

Makrocyclische Funktionseinheiten mit exo- und endotopen
N-Donorsätzen

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 André Grüßing
geboren am 07.05.1976 in Meiningen

Gutachter:

1. Prof. Dr. D. Walther
2. Prof. Dr. R. Beckert
3. Prof. Dr. J. Sieler

Tag der öffentlichen Verteidigung: 07.04.2004

Diese Arbeit entstand auf Anregung und unter Anleitung von Prof. Dr. D. Walther im Zeitraum von Oktober 2000 bis Januar 2004 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

Herrn Prof. Dr. D. Walther danke ich für seine langjährige und großzügige Unterstützung und Förderung, die interessante Themenstellung und die damit verbundenen, stets aufschlussreichen Diskussionen.

Der „Studienstiftung des deutschen Volkes“ danke ich für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
1.1	Supramolekulare Koordinationschemie	2
1.2	Molekulare Verkapselung	5
1.3	Molekulare Elektronik	8
1.4	Molekulare Maschinen.....	10
1.5	Rutheniumpolypyridinkomplexe.....	13
1.6	Ziele der Arbeit	16
2.	Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Oxalamidinen.....	24
2.1	Synthese über die Oxamidoniccolatroute	25
2.1.1	Dinatrium[N,N'-bis(2-aminoethyl)oxamidoniccolat(II)].....	25
2.1.2	Dinatrium[N,N'-bis(3-aminopropyl)oxamidoniccolat(II)]	29
2.2	Synthese über die Imidoylchloridroute.....	31
2.2.1	1,1',4,4',5,5',6,6'-Octahydro-2,2'-bipyrimidin.....	32
2.2.2	Bis(4,4'-di-tert.butyl-2,2'-bipyridin)-1,1',4,4',5,5',6,6'-octahydro- 2,2'-bipyrimidinruthenium(II)-hexafluorophosphat.....	34
2.3	Synthese über die Oxalamidinroute.....	36
2.3.1	Glutaryldi(bis(mesityl)bis(p-tolyl)oxalamidin)	37
2.3.2	<i>cyclo</i> (Bis(glutaryl)bis(tetra(p-tolyl)oxalamidin))	39
2.3.3	(Tetra(p-tolyl)oxalamidin)tricarbonylrhenium(I)-chlorid	42
3.	Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Bibenzimidazolen	44
3.1	4,4'-Diterephthalimino-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol	45
3.2	Bis(4,4'-di-tert.butyl-2,2'-bipyridin)-7,7'-diamino-5,5',6,6'-tetramethyl- 2,2'-bibenzimidazolruthenium(II)-hexafluorophosphat	50
3.3	Bis(4,4'-di-tert.butyl-2,2'-bipyridin)-7,7'-diterephthalimino-5,5',6,6'- tetramethyl-2,2'-bibenzimidazolruthenium(II)-hexafluorophosphat	52
3.4	Synthese des Ruthenium-Makrocyclus	55
3.5	Alternative Synthesebausteine	67
3.5.1	(η^6 -p-Cymol)chloro-7,7'-dinitro-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenz- imidazolruthenium(II)-chlorid	67
3.5.2	4,4',7,7'-Tetrabrom-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol	69
4.	Untersuchungen zur Reaktivität des Ruthenium-Makrocyclus.....	74

4.1	Protonierungsverhalten des Ruthenium-Makrocyclus	75
4.2	Untersuchungen zur Wechselwirkung mit Metallen	80
4.2.1	Verhalten des Ruthenium-Makrocyclus gegenüber Zn ^{II} -Verbindungen ...	82
4.3	Verhalten des Ruthenium-Makrocyclus gegenüber Kohlendioxid.....	88
5.	Untersuchungen zum Aufbau von Heterobimetall-Makrocyclen	92
6.	Weitere Untersuchungen zur Fixierung von Kohlendioxid	97
7.	Zusammenfassung	102
8.	Experimenteller Teil.....	109
8.1	Arbeitstechnik	109
8.2	Verwendete Reagenzien	109
8.3	Analysenmethoden.....	110
8.4	Synthesen.....	112
8.5	Präparative Umsetzungen mit Kohlendioxid	134
8.6	Spektroskopische Untersuchungen des Ruthenium-Makrocyclus	135
8.7	Synthese des monometallischen Makrocyclus	137

Literaturverzeichnis

Anhang

1. Einleitung

Ein grundlegendes Prinzip der belebten Natur ist die Erkennung und Fixierung hoch reaktiver Systeme durch Bindung in definierten räumlichen Geometrien. In den letzten drei Jahrzehnten wurde damit begonnen, diesen biologischen Grundsatz auf artifizielle Systeme zu übertragen. Zu einer treibenden Kraft entwickelt sich dabei das noch junge Gebiet der Supramolekularen Chemie.¹ Diese definiert sich als Chemie „über das Molekül hinaus“, d.h. als Chemie der maßgeschneiderten intermolekularen Wechselwirkungen. Dabei wird jedoch nicht nur das Zusammenwirken von Molekülen, sondern auch das von charakteristischen Molekülteilen - mit ihnen inhärenten Funktionen - als supramolekular betrachtet.²

Die mit atemberaubender Geschwindigkeit stattfindende Entwicklung dieses Gebietes ist untrennbar mit der zunehmenden Kenntnis präparativer Methoden zur Herstellung und Charakterisierung komplexer Wirt-Gast-Strukturen verbunden.³ Heute zugängliche und gut untersuchte supramolekulare Wirtsverbindungen reichen von den „klassischen“ Kronenethern^{4,5} Coronanden,^{6,7,8} Podanden^{9,10} und Cryptanden^{11,12} über Cyclodextrine^{13,14} und Calixarene¹⁵ zu Clathraten^{16,17} und photosensiblen Wirten.^{18,19} Diese Verbindungsklassen - von denen einige schon längere Zeit bekannt sind, aber erst seit den 70er Jahren des vergangenen Jahrhunderts unter supramolekularen Gesichtspunkten untersucht wurden - ermöglichen die selektive Koordination kationischer, anionischer sowie neutraler Gäste und lieferten damit die Grundlage für die Entwicklung der artifiziellen molekularen Erkennung.²⁰ Die Erfolge auf diesem Gebiet ermutigten dazu, das den Wirt-Gast-Verbindungen zugrunde liegende Prinzip der Komplementarität von Wirt und Gast für den Aufbau höherer, übergeordneter Strukturen durch Selbstorganisation komplementärer chemischer Bauteile zu nutzen.^{21,22,23,24} Mit wachsendem Vermögen, immer komplexere Systeme zu synthetisieren,^{25,26,27,28} rücken die Möglichkeit der Modellierung biologischer Prozesse und attraktive Anwendungen auf dem Gebiet der Nanotechnologie in greifbare Nähe, sodass sich die Supramolekulare Chemie inzwischen zu einem wahrhaft interdisziplinären Gebiet an der Schnittstelle von Chemie, Biologie und Physik entwickelt hat und die Grenzen zwischen diesen Wissenschaften zu verschwinden beginnen.²⁹

Da ein allumfassender Überblick über neuere Entwicklungen in diesem schnell wachsenden Wissenschaftszweig^{1,2,3,20,24} im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich ist, sollen in den nächsten Abschnitten einige relevante Teilgebiete der Supramolekularen Chemie vorgestellt werden.

1.1 Supramolekulare Koordinationschemie

Natürliche Supramoleküle wie die DNS oder Proteine werden unter Zuhilfenahme relativ schwacher Wechselwirkungen - Wasserstoffbrücken, van der Waals-Kräfte, Coulomb- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen - zwischen den einzelnen Bauteilen aufgebaut. Koordinative Bindungen zu Übergangsmetallen können im Allgemeinen hinsichtlich ihrer Bindungsstärke zwischen kovalenten Kohlenstoffbindungen und den oben angesprochenen, schwächeren Wechselwirkungen eingeordnet werden und sind somit geeignete Mittel für den zielgerichteten Aufbau supramolekularer Strukturen.^{25,30} Bei der Anwendung dieses Prinzips haben sich drei unterschiedliche Syntheseansätze als erfolgreich herausgestellt.

Der *directional-bonding*-Ansatz - auch *molecular-library*-Ansatz²² genannt - beruht auf der Einführung von Metallzentren mit hoher dirigierender Wirkung auf die entstehenden geometrischen Strukturen. Die mit zusätzlichen Liganden eingeführten Metalle halten Koordinationsstellen mit definierten Bindungswinkeln bereit und ermöglichen so die Synthese eines Zielmoleküls mit vorherbestimmter Geometrie (Abb. 1.1). Auf diesem Weg lassen sich sowohl zweikernige Makrocyclen^{31,32,33,34} als auch molekulare Dreiecke,^{35,36,37} molekulare Quadrate,^{38,39,40} molekulare Rechtecke^{41,42,43} und molekulare Käfige^{44,45} aufbauen. Auch höhere dreidimensionale Strukturen wie Würfel,⁴⁶ Röhren⁴⁷ und Schalen⁴⁸ wurden mit diesem Ansatz synthetisiert.

Limitiert wird diese Methode zum einen durch die blockierenden/dirigierenden, zusätzlichen Liganden, die eine Bildung flexibler Strukturen ausschließen, zum anderen durch die inerten koordinativen Bindungen der Metallzentren, die weitere Verknüpfungen oder eine katalytische Anwendung der so gebildeten Verbindungen erschweren.

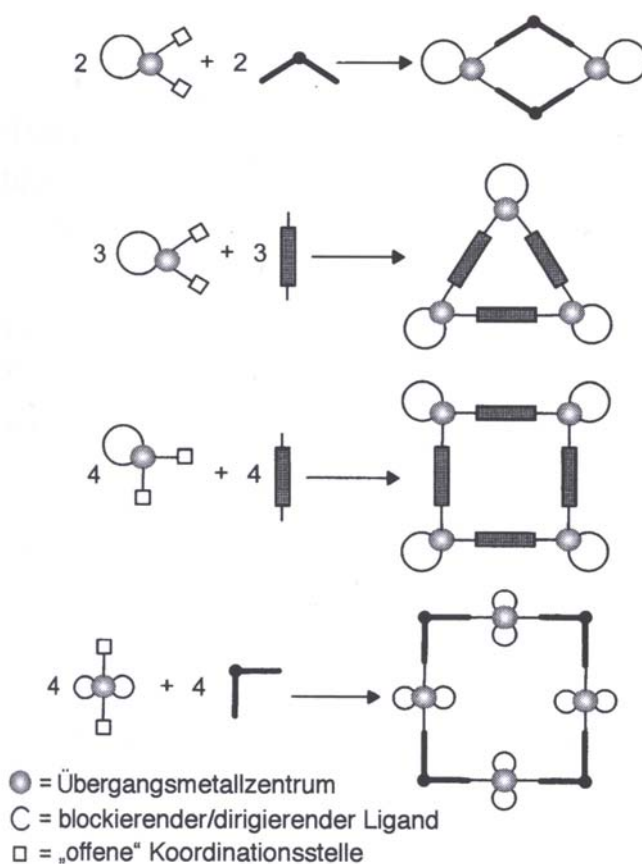


Abb. 1.1 *Directional-bonding-Ansatz*²⁵

Die Erweiterung dieser Strategie in die dritte Dimension stellt dennoch eine Methode für die wohl durchdachte Synthese nanometergroßer Strukturen dar und ist von entscheidender Bedeutung für die Supramolekulare Chemie.²⁵

Ein anderer Weg wird mit dem *symmetry-interaction-Ansatz*^{49,50} besprochen, bei dem mehrfach verzweigte, zur Chelatbildung befähigte Liganden zusammen mit Metallen ohne Liganden eingesetzt werden. Die supramolekulare Struktur wird daher einerseits durch die Koordinationsgeometrien der Metallzentren und andererseits durch die „Passfähigkeit“ der Chelatliganden bestimmt. Durch die Wahl geeigneter Ausgangsverbindungen lassen sich so die in Abb. 1.2 dargestellten Makrocyclen mit chelatisierenden Liganden,^{51,52,53} helicale Strukturen^{54,55,56} und Metallkryptate^{57,58} herstellen. Unter Verwendung von mehr als drei Metallzentren sind molekulare Tetraeder,⁵⁹ Koordinationscluster mit Adamantan-Geometrie⁶⁰ sowie molekulare Gitter⁶¹ zugänglich.

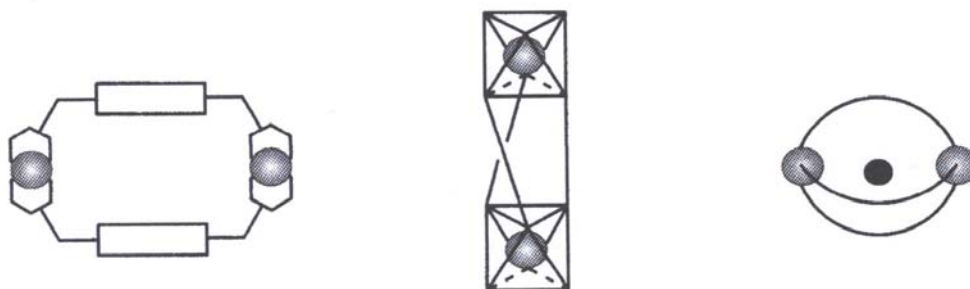


Abb. 1.2 Mit dem *symmetry-interaction*-Ansatz zugängliche Makrocyclen, Helices und Kryptate²⁵

Der *symmetry-interaction*-Ansatz ermöglicht infolge der vorhersagbaren Koordinationsgeometrie der verwendeten Komponenten einen eleganten Zugang zu einer Vielfalt supramolekularer Architekturen, ist jedoch aufgrund der ihm eigenen Komplexität noch nicht ganz verstanden²² und lässt meist keine weiteren Reaktionen an den eingesetzten Metallzentren zu.

Einen Weg zum Aufbau von Strukturen mit substituierbaren Metallzentren bietet dagegen der *weak-link*-Ansatz. Dieser beruht auf der unterschiedlichen Bindungsstärke hemilabiler Liganden an Übergangsmetallzentren. In einem ersten Schritt erfolgt der Aufbau einer makrocyclischen Struktur durch Chelatbildung. Die nachfolgende Umsetzung mit monodentaten Liganden führt dann sowohl zum Bruch der Bindung zwischen dem schwach gebundenen Donoratom des Chelatliganden und dem Metallzentrum als auch zur Koordination der monodentaten Spezies an der frei gewordenen Koordinationsstelle. Diese „Öffnung“ des Makrocyclus' ist in Abb. 1.3 dargestellt.⁶²

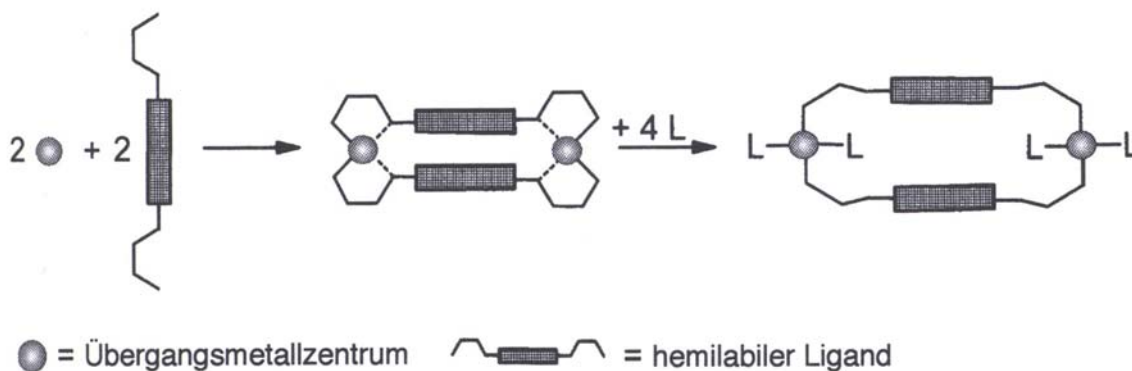


Abb. 1.3 *Weak-link*-Ansatz²⁵

1. Einleitung

Die relativ freie Wahl der monodentaten Spezies ermöglicht die Öffnung des Makrocyclus z.B. mit CO oder Acetonitril und sogar die Überbrückung des inneren Hohlraumes durch bifunktionelle Verbindungen entsprechender Größe.^{63,64,65,66,67}

Eine Verknüpfung von zwei Makrocyclen zu einem molekularen Zylinder ist ebenfalls möglich.⁶⁸ Durch den *weak-link*-Ansatz sind - im Gegensatz zum *directional-bonding*- und *symmetry-interaction*-Ansatz - strukturell flexible und auch noch nach ihrer Bildung beeinflussbare supramolekulare Strukturen zugänglich, d.h. die elektronischen und sterischen Eigenschaften der makrocyclischen Wirtstrukturen können mittels geeigneter monodentater Spezies auf synthetischem Weg verändert werden.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten drei koordinationschemischen Syntheseprinzipien erlauben es, zielgerichtete Synthesen mit Hilfe von Übergangsmetallzentren zu entwickeln. Komplettiert wird die supramolekulare Synthesechemie durch eine Vielzahl auf unterschiedlichsten Templaten beruhender Strategien.^{26,27,28} Ein Syntheseziel dabei ist es, immer komplexere und größere makrocyclische Hohlräume aufzubauen, um darin - ähnlich wie die Natur in Proteintaschen - Gastspezies einzuschließen und sie in ihren Reaktivitäten einzustellen. Dieses Prinzip der molekularen Verkapselung ist sowohl für Chemiker als auch für Biologen von Interesse, da es eine Grundlage für die Modellierung biologischer Systeme darstellt. Es soll im nächsten Abschnitt unter chemischen Gesichtspunkten kurz umrissen werden.

1.2 Molekulare Verkapselung

Sphärische Wirtsmoleküle, die Gastspezies in ihr Inneres einschließen können, sind prinzipiell durch Knüpfung kovalenter Bindungen oder durch Selbstorganisation komplementärer Komponenten zugänglich. Während die erste Variante zu rigiden, statischen molekularen Containern führt,⁶⁹ in deren Innerem Solvens- und andere kleine Moleküle wie O₂, H₂O und Xe gebunden^{70,71,72} und instabile Spezies wie Cyclobutadien stabilisiert werden können,⁷³ liefert die Verfolgung des zweiten Ansatzes die inzwischen weit verbreiteten Einschlusskomplexe. Die Bildung dieser molekularen Kapseln⁷⁴ beruht auf der Ausbildung reversibler, nichtkovalenter Wechselwirkungen zwischen den

1. Einleitung

einzelnen Bausteinen, wofür meist Wasserstoffbrücken oder Metall-Ligand-Wechselwirkungen genutzt werden. Als erfolgreicher Ansatz zum Aufbau wasserstoffverbrückter Kapseln erwies sich die Verwendung von Glycoluril als (selbst)komplementäre Komponente.^{75,76} Eine auf diesem Prinzip basierende und durch Aggregation über ein heteromeres Wasserstoffbrückenmuster synthetisierte molekulare Kapsel ist in Abb. 1.4a dargestellt. Die im Monomer auf verschiedenen Seiten des zentralen Phenylrings angeordneten Glycoluril- bzw. Sulfonamid-Einheiten bilden ein zueinander komplementäres Wasserstoffbrückensystem aus⁷⁷ und führen so zur Bildung einer Kapsel aus vier Untereinheiten, die einen Hohlraum von ca. 160 Å³ aufweist.⁷⁸

Das Prinzip der komplementären Wasserstoffbrückenmuster konnte auch auf die Klasse der Calixarene^{79,80,81} und Resorcinarene^{82,83,84} ausgeweitet werden. Die in Abb. 1.4b gezeigte Kapsel entsteht aufgrund der Selbstkomplementarität der am oberen Rand des Resorcinarens eingeführten Imid-Substituenten und kann längliche Gastmoleküle aufnehmen.⁸⁵

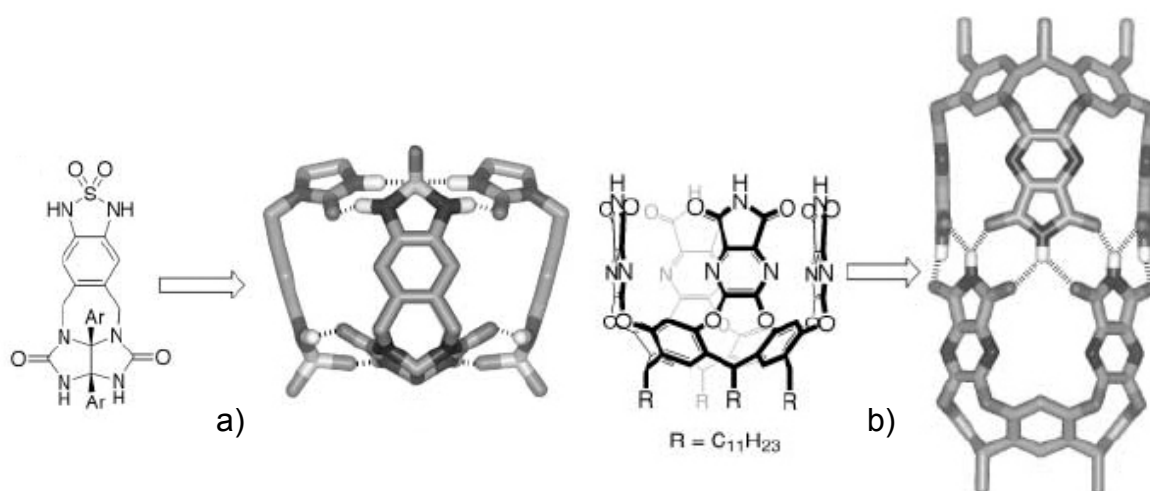


Abb. 1.4 Auf Wasserstoffbrücken basierende molekulare Kapseln⁷⁴

Auch durch Verknüpfung der Monomeren über koordinative Bindungen können geschlossene Wirtsverbindungen erhalten werden. Wie in Abb. 1.5a dargestellt ist, kann ein mit Iminodiacetat-Gruppen funktionalisiertes Resorcinaren durch Metallionen mit oktaedrischer Koordinationsgeometrie ebenfalls zu einer Kapsel aggregiert werden. Die so hergestellten supramolekularen Verbindungen sind in Wasser stabil und bieten einen ca. 215 Å³ großen Hohlraum, in dem cyclische und

1. Einleitung

aliphatische Alkohole, Ether, Ketone, Ester und Halogenide eingeschlossen werden können.^{86,87,88,89}

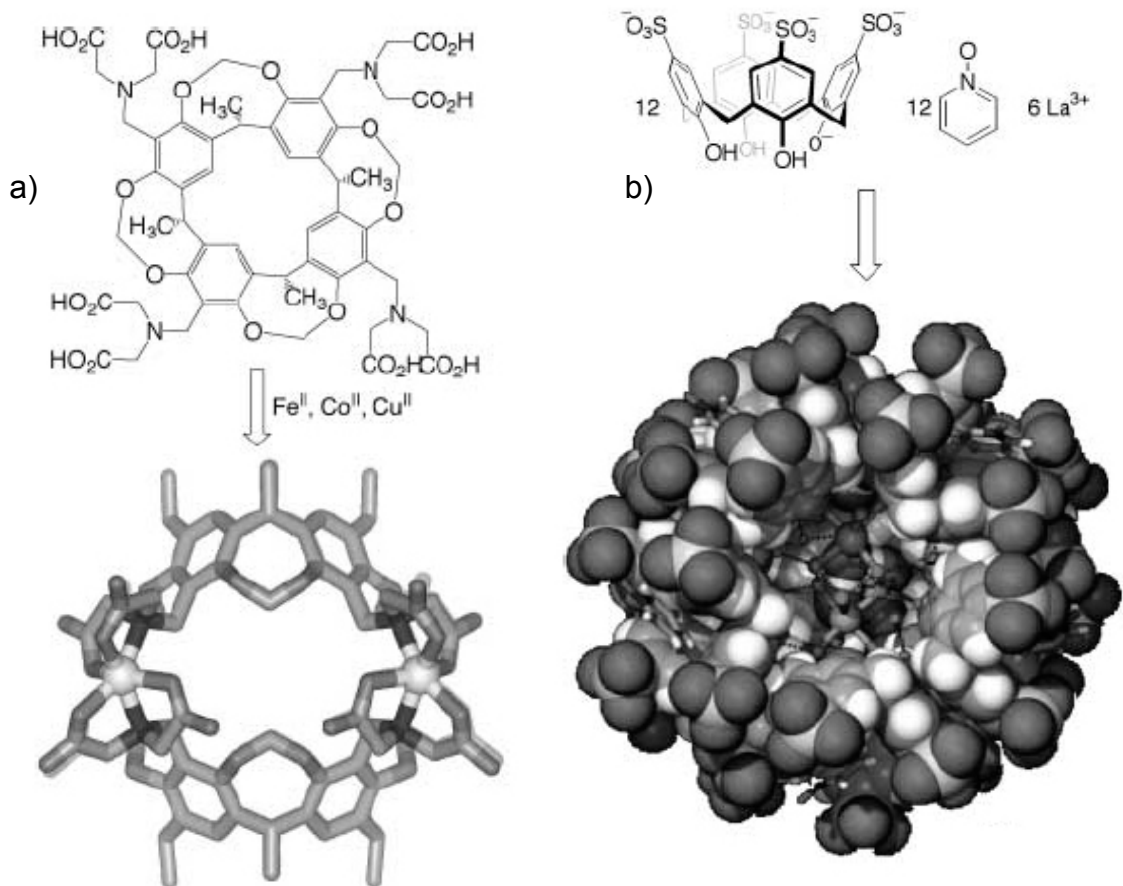


Abb. 1.5 Durch koordinative Bindungen aufgebaute Kapseln⁷⁴

Das in Abb. 1.5b wiedergegebene sulfonierte Calixaren bildet mit Pyridin-N-oxid und $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ sogar einen kugelförmigen Cluster mit einem Hohlraum, dessen Volumen ca. 1700 \AA^3 beträgt und in dessen Innerem sich ein weiterer Cluster aus zwei Natrium-Ionen und dreißig Wassermolekülen befindet.⁹⁰ Zur besseren Übersicht wurde in Abb. 1.5b ein Teil der Oberfläche für die bildliche Darstellung entfernt.

Neben dem Einschluss von Gastspezies sind deren chemische Reaktionen innerhalb der Kapsel und die anschließende Freisetzung der Reaktionsprodukte von großem Interesse. So konnte für die Diels-Alder-Reaktion zwischen Benzochinon und Cyclohexadien eine ca. 200-fache Beschleunigung durch Verkapselung festgestellt werden,⁹¹ durch Vermittlung einer als Phasentransfer-

katalysator dienenden Kapsel wurde die Ausbeute der Palladium-katalysierten Oxidation von Styrol erheblich gesteigert.⁹² Stabilisierungen energetisch ungünstiger Konformationen der Gastmoleküle^{93,94} sowie eine Stabilisierung verkapselter, ansonsten hoch reaktiver Spezies⁹⁵ wurden ebenfalls beobachtet.

Die molekulare Verkapselung - die in biologischen Systemen eine große Rolle spielt - erweist sich als ein leistungsfähiges Konzept, das als eine Art Sonde für die Untersuchung des Grenzbereiches zwischen Chemie und Biologie dienen kann.⁷⁴ An der Grenze zwischen Chemie und Physik sind dagegen supramolekulare Verbindungen von Interesse, die - analog zu den heutigen Computersystemen auf Silizium-Basis - befähigt sind, Daten zu speichern und zu verarbeiten. Einige Ansätze für eine molekulare Elektronik sollen Gegenstand des nächsten Abschnitts sein.

1.3 Molekulare Elektronik

Seit der Entwicklung des ersten integrierten Schaltkreises 1958 durch *Kilby*⁹⁶ gelang es, aufgrund der rasch fortschreitenden Miniaturisierung, das Leistungsvermögen unserer heutigen, auf Silizium basierenden Rechentechnik, vorhersagbar schnell zu erhöhen.^{97,98} Heute wird allgemein angenommen, dass sich die verfügbare Rechenleistung alle achtzehn Monate verdoppelt. Bei Beibehaltung dieses Entwicklungstempos ist abzusehen, dass in spätestens zwanzig Jahren die elektronischen Bauelemente molekulare Dimensionen erreicht haben werden. Die gegenwärtigen photolithographischen Fertigungstechniken werden dabei an fundamentale physikalische Grenzen stoßen. Als Alternative zur Miniaturisierung konventioneller Komponenten („*top-down*“-Ansatz) entwickelt sich daher immer mehr die molekulare Elektronik, die auf dem „*bottom-up*“-Prinzip beruht. Sie wird definiert als: „Technologie, einzelne Moleküle, kleinere Gruppen von Molekülen, Kohlenstoffnanoröhren oder nanoskalige metallische oder halbleitende Drähte zum Ausführen elektronischer Funktionen zu nutzen.“⁹⁹ Einige ausgewählte Beispiele aus diesem Bereich sollen im Folgenden vorgestellt werden.

Ein zur Datenverarbeitung fähiges System besteht aus Drähten und Schaltern zur Verarbeitung und Bausteinen zur Speicherung der Information. Ein Ansatz für

1. Einleitung

molekulare Drähte ist die Herstellung linear konjugierter Polymere. Diese sind leitende Materialien,¹⁰⁰ d.h. sie können durch Oxidation oder Reduktion in Leiter überführt werden. Allerdings sind die für eine Anwendung erforderlichen Redox-Prozesse mit wesentlichen Nachteilen verbunden, sodass die in Abb. 1.6a dargestellten, metallterminierten Kohlenstoffketten $\text{Re}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{Re}$ ($n \leq 10$) entwickelt wurden. Die elektrochemische Untersuchung zeigte jedoch, dass mit steigender Kettenlänge der Elektronentransfer zunehmend irreversibel wird und diese Verbindungen daher nicht als molekulare Drähte infrage kommen.¹⁰¹ Lineare oligomere Porphyrine wie die in Abb. 1.6b aufgeführten, können dagegen in ihren elektronischen Eigenschaften durch Gerüstsubstituenten und Metall-Ionen beeinflusst werden. Es zeigte sich, dass konjugierte Moleküle dieses Typs einen Elektronentransfer über lange Reichweiten ermöglichen und als molekulare Drähte von Interesse sind.^{102,103,104} Einen ähnlich Erfolg versprechenden Ansatz stellen Oligo(phenylethynylene) dar,^{105,106} allerdings sind die im Hinblick auf ihre Leitfähigkeit erhaltenen Ergebnisse teilweise widersprüchlich.^{107,108,109}

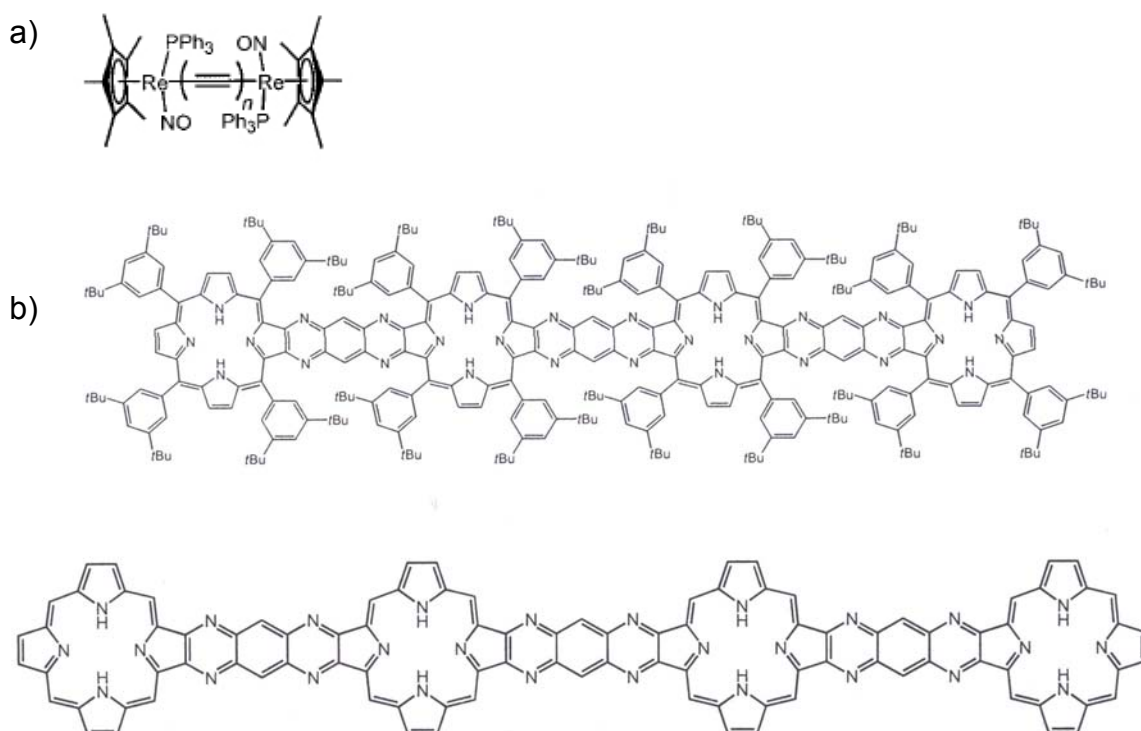


Abb. 1.6 Ansätze für molekulare Drähte⁹⁹

1. Einleitung

Molekulare Schalter sind die grundlegenden Kontrollinstrumente eines elektronischen Ensembles und unterscheiden im einfachsten Fall zwischen zwei Zuständen. Sie können auf unterschiedlichsten Mechanismen beruhen und erlauben es prinzipiell, durch Vernetzung untereinander logische Operationen auszuführen.¹¹⁰ Aktuelle Forschungen erstrecken sich z.B. auf Schalter auf Basis von Kohlenstoffnanoröhren,¹¹¹ kolloidalen Goldpartikeln,¹¹² Fullerenen¹¹³ und chiralen, optisch „schaltbaren“ Molekülen.¹¹⁴ Durch externe Stimuli - wie Änderungen des pH-Wertes - induzierte Bewegungen von Teilen eines supramolekularen Aggregats können ebenfalls als Schaltfunktion genutzt werden,¹¹⁵ *Balzani et al.* gelang auf diese Weise der Aufbau eines XOR-Gitters auf Rotaxan-Basis.¹¹⁶

Im Gegensatz zu molekularen Drähten und Schaltern ist die Datenspeicherung auf dieser Ebene ein noch recht unerforschtes Gebiet. Grund hierfür ist die schwierige Adressierung der einzelnen Speicherbausteine, die Ansätze konzentrieren sich daher auf Prozesse an Oberflächen. Als eigentliche Datenspeicher werden überkreuzte Nanoröhren,¹¹⁷ Fullerene,¹¹⁸ oberflächenfixierte Metalloporphyrine¹¹⁹ und photochrome organische Materialien¹²⁰ vorgeschlagen. Ein von *Lehn et al.* beschriebenes supramolekulares Fe^{II}_4 -[2x2]-Gitter stellt dagegen einen koordinationschemischen Speicher dar, der durch Licht, Änderung der Temperatur oder Druck in seinem Spinzustand beeinflusst werden kann.¹²¹

Das Gebiet der molekularen Elektronik befindet sich noch in seinen Anfängen.¹²² Die vorgestellten Ansätze zeigen jedoch, dass es prinzipiell möglich ist, mittels artifizieller Systeme Informationen auf molekularer Ebene zu verarbeiten und zu speichern. Im engen Zusammenhang mit der molekularen Elektronik stehen Forschungen zur Entwicklung molekularer Maschinen, die im nächsten Abschnitt kurz zusammengefasst werden.

1.4 Molekulare Maschinen

Eine Maschine besteht aus einzelnen, spezifische Funktionen ausübenden, Bauteilen und überträgt Energie oder wandelt diese von einer Energieform in eine andere - meist mechanische Energie - um. Dieses Konzept kann auf die molekulare Ebene übertragen werden.¹²³ Molekulare Maschinen zeichnen sich

1. Einleitung

also dadurch aus, dass sich ihre einzelnen Komponenten - oder deren Teile - in ihren relativen Positionen durch externe Stimuli beeinflussen lassen.¹²⁴ Die resultierende Bewegung, die meist als Translation oder Rotation erfolgen soll, muss zudem reversibel sowie mit möglichst großer Amplitude ablaufen und durch geeignete Methoden indizierbar sein.

Die Konstruktion solcher supramolekularen Verbindungen erfolgt in den meisten Fällen durch Knüpfung kovalenter Bindungen zwischen den einzelnen Bestandteilen, da aufgrund schwacher Wechselwirkungen zusammengefügte Aggregate anfällig gegen Zersetzung sind und sich nur schwer auf die gewünschte Funktion „programmieren“ lassen.¹²⁵ Auf Cyclodextrinen¹²⁶ und Rotaxanen¹²⁷ basierende molekulare Maschinen wurden ebenso beschrieben wie molekulare Modelle für Muskeln¹²⁸ oder an Oberflächen fixierte molekulare Maschinen.¹²⁹

Wie auf makroskopischer, so wird auch auf molekularer Ebene Energie benötigt, um Arbeit verrichten zu können. Diese kann durch chemische Reaktionen, auf elektrochemischem Weg oder durch Licht zugeführt werden.¹³⁰ Die beiden ersten Arten der Energiezufuhr konnten bereits in chemisch¹³¹ bzw. elektrochemisch¹³² angetriebenen molekularen Motoren realisiert werden. Eine elegante Variante, molekulare Bewegungen ohne chemische Eingriffe oder Kontaktierungen mit Elektroden anzuregen und zu steuern, besteht in deren Stimulierung durch sichtbares Licht. Das in Abb. 1.7 dargestellte Beispiel (ein molekularer Abacus) besteht aus einem molekularen Stab - aufgebaut aus einem photoaktiven Rutheniumpolypyridinkomplex (P), einem p-Terphenylsystem, einem 3,3'-Dimethyl-4,4'-bipyridin (A₂), einem 4,4'-Bipyridin (A₁) und einem Tetraarylmethan - der von einem Kronenether-Makrocyclus (R) umschlossen wird. Die einzelnen Komponenten erfüllen unterschiedliche Funktionen. P wirkt einerseits als Stopper, ist aber gleichzeitig in der Lage, nach Bestrahlung mit sichtbarem Licht als Elektronendonator zu wirken. A₁ und A₂ fungieren als Elektronenakzeptoren, wobei A₁ ein besserer Akzeptor als A₂ ist. Das p-Terphenyl wirkt als Spacer, die Tetraarylmethan-Einheit als zweiter Stopper. Die Umwandlung von Lichtenergie in die Translationsenergie des Makrocyclus beruht auf dem Zusammenwirken der einzelnen Komponenten und erfolgt in mehreren Schritten. Im Ausgangszustand umschließt der Makrocyclus das sterisch begünstigte 4,4'-Bipyridin A₁. Nach Anregung des photoaktiven Zentrums (1) erfolgt ein Elektronentransfer auf diese

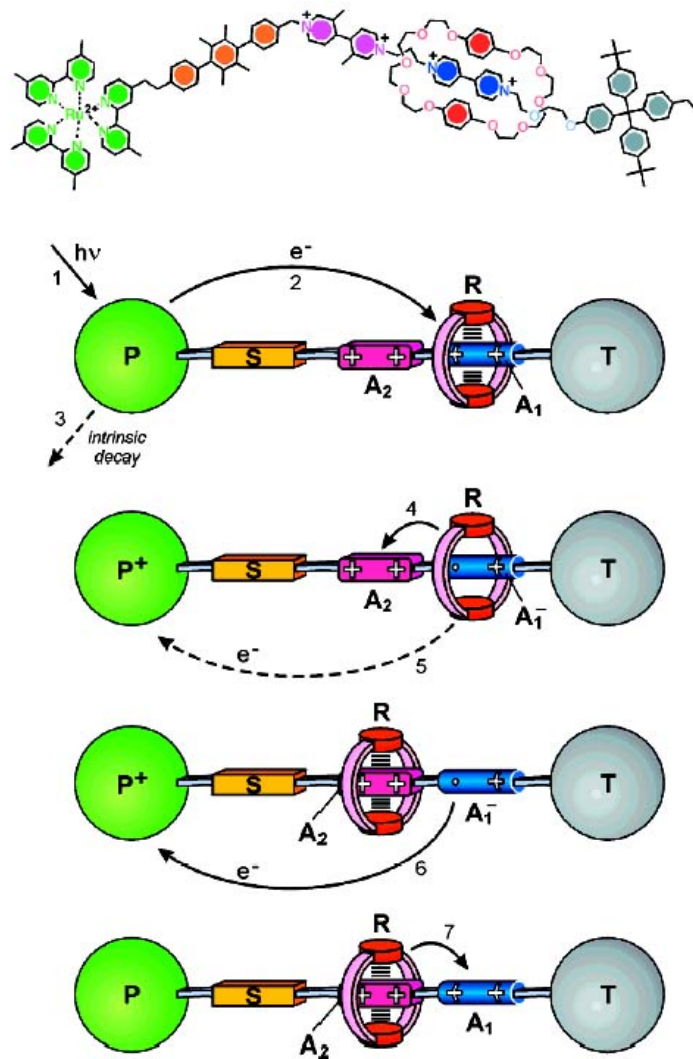


Abb. 1.7 Lichtgesteuerter molekularer Abacus¹³³

Akzeptor-Einheit (2), der in Konkurrenz zu anderen Deaktivierungsprozessen (3) steht. Nach erfolgtem Elektronentransfer stellt A₂ aufgrund der zweifach positiven Ladung eine bessere Koordinationsstelle für den Makrocyclus R dar als das nunmehr nur noch einfach positiv geladene A₁⁺, sodass der Ring R zu A₂ translatiert (4); jedoch konkurriert diese Bewegung mit der vorzeitigen Rückübertragung des Elektrons von A₁⁺ auf P⁺ (5). Durch einen anschließenden, also zum richtigen Zeitpunkt erfolgenden, Rücktransfer des Elektrons von A₁⁺ zu P⁺ (6) wird der Grundzustand des photoaktiven Zentrums wiederhergestellt und A₁ infolge des gegenüber A₂ geringeren sterischen Anspruchs erneut zur bevorzugten Koordinationsstelle für R. Die daraus resultierende Rückbewegung

1. Einleitung

des Makrocyclus stellt den Ausgangszustand wieder her. Die Umsetzung dieses Prinzips ist mit dem in Abb. 1.7 dargestellten Rotaxan noch nicht vollständig gelungen, die erhaltenen Ergebnisse weisen darauf hin, dass die Rückübertragung des Elektrons von A_1^- zu P^+ (5) schneller stattfindet als die Translation des Makrocyclus (4).¹³³

Dieses Beispiel verdeutlicht einerseits, wie genau die einzelnen Komponenten einer molekularen Maschine aufeinander abgestimmt sein müssen, um räumlich und zeitlich ineinander greifende Prozesse ausführen zu können, illustriert aber auch die Möglichkeiten und Eleganz der Steuerung von Vorgängen auf molekularer Ebene durch Licht. Eine solche Beeinflussung kann naturgemäß nur über Systeme geschehen, die zu einer Wechselwirkung mit Licht befähigt sind. Unter den Koordinationsverbindungen nimmt dabei die Klasse der Rutheniumpolypyridinkomplexe aufgrund ihrer attraktiven photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften eine herausragende Stellung ein, wie auch das obige Beispiel zeigt. Die grundlegenden Prinzipien, auf denen die Funktionen dieser Rutheniumkomplexe beruhen, sollen im folgenden Abschnitt dargestellt werden.

1.5 Rutheniumpolypyridinkomplexe

Seit den 50er Jahren des vergangenen Jahrhunderts ist die Photochemie von Koordinationsverbindungen Gegenstand intensiver Forschungen.^{134,135} Innerhalb dieses Gebietes kommt den Rutheniumpolypyridinkomplexen und ihrer Stammverbindung $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ ($bpy = 2,2'$ -Bipyridin) aufgrund der gut untersuchten photophysikalischen Eigenschaften und ihrer breiten Anwendbarkeit als lumineszente Spezies bzw. photoaktive Elektronendonoren und -akzeptoren eine Sonderrolle zu.^{136,137,138}

Diese Komplexe gehören zur Klasse der Übergangsmetallverbindungen mit oktaedrischer Koordinationsgeometrie, deren MO-Diagramm (MO = Molekülorbital) in Abb. 1.8 schematisch dargestellt ist.¹³⁹ Die einzelnen Molekülorbitale können nach ihrem hauptsächlichsten Anteil an Atomorbitalen eingeordnet werden als:

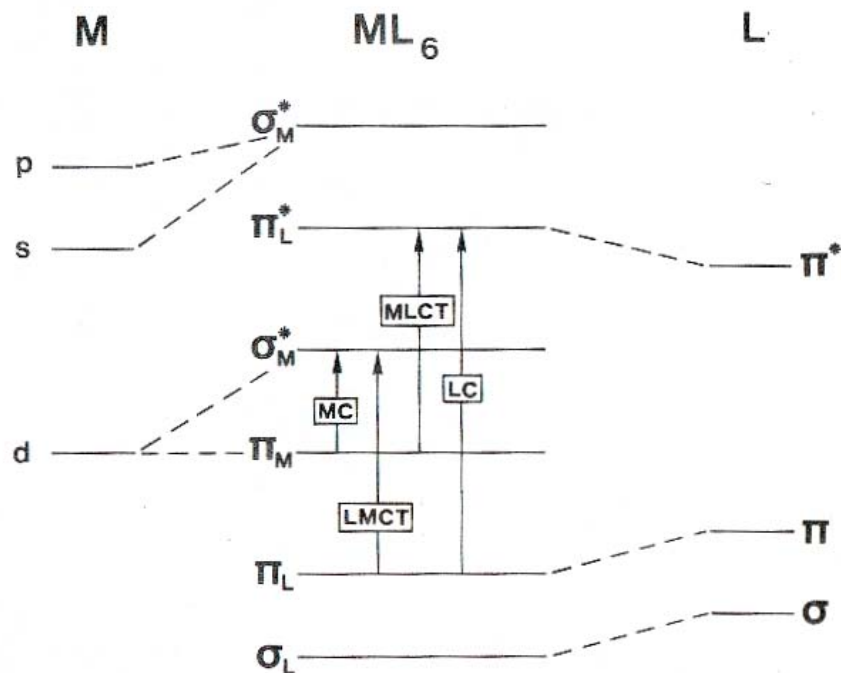


Abb. 1.8 MO-Diagramm oktaedrischer Übergangsmetallverbindungen¹³⁹

- 1) bindende, Liganden-basierte σ_L -Orbitale
- 2) bindende, Liganden-basierte π_L -Orbitale
- 3) nichtbindende, Metall-basierte $\pi_M(t_{2g})$ -Orbitale mit hohem d-Anteil
- 4) antibindende, Metall-basierte $\sigma_M^*(e_g)$ -Orbitale mit hohem d-Anteil
- 5) antibindende, Liganden-basierte π_L^* -Orbitale und
- 6) stark antibindende, Metall-basierte σ_M^* -Orbitale.

Die Wechselwirkung mit Licht beruht nun darauf, dass durch Absorption von Lichtquanten elektronische Übergänge zwischen den einzelnen MOs ausgelöst werden. Je nach Art der dabei beteiligten Orbitale können diese klassifiziert werden als:

- a) MC-Übergänge (*metal centred*) zwischen den $\pi_M(t_{2g})$ - und $\sigma_M^*(e_g)$ -Orbitalen
- b) LC-Übergänge (*ligand centred*) zwischen den π_L - und π_L^* -Orbitale
- c) LMCT-Übergänge (*ligand to metal charge transfer*) zwischen den π_L - und $\sigma_M^*(e_g)$ -Orbitalen

1. Einleitung

- d) MLCT-Übergänge (*metal to ligand charge transfer*) zwischen den $\pi_M(t_{2g})$ - und π_L^* -Orbitalen.

Die energetische Reihenfolge der verschiedenen Übergänge ist dabei stark von der Art des Übergangsmetalls und der Liganden abhängig. Die anhand der Stammverbindung $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ für Rutheniumpolypyridinkomplexe getroffene Zuordnung der einzelnen Absorptionsbanden zu den entsprechenden Übergängen ist in Abb. 1.9a dargestellt.¹³⁹

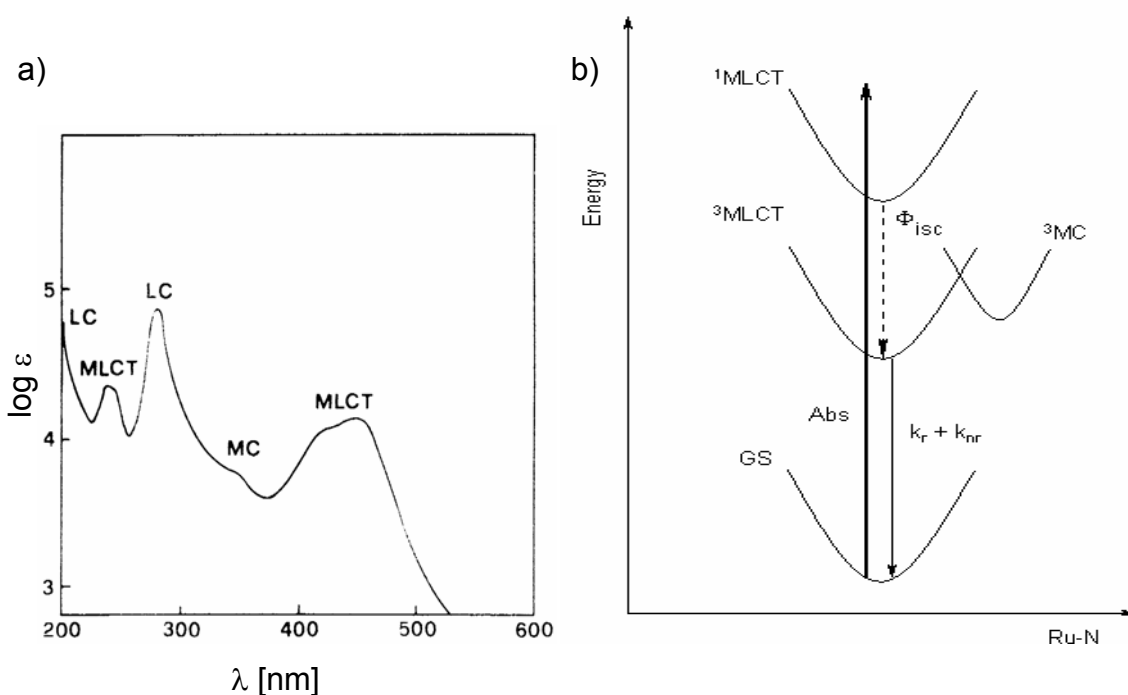


Abb. 1.9 Photophysikalische Eigenschaften von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$

Das Charakteristikum dieser Verbindungsklasse ist der nach Anregung des MLCT-Übergangs unter Spinerhalt stattfindende Transfer eines Elektrons des Ru^{II} -Zentrums auf einen bpy-Liganden und die damit verbundene Ladungsseparation $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{bpy}^{\bullet-}]^{2+}$. Dieser Vorgang entspricht dem in Abb. 1.9b skizzierten Übergang zwischen dem Grundzustand (GS) und dem $^1\text{MLCT}$ -Zustand. Durch eine anschließende - in weniger als 1 ps ablaufende - Spinumkehr (*intersystem crossing*) erfolgt die Population des $^3\text{MLCT}$ -Zustandes,¹³⁶ der auf unterschiedlichen Wegen deaktiviert werden kann. In Abwesenheit von Reaktionspartnern geschieht dies durch Phosphoreszenz (*radiative deactivation*), die mit thermischen Prozessen (*nonradiative deactivation*) und der Deaktivierung

1. Einleitung

über den ^3MC -Zustand konkurriert. Dabei tritt mit steigender Energiedifferenz zwischen den beteiligten Zuständen eine Bevorzugung der strahlenden Deaktivierung - d.h. der Emission - auf (*energy gap law*). Externe Elektronendonoren können jedoch durch Übertragung eines Elektrons auf das Ru^{III} -Zentrum ein reduktives *Quenching* hervorrufen, externe Elektronenakzeptoren hingegen bewirken durch Abfangen des auf dem bpy^* -Liganden lokalisierten Elektrons ein oxidatives *Quenching*.¹⁴⁰

Die für $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ gefundene Lebenszeit des angeregten Zustandes von 800 ns¹⁴¹ ermöglicht es, Elektronentransferprozesse vor der Ladungsrekombination ablaufen zu lassen. Diese Eigenschaft, ihre Stabilität im angeregten Zustand, hohe molare Extinktionskoeffizienten und die Möglichkeit der Beeinflussung der Emissionswellenlänge und -intensität prädestinieren die Rutheniumpolypyridinkomplexe als Komponenten lichtgetriebener supramolekularer Systeme. Das Anwendungsgebiet reicht dabei von Sensoren^{142,143} und photovoltaischen Geräten¹⁴⁴ bis zu molekularen Maschinen¹³³ und Modellen zur artifizialen Photosynthese.^{145,146,147,148}

1.6 Ziele der Arbeit

Die in den vorangegangenen Abschnitten dargestellten Beispiele zeigen, wie weit gefächert die Supramolekulare Chemie hinsichtlich der Synthesestrategien und Anwendungsgebiete heute ist. In das Zentrum der wissenschaftlichen Aufmerksamkeit rückt mit voranschreitendem Wissenszuwachs immer mehr die Synthese supramolekularer, definierte Funktionen ausübender Systeme, so genannter *Funktionseinheiten*. Solche Verbindungen bilden die Grundlage verschiedener Zweige der Nanotechnologie, wie der molekularen Elektronik und den molekularen Maschinen. Sie werden jedoch meist für einen speziellen Zweck - z.B. als molekularer Draht oder als molekularer Schalter - „konstruiert“ und bieten häufig nur wenige Möglichkeiten, die Funktionen zu variieren. Auf vielfältige Stimuli reagierende, in einem breiten Anwendungsbereich einsetzbare *Funktionseinheiten*, die auch noch *nach* ihrer Synthese an die jeweilige Aufgabe angepasst werden können, sind bis jetzt nicht bekannt.

1. Einleitung

Zur Umsetzung dieses Konzeptes wären Verbindungen notwendig, die möglichst vielfältig stimulierbare Komponenten (Steuer- bzw. Reportereinheiten) und chemisch variierbare Untereinheiten enthalten sollten. Die durch externe Stimuli beeinflussbaren Molekülteile könnten dazu dienen, die *Funktionseinheit* durch diese zu steuern (Steuereinheit) bzw. Informationen über auf molekularer Ebene ausgeführte Funktionen zu übermitteln (Reportereinheit). Der chemisch variierbare Molekülteil sollte auch noch nachträglich durch gezielte Funktionalisierungen auf die jeweilige Aufgabe abgestimmt werden können und in der Lage sein, mit den Steuer- bzw. Reportereinheiten Wechselwirkungen einzugehen. Die zuletzt genannten Voraussetzungen werden am besten von makrocyclischen Brückenliganden mit frei belegbaren Koordinationsstellen erfüllt. Die Abstimmung auf die jeweilige Aufgabe kann bei Verwendung solcher Verbindungen durch Koordination entsprechender Metalle bzw. Substrate auch noch *nach* der Synthese der *Funktionseinheit* vorgenommen werden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht in Versuchen zum Aufbau derartiger *Funktionseinheiten*, basierend auf oligonuklearen Metallkomplexen, die einen zur Bindung weiterer Metalle bzw. Substrate befähigten organischen Makrocyclus und zusätzliche periphere Steuer- bzw. Reportereinheiten enthalten (Abb. 1.10).

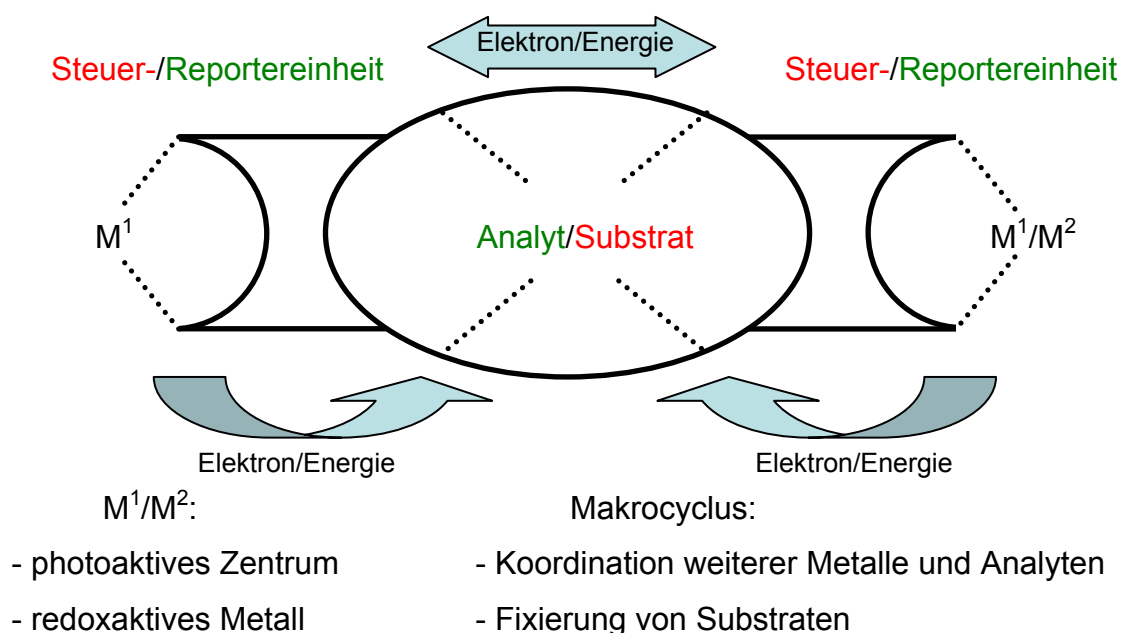


Abb. 1.10 Schematischer Aufbau und Funktionsweise der angestrebten Metall-Makrocyclen (*Funktionseinheiten*)

1. Einleitung

Durch geeignete Wahl des makrocyclischen Kerns und der an seiner Peripherie befindlichen Steuer- bzw. Reportereinheiten sind solche Systeme potenziell in der Lage, mehrere Funktionen mit ein und demselben molekularen Grundgerüst auszuführen:

1) Bietet der Makrocyclus einen endotopen Donorsatz, so lassen sich in seinem Inneren weitere Verbindungen koordinieren. Einen Einfluss dieser Koordination auf die peripheren Komplexfragmente vorausgesetzt, macht sich dies in den veränderten elektrochemischen oder photophysikalischen Eigenschaften der exotop gebundenen Einheiten bemerkbar. Somit können diese nun als Reportereinheiten fungieren und der gesamte Metall-Makrocyclus erfüllt die Funktion eines Sensors.

2) Führen unterschiedliche Stimuli zu unterscheidbaren Eigenschaftsänderungen der peripheren Komplexfragmente, könnten logische Operationen ausgeführt werden und der Metall-Makrocyclus als logisches Bauteil fungieren.

3) Ist darüber hinaus eine elektronische oder energetische Kommunikation zwischen den endo- und exotop gebundenen Spezies möglich, bietet sich die Möglichkeit der Beeinflussung der im Inneren koordinierten Substanzen durch externe Stimuli wie dem Energieeintrag auf elektro- oder photochemischem Weg. Der organische Makrocyclus dient dann - in Anlehnung an die molekularen Kapseln - als Reaktionsraum, dessen elektronische und chemische Eigenschaften von außen durch Anregung der peripheren Steuereinheiten beeinflusst werden können. Diese Veränderungen lassen Auswirkungen auf endotop koordinierte Substrate bzw. im Inneren des Makrocyclus ablaufende Reaktionen erwarten, womit sich ein Zugang zu „schaltbaren“ Reaktionen bzw. Katalysen eröffnen könnte.

4) Wenn das makrocyclische Ligandgerüst eine elektronische Kommunikation zwischen den peripheren Einheiten ermöglicht, könnten die auftretenden Elektronen- bzw. Energietransferprozesse im Bereich der molekularen Elektronik - etwa als molekularer Draht - ausgenutzt werden.

1. Einleitung

Um die Ausführung der vorgestellten Funktionen zu ermöglichen, müssen sowohl der organische Makrocyclus als auch die peripheren Einheiten speziellen Anforderungen genügen:

- 1) Der makrocyclische Kern muss sowohl endo- als auch exotope Koordinationsstellen aufweisen.
- 2) Die peripheren Einheiten müssen photo- und/oder elektrochemisch anregbar sein, zu bevorzugen sind lumineszente Verbindungen.
- 3) Die zum Aufbau des Makrocyclus verwendeten Substanzklassen müssen eine elektronische oder energetische Kommunikation zwischen den peripheren Einheiten und den im Inneren des Makrocyclus gebundenen Spezies zulassen.

Geeignete Ausgangssubstanzen für derartige Metall-Makrocyclen könnten die Verbindungen der Oxalamidine und der Bibenzimidazole sein. Beiden Substanzklassen gemeinsam ist das Diimin-Diamin-Grundgerüst, das zwei Bindungsstellen für Metalle bietet.

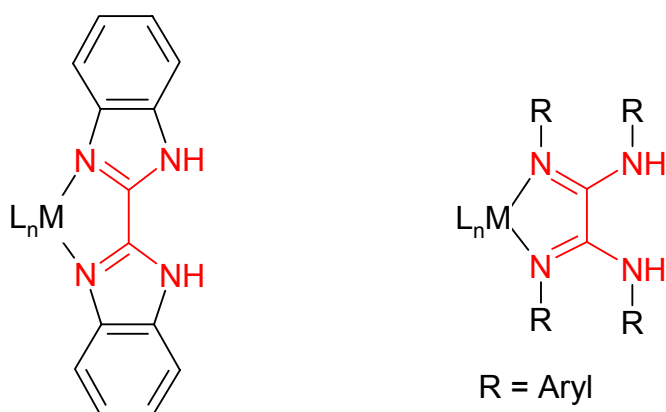


Abb. 1.11 Schematische Darstellung der Bibenzimidazol- und Oxalamidin-komplexe, Diimin-Diamin-Grundgerüst rot hervorgehoben

Durch Deprotonierung der Oxalamidine steht mit dem Oxalamidinat ein zweifach negativ geladener Brückenligand zur Verfügung, der mit einer Reihe von Übergangsmetallen zur Reaktion gebracht werden kann.

1. Einleitung

Die auf diese Weise zugänglichen Zwei- und Mehrkernkomplexe der Oxalamidinate^{149,150,151,152,153} (Abb. 1.12) zeigen interessante Aktivitäten in der katalytischen Oligomerisation und Polymerisation von Ethylen^{149,150} und in katalytischen C-C-Knüpfungsreaktionen.¹⁵³ Aus der Verknüpfung von zwei Oxalamidineinheiten resultierende *Funktionseinheiten* sollten also dazu befähigt sein, in einem breiten Bereich der metallorganischen Katalyse eingesetzt zu werden. Ausgehend von der bereits beobachteten katalytischen Aktivität der Ausgangsverbindungen, könnte so z.B. der organische Makrocyclus zur Präfixierung von Substraten oder den Katalyseverlauf beeinflussender Spezies dienen, womit ein Zugang zu „schaltbaren“ Katalysen möglich wäre.

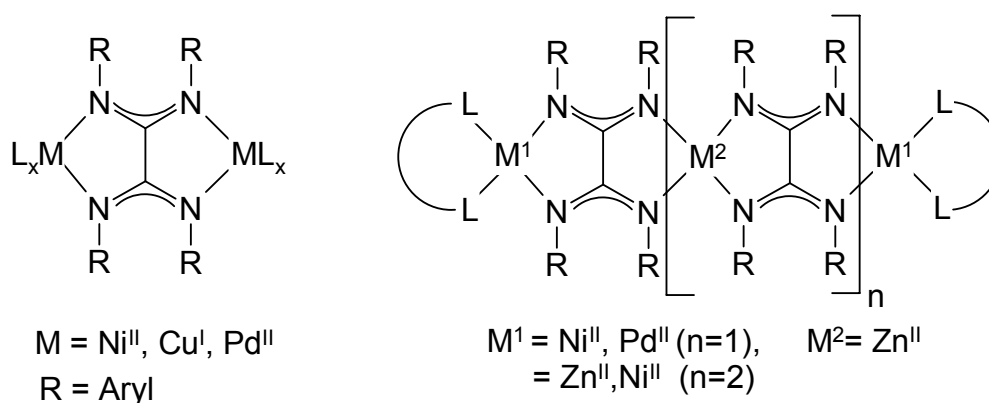


Abb. 1.12 Auf Oxalamidaten basierende Zwei- und Mehrkernkomplexe

Die Synthese der Oxalamidine wurde, aufbauend auf früheren Ergebnissen,^{154,155} in den letzten Jahren insbesondere von *Beckert* und *Döring* intensiv untersucht^{156,157,158} und ist weit entwickelt, sodass die Ausgangssubstanzen gut zugänglich sind.

Die bereits angesprochenen Komplexverbindungen des Bibenzimidazols verfügen ebenfalls über die zur Erfüllung der angestrebten Aufgaben erforderlichen Eigenschaften. Die in unserer Arbeitsgruppe untersuchten Verbindungen^{159,160,161,162} fallen in die Klasse der in Abschnitt 1.5 beschriebenen Rutheniumpolypyridinkomplexe und stellen dem [Ru(bpy)₃]²⁺ verwandte Verbindungen dar.

Die erstmalig von *Haga* beschriebene Koordination des Bibenzimidazol-liganden^{163,164} führt zu Verbindungen, deren photophysikalische Eigenschaften

1. Einleitung

denen der Rutheniumtrisbipyridinkomplexe vergleichbar sind und ermöglicht den Aufbau mehrkerniger Komplexverbindungen über das in Abb. 1.11 dargestellte Diimin-Diamin-Grundgerüst.^{165,166}

Bei den in Abb. 1.13 aufgeführten Verbindungen konnte jedoch nur im Fall des homobinuclearen Rutheniumkomplexes und seines mononuclearen Analogas Lumineszenz beobachtet werden. Die mononuclearen Bibenzimidazolkomplexe stellen starke σ -Donoren dar,¹⁶³ der Bibenzimidazolligand ist nicht in den Emissionsprozess involviert.¹⁶⁷

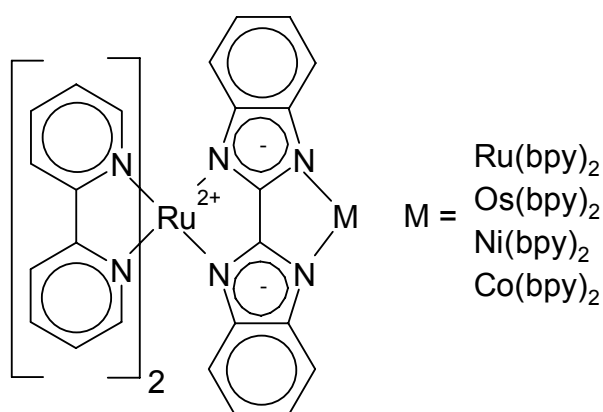


Abb. 1.13 Bimetall-Komplexe des Rutheniumbibenzimidazols^{165,166,169}

Wie von *Rau* in unserer Arbeitsgruppe bei der Untersuchung der in Abb. 1.14 gezeigten heterobimetallischen Komplexe gezeigt werden konnte, sind die magnesium-, mangan-, zink-, kupfer-, und platinhaltigen Mehrkernverbindungen lumineszent, die Magnesium- und Mangankomplexe sind darüber hinaus zu einer Reaktion mit CO₂ befähigt.¹⁶⁸

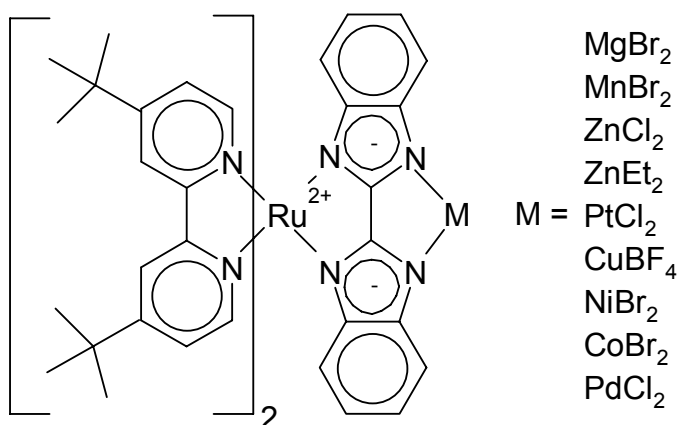


Abb. 1.14 Von *Rau* untersuchte Bimetall-Komplexe^{168,169}

1. Einleitung

Durch Einführung des Bibenzimidazoliganden in die Rutheniumpolypyridinstruktur können vielfältige, mehrkernige Komplexverbindungen aufgebaut werden, die über die allgemeinen photophysikalischen Eigenschaften der Rutheniumpolypyridinkomplexe verfügen, jedoch unterschiedliche Lumineszenzeigenschaften und Reaktivitäten aufweisen. Die Verknüpfung von zwei Bibenzimidazoleinheiten sollte demnach - analog zu den Oxalamidinen - zu Makrocyclen führen, die sowohl photo- bzw. redoxaktive Komplexfragmente als auch eine Vielzahl an Zweitmetallen bzw. Substraten koordinieren können und auf diesem Weg den Aufbau möglichst vielseitig einsetzbarer *Funktionseinheiten* ermöglichen.

Das in unserer Arbeitsgruppe von *Schebesta* synthetisierte Diaminobibenzimidazol und sein Rutheniumbipyridinkomplex (Abb. 1.15) stellen geeignete Ausgangsstoffe für die angestrebten makrocyclischen Verbindungen dar.¹⁶⁹

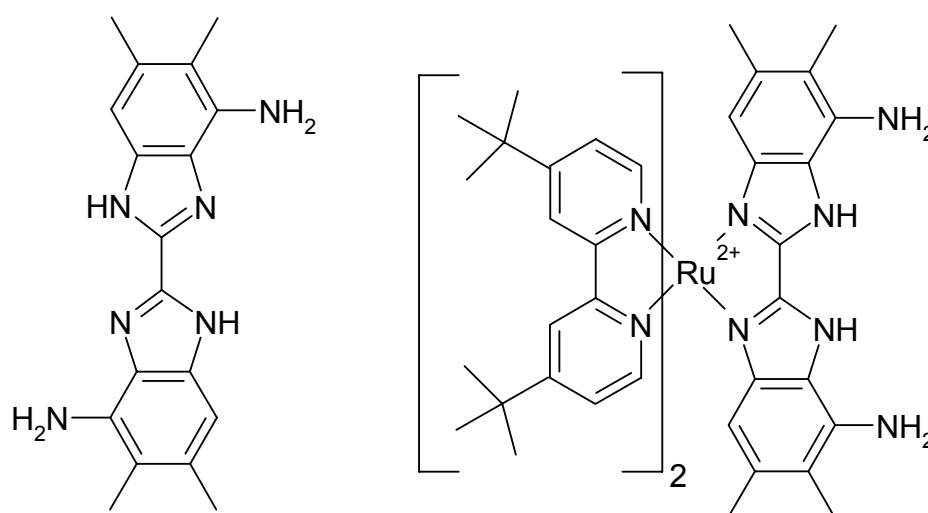


Abb. 1.15 Bibenzimidazolverbindungen mit zusätzlichen NH₂-Gruppen

Diese Bibenzimidazolverbindungen zeichnen sich durch zusätzliche NH₂-Gruppen aus, die als Ausgangspunkt für weitere Funktionalisierungen dienen können. So ist z.B. eine Umsetzung dieser Substanzen mit aromatischen Aldehyden zu den entsprechenden Iminen möglich.¹⁶⁹ Eine Kopplung dieser Verbindungen mit Dialdehyden könnte somit einen synthetischen Zugang zu den in Abb. 1.10 vorgeschlagenen Makrocyclen eröffnen. Im Fall des ungebundenen Diaminobibenzimidazols wären sowohl die exo- als auch die endotopen Koordinationsstellen des angestrebten makrocyclischen Ligandgerüsts frei belegbar, der korrespondierende Rutheniumbipyridinkomplex würde zu einem

1. Einleitung

Metall-Makrocyclus führen, dessen exotope Koordinationsstellen bereits mit photoaktiven Komplexfragmenten belegt sind.

Aus den vorgestellten Untersuchungen ergeben sich für die vorliegende Arbeit folgende Ziele:

- 1) Synthese eines organischen Makrocyclus mit N-Donorsatz auf Basis von Oxalamidinen bzw. Bibenzimidazolen und seine Umsetzung mit geeigneten, über katalytisch oder photochemisch aktive Zentren verfügenden, Komplexfragmenten zu *Funktionseinheiten*.
- 2) Aufbau von *Funktionseinheiten* durch Verknüpfung von photoaktiven Rutheniumbibenzimidazolkomplexen.
- 3) Untersuchungen der synthetisierten *Funktionseinheiten* hinsichtlich ihrer Sensoreigenschaften, der Möglichkeit des Elektronen- bzw. Energietransfers zwischen den peripheren Metallzentren und der Möglichkeit, im Inneren des Makrocyclus ablaufende Reaktionen durch externe Stimuli zu beeinflussen.

2. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Oxalamidinen

Dieses Kapitel beschreibt die Untersuchung verschiedener Syntheserouten zum Aufbau eines makrocyclischen Ligandgerüsts auf der Basis von Oxalamidinen. Die Oxalamidine selbst sind auf dem in Abb. 2.1 dargestellten Syntheseweg zugänglich.^{157,158}

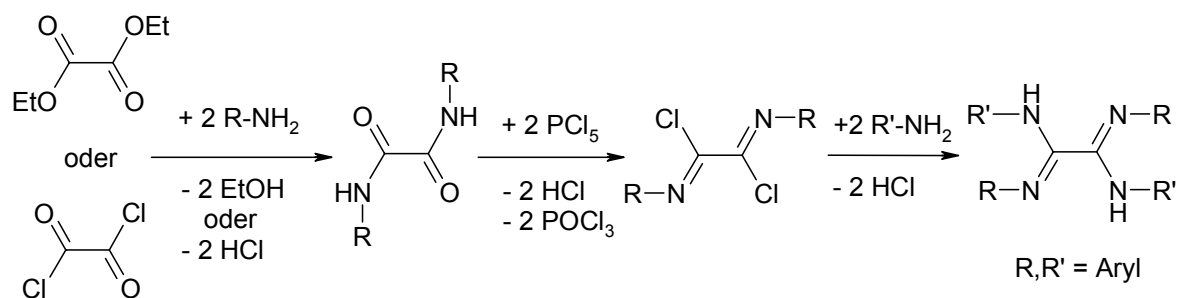


Abb. 2.1 Synthese der Oxalamidine

Ausgehend vom Oxalsäurediethylester - bzw. vom Oxalsäuredichlorid - werden durch Umsetzung mit primären aromatischen Aminen zunächst die Oxamide synthetisiert, die nachfolgend durch Chlorierung mit PCl_5 zu Imidoylchloriden umgesetzt werden. Diese können dann in einem anschließenden Schritt durch nucleophile Substitution mit weiteren Aminen zu den Oxalamidinen reagieren.

Analog zu diesem Syntheseweg wurde die Möglichkeit untersucht, die in der Literatur¹⁷⁰ beschriebenen Verbindungen N,N'-Bis(2-aminoethyl)oxamid (**1**) und N,N'-Bis(3-aminopropyl)oxamid (**2**) zu den in Abb. 2.2 wiedergegebenen Strukturen umzusetzen.

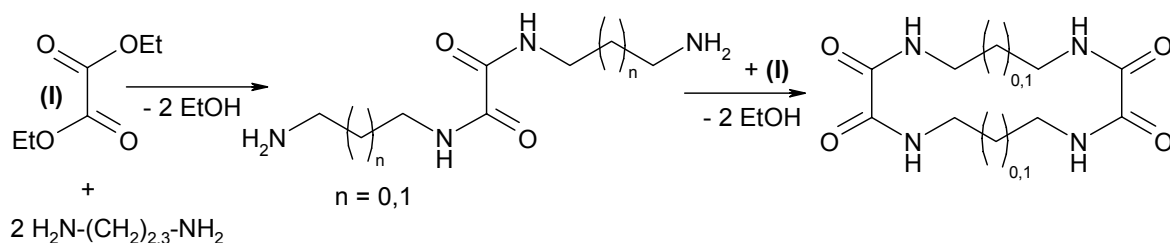


Abb. 2.2 Angestrebter Aufbau cyclisierter N,N'-Bis(alkyl)oxamide

2. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Oxalamidinen

Eine nachfolgende Umsetzung mit PCl_5 und primären Aminen könnte dann - analog zu Abb. 2.1 - den Aufbau der Oxalamidinstruktur an der Peripherie des Makrocyclus ermöglichen.

Darüber hinaus stellen schon diese Verbindungen interessante makrocyclische Liganden dar, da aus der Literatur bereits eine Reihe von Komplexverbindungen der Übergangsmetalle mit der zugrunde liegenden Substanzklasse der Aminoalkyloxamide bekannt ist und die hierauf basierenden Makrocyclen ein ähnliches Komplexierungsverhalten erwarten lassen.^{171,172,173,174}

2.1. Synthese über die Oxamidoniccolatroute

Die N,N'-Bis(aminoalkyl)oxamide (**1**) und (**2**) wurden nach der von Vogl¹⁷⁰ beschriebenen Methode synthetisiert. Die Cyclisierung mit einem weiteren Äquivalent Oxalsäurediethylester erfordert jedoch die Anordnung der primären Aminogruppen in einer s-cis-Position. Diese Anordnung liegt in den ungebundenen N,N'-Bis(aminoalkyl)oxamiden nicht vor, sollte aber durch die Koordination eines Übergangsmetalls wie Co, Ni oder Cu erzwungen werden können. Die Umsetzung der Verbindungen (**1**) und (**2**) mit Ni^{II} als Templatmetall sollen im Folgenden beschrieben werden.

2.1.1 Dinatrium[N,N'-bis(2-aminoethyl)oxamidoniccolat(II)]

Das N,N'-Bis(2-aminoethyl)oxamid (**1**) bietet mit den zwei primären und den zwei sekundären Amin-Funktionen vier potentielle Bindungsstellen für azophile Templatmetalle. Die Koordinationsfähigkeit der N-Donoratome an Lewis-saure Metallzentren kann durch Deprotonierung der Amin-Funktionen noch erhöht werden.

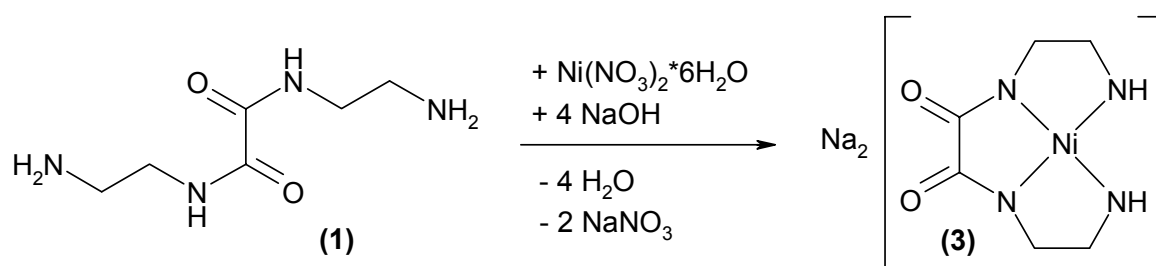
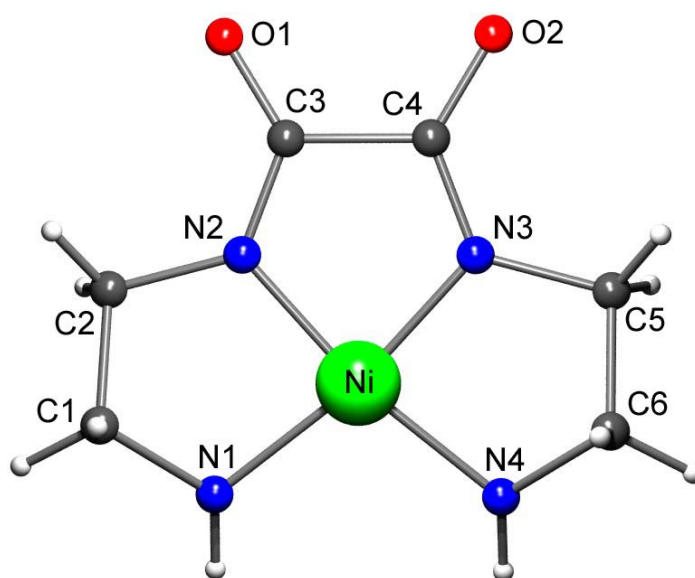


Abb. 2.3 Synthese von Dinatrium[N,N'-bis(2-aminoethyl)oxamidoniccolat(II)] (**3**)

2. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Oxalamidinen

Die Umsetzung des N,N'-Bis(2-aminoethyl)oxamids (**1**) mit einer äquimolaren Menge $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Wasser unter Zugabe von vier Äquivalenten NaOH lieferte das Dinatrium[N,N'-bis(2-aminoethyl)oxamidoniccolat(II)] (**3**) in gelben Kristallen (Abb. 2.3), die einer Röntgenkristallstrukturanalyse zugänglich waren.

Wie die in Abb. 2.4 dargestellte Molekülstruktur zeigt, konnte durch die Koordination des Nickel-Templats eine s-cis-Konfiguration der Aminoethylketten erreicht werden. Bemerkenswert ist die Stabilität der vier Amid-Nickel-Bindungen, die selbst im wässrigen Reaktionsmilieu nicht unter Aufnahme von Protonen zu Amin-Nickel-Bindungen reagieren.



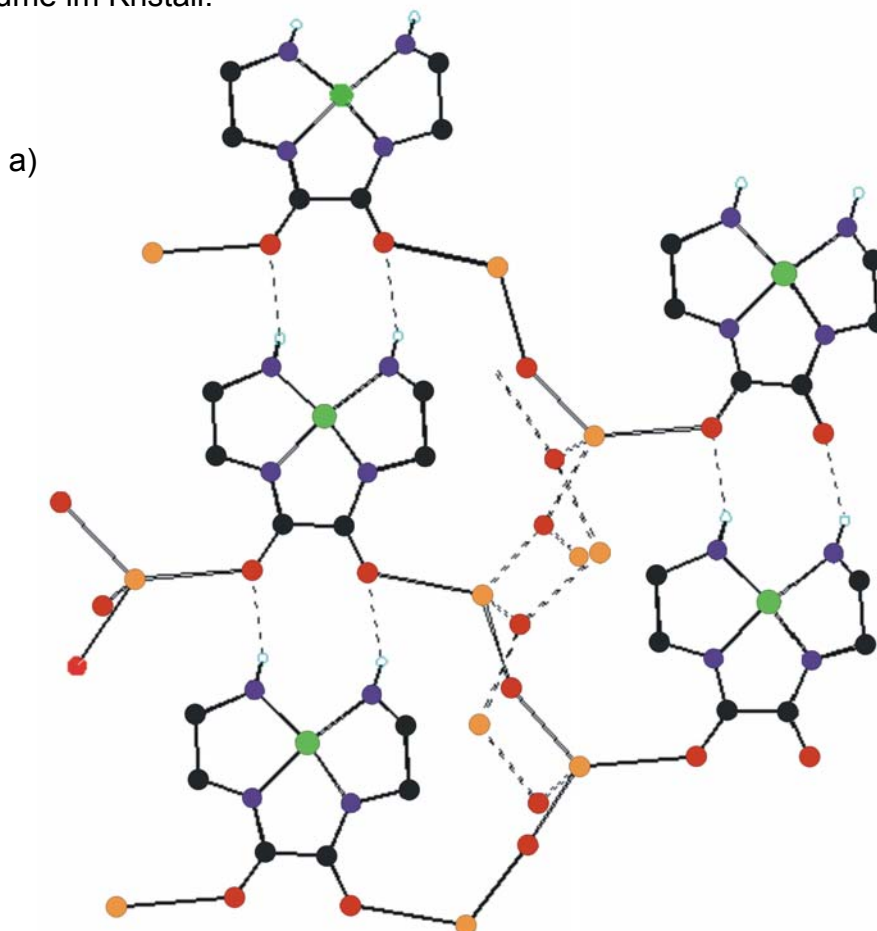
Bindungslängen (Å)	Bindungswinkel (°)
Ni-N1: 1,928(5)	N1-Ni-N4: 103,51(19)
Ni-N4: 1,922(5)	N2-Ni-N3: 84,43(19)
Ni-N2: 1,828(4)	
Ni-N3: 1,834(4)	
C3-O1: 1,264(7)	
C4-O2: 1,272(7)	
C3-C4: 1,534(7)	

Abb. 2.4 Molekülstruktur von (**3**) mit ausgewählten Bindungsabständen und -winkeln (Kationen und Lösungsmittel entfernt)

2. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Oxalamidinen

Das Ni-Zentrum wird von den vier N-Donoratomen verzerrt quadratisch-planar koordiniert, wie die Aufweitung des Bindungswinkels N1-Ni-N4 mit $103,51(19)^\circ$ gegenüber dem Winkel N2-Ni-N3 mit $84,43(19)^\circ$ ausweist. Dass das Zentralatom in planarer Geometrie koordiniert, wird durch den Diederwinkel von $1,2(2)^\circ$ bestätigt. Die Aufweitung der Bindungen Ni-N1 und Ni-N4 im Vergleich zu Ni-N2 und Ni-N3 spricht für eine - für die Ausbildung einer perfekt quadratischen Koordinationssphäre - zu geringe Größe des Chelatliganden.

Durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den NH-Funktionen und den Carbonylsauerstoff-Atomen der Oxalsäurereste werden die einzelnen Moleküle von **(3)** zu Molekülsträngen verknüpft. Die Carbonylsauerstoff-Atome koordinieren weiterhin die Natrium-Gegenionen, welche außerdem noch Wassermoleküle binden, sodass auf diese Weise aus den einzelnen Molekülsträngen ein dreidimensionales, Hohlräume enthaltendes Netzwerk aufgebaut wird. Abb. 2.5a gibt anhand eines Ausschnitts aus der Kristallstruktur das Verknüpfungsmuster der einzelnen Moleküle von **(3)** wieder, Abb. 2.5b zeigt die Hohlräume im Kristall.



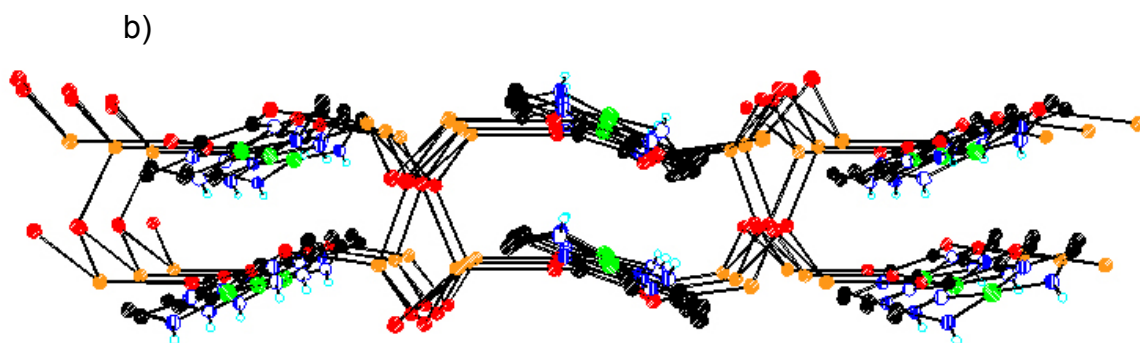


Abb. 2.5 Ausschnitte aus der Kristallstruktur von **(3)** (Protonen außer -NH entfernt, Natrium-Ionen orange dargestellt)

Somit koordiniert jedes Natrium-Ion in einer Tetraedergeometrie die Sauerstoff-Atome von drei Wassermolekülen und ein Sauerstoff-Atom eines Oxalsäurerestes sowie jedes Wassermolekül drei Natrium-Ionen. Ein solches Koordinationsmuster, bei dem die Sauerstoff-Atome der Oxalsäurereste sowohl über Wasserstoffbrücken als auch durch Bindung von Alkali-Ionen im Zusammenspiel mit Wassermolekülen ein intermolekulares Netzwerk aufbauen, wurde bisher noch nicht beschrieben. Bekannt ist dagegen der Aufbau dreidimensionaler Strukturen aus Alkali-Ionen, Wasser und Kupferoximat¹⁷⁵ bzw. Benzentetracarboxylat,¹⁷⁶ jedoch sind daran keine von den Carbonyl- bzw. Carboxylsauerstoff-Atomen ausgehenden Wasserstoffbrücken beteiligt.

Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **(3)** weist nur zwei, den CH₂-Gruppen der Aminoethylketten zuzuordnende, Triplets bei $\delta = 2,86\text{-}2,82$ ppm und $\delta = 2,68\text{-}2,62$ ppm auf, woraus ebenfalls auf die s-cis-Anordnung der Aminoethylketten geschlossen werden kann. In Bezug auf die Basizität der Amin-Funktionen stellen Deprotonierung und Koordination an das Lewis-saure Metallzentrum zwei gegenläufige Prozesse dar. Der Erhöhung der Elektronendichte an den Stickstoff-Atomen infolge der Abstraktion der Protonen steht die Verringerung der Elektronendichte durch die Koordination an das Nickel-Zentrum gegenüber. Die beobachtete Hochfeld-Verschiebung der ¹H-NMR-Signale der an C2 und C5 befindlichen Protonen im Vergleich zum ungebundenen Liganden **(1)** um $\Delta\delta = 0,49$ ppm (Tab. 2.1) zeigt jedoch, dass in summa eine Erhöhung der Basizität erreicht wird.

2. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Oxalamidinen

Die massenspektroskopische Untersuchung des Niccolats (**3**) belegt anhand der Peaks bei $m/z = 253$ und $m/z = 229$ das Vorliegen des Oxamidoniccolats nach Abspaltung der Natrium-Gegenionen, das IR-Spektrum weist die N-H- und C=O-Streckschwingungen bei 3244 und 1614 cm^{-1} auf (Tab. 2.1).

Zusammenfassend kann die Komplexbildungsreaktion wie folgt beschrieben werden: Das Ni^{II} -Zentrum wirkt als Templat und erzeugt eine Drehung des N,N'-Bis(2-aminoethyl)oxamids um die zentrale C3-C4-Achse und damit eine für die Cyclisierung erforderliche s-cis-Anordnung