3751; b) M. Cavazzini, F. Montanari, G. Pozzi, S. Quici, *J. Fluorine Chem.* **1999**, 94, 183; c) S. Kainz, D. Koch, W. Baumann, W. Leitner, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1699
- [59] E. Müller, G. Bernardinelli, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5979
- [60] B. Schäfer, *Diplomarbeit*, Friedrich-Schiller-Universität, Jena, **2002**
- [61] M.A. Bennett, G. Wilkinson, *Chem. Ind.* **1959**, 1516

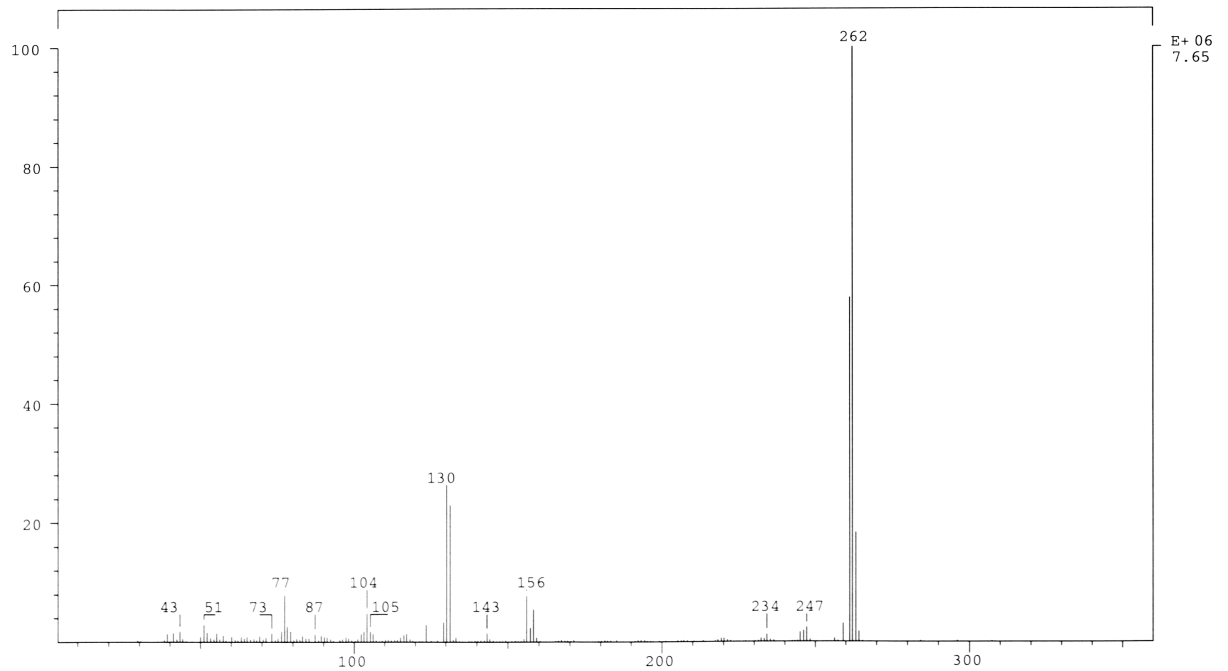
- [62] S. Rau, M. Ruben, T. Büttner, C. Temme, S. Dautz, H. Görls, D. Walther, A. Brodkorb, M. Duati, C. O'Connor, J.G. Vos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3649
- [63] S. Rau, L. Böttcher, S. Schebesta, M. Stollenz, H. Görls, D. Walther, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2800
- [64] a) S. Rau, T. Büttner, C. Temme, M. Ruben, H. Görls, D. Walther, M. Duati, S. Fanni, J. G. Vos, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 1621; b) A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A.J.M. Huxley, C.P. McCoy, J.T. Rademacher, T.E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1515; c) F. Barigelletti, L. Flamingi, G. Calogero, L. Hammarström, J.-P. Sauvage, J.P. Collin, *Chem. Commun.* **1998**, 2333
- [65] a) P. Reveco, R.H. Schmehl, W.R. Cherry, F.R. Fronczek, J. Selbin, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4078; b) E.I. Kapinus, H. Rau, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 5569; c) R. Ramaraj, V.M. Kumar, C.R. Raj, V. Ganesan, *J. Incl. Phen. Macroc. Chem.* **2001**, 40, 99
- [66] a) W. Humbs, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2220; b) A. Islam, N. Ikeda, K. Nozaki, T. Ohno, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **1997**, 106, 61; c) J.R. Lee, H.Y. Huang, W.L. Huang, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 323, 105; d) L. Ghizdavu, O. Lentzen, S. Schumm, A. Brodkorb, C. Moucheron, A. Kirsch-De Mesmaeker, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 1935
- [67] a) F. Wang, D.C. Neckers, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 665, 1; b) M. Hugul, E. Ercag, R. Apak, *J. Environ. Sci. Health Part A-Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* **2002**, 37, 365; c) J.H. Rigby, L.W. Mann, B.J. Myers, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 8773; d) K. Nakata, T. Takeda, J. Mihara, T. Hamada, R. Irie, T. Katsuki, *Chem.-Eur. J.* **2001**, 7, 3776; e) A. Maldotti, C. Bartocci, R. Amadelli, E. Polo, P. Battioni, D. Mansuy, *Chem. Commun.* **1991**, 1487
- [68] A.F. Littke, G.C. Fu, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4350
- [69] B. Heyn, B. Hippler, G. Kreisel, H. Schreer, D. Walther, *Anorg. Synthesechemie - Ein integriertes Praktikum*, Springer-Verlag, Heidelberg, **1990**
- [70] Z. Otwinowski & W. Minor, *Processing of X-Ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode*, in *Methods in Enzymology*, Vol. 276, Macromolecular Crystallography, Part A, edited by C.W. Carter & R.M. Sweet, Academic Press, San Diego, **1997**, 307-326
- [71] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467

[72] G.M. Sheldrick, *SHELXL-97*, University of Göttingen, Germany, **1993**

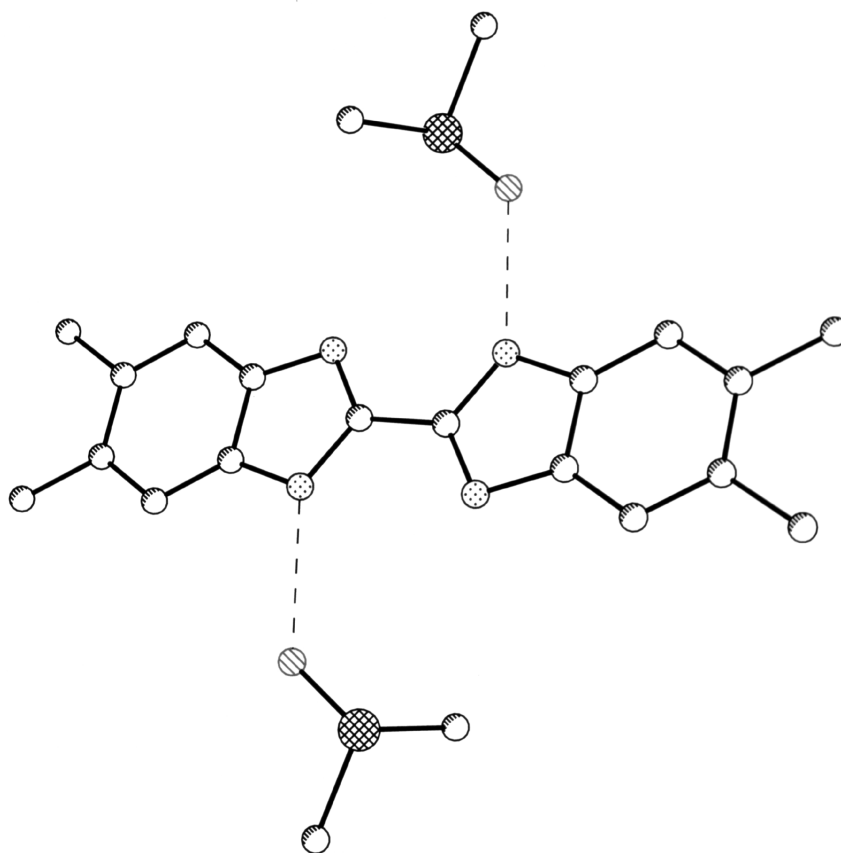
4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridyl: Massenspektrum (EI)4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridyl: NMR-Spektrum (CDCl₃)



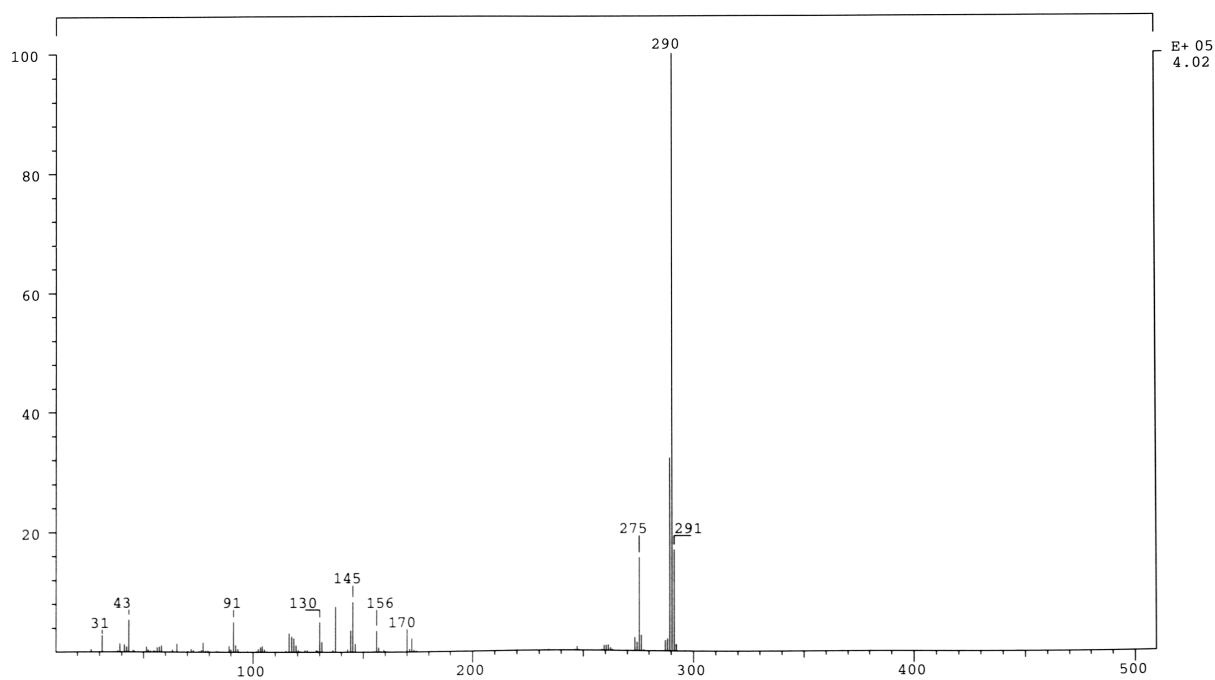
Bis(4,4'-di^{tert}-butyl-2,2'-bipyridyl)-dichloro-ruthenium(II): ¹H-NMR-Spektrum in Aceton



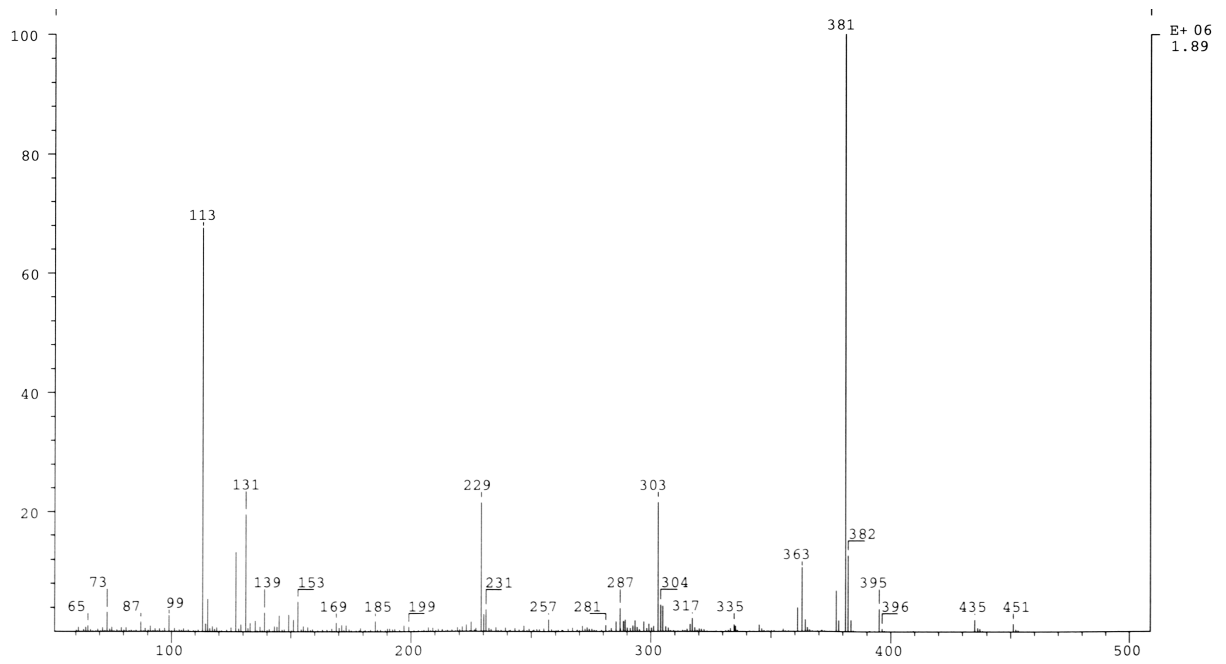
5,6'-Dimethyl-benzimidazolyl: Massenspektrum (EI)



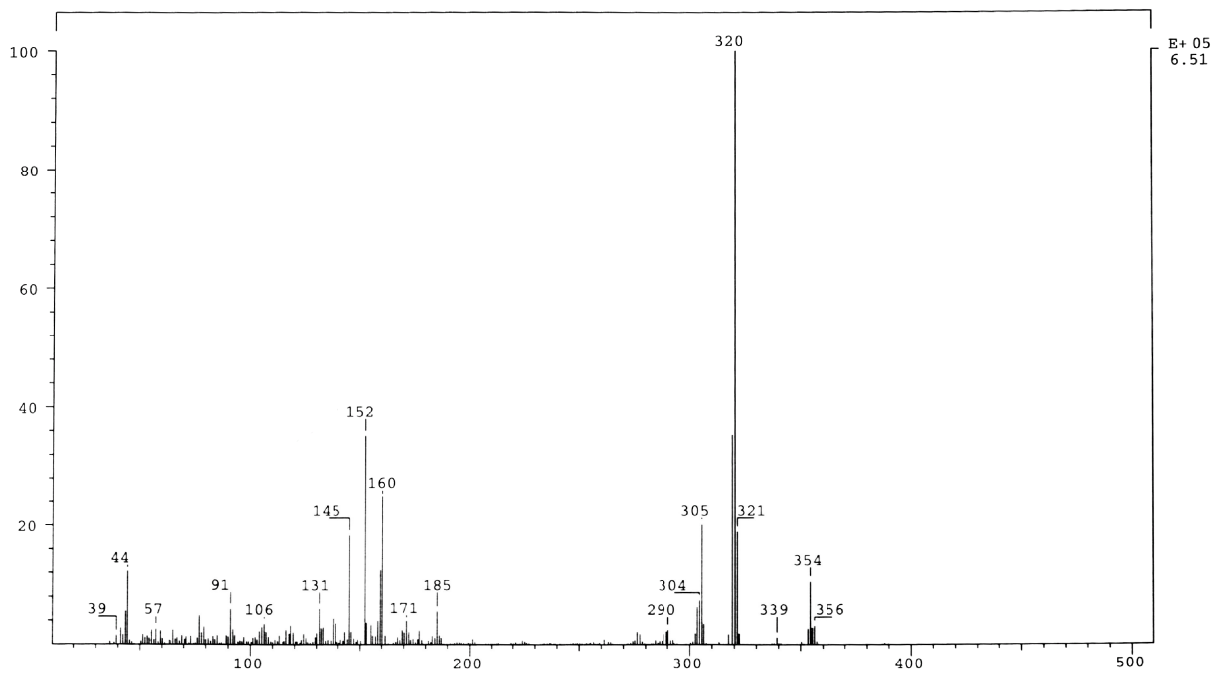
5,5',6,6'-Tetramethylbibenzimidazolyl: Molekülstruktur nach Röntgenkristallstruktur-analyse, kristallisiert aus DMSO



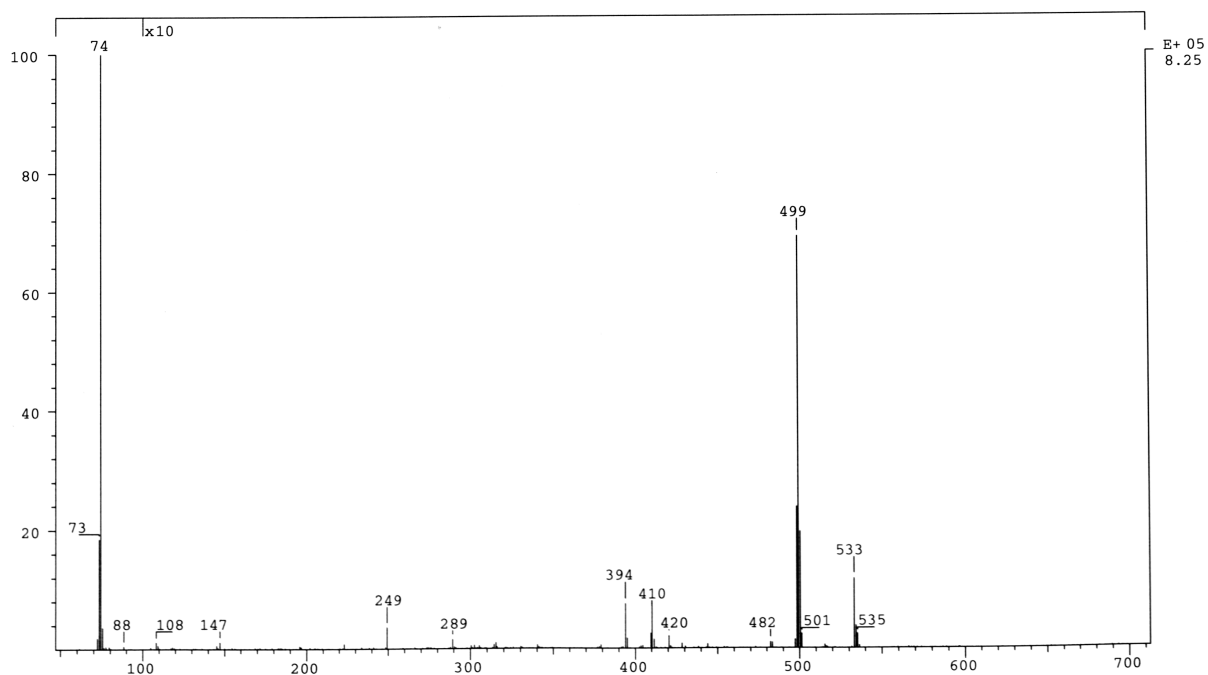
5,5',6,6'-Tetramethylbibenzimidazolyl: Massenspektrum (EI)



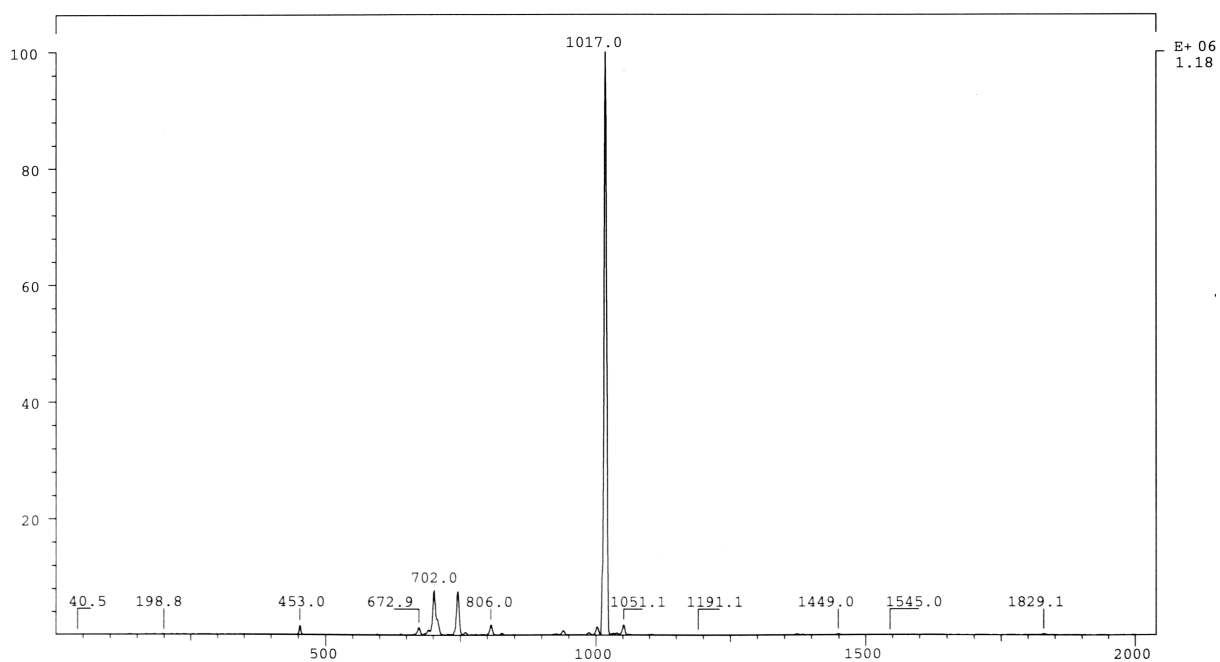
4,4'-Dinitro-5,5',6,6'-tetramethylbibenzimidazolyl: Massenspektrum (CI mit Wasser)



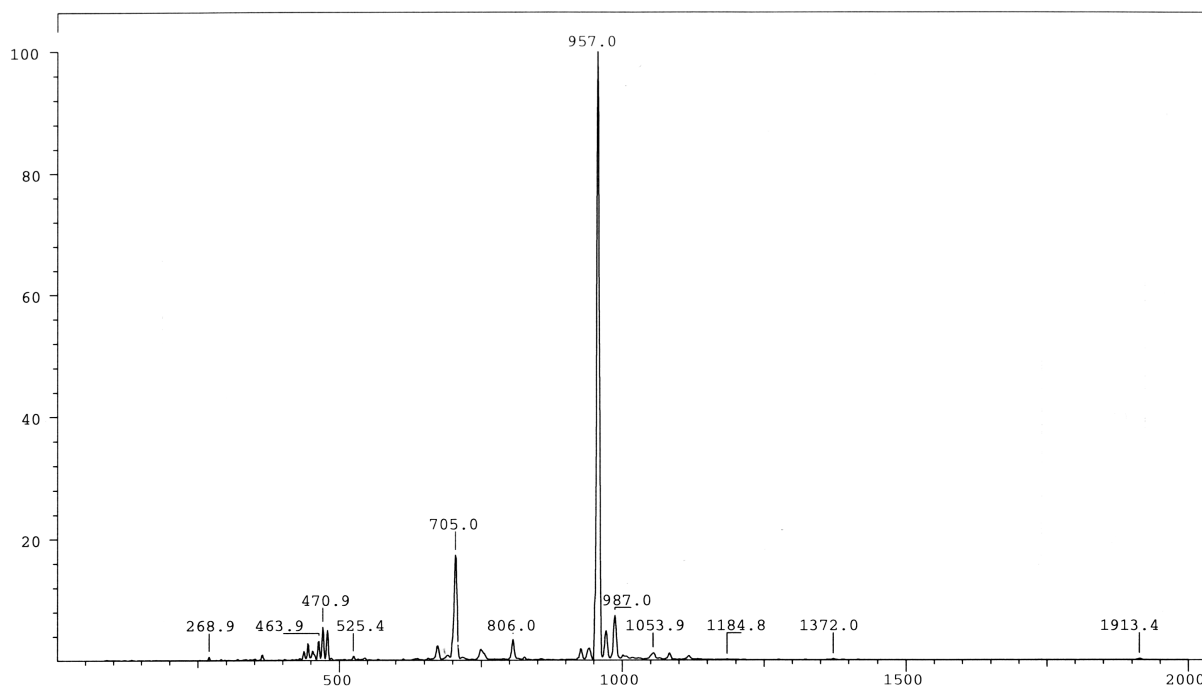
4,4'-Diamino-5,5',6,6'-tetramethylbibenzimidazolyl: Massenspektrum (EI)



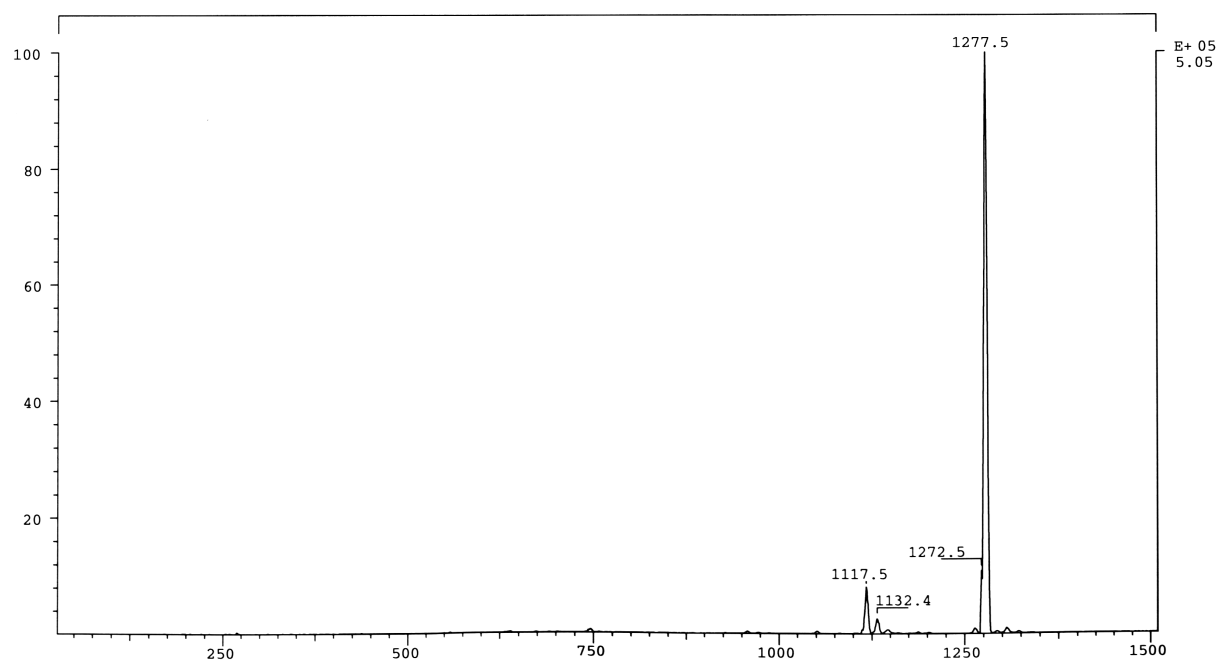
4,4'-Di(2-pyridylimino)-5,5',6,6'-tetramethylbibenzimidazolyl: Massenspektrum (CI mit Wasser)



Bis(4,4'-di-^{tert}-butyl-2,2'-bipyridyl)-4,7'-dinitro-5,5',6,6'-tetramethylbibenzimidazolyl-ruthenium(II) (2): Massenspektrum (ESI in THF)



Bis(di-4,4'-*tert*-butyl-2,2'-bipyridyl)-4,7'-diamino-5,5',6,6'-tetramethylbibenzimidazolyl-ruthenium(II) (3): Massenspektrum (ESI in Methanol)



Bis-(di-4,4'-*tert*-butyl-2,2'-bipyridyl)-4,7'-di-(4-*tert*-butyl-salizyl-aldimin)-5,5',6,6'-tetramethyl-bibenzimidazolylruthenium(II) (5): Massenspektrum (ESI in THF)

Curriculum vitae

Name: Sebastian Schebesta
Geburtsdatum: 06.09.1972
Geburtsort: Saalfeld (Saale)
Familienstand: verheiratet

Schulbildung:

9/1979-8/1987 allgemeinbildende Polytechnische Oberschule Jena
9/1987-7/1991 Spezialschule mathematisch-naturwissenschaftlich-
technischer Richtung „Carl Zeiss“, Jena

Abschluss: allgemeine Hochschulreife

10/1991-12/1992 Zivildienst

Hochschulbildung:

10/1993-7/1998 Chemie-Studium an der Friedrich Schiller Universität Jena
Abschluss: Diplom

seit 10/1998 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische
und Analytische Chemie der FSU Jena;
Anfertigung einer Dissertation

Naumburg, d. 28. Mai 2003

Sebastian Schebesta

Selbständigkeitserklärung

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

Naumburg, d. 27. Mai 2003

Sebastian Schebesta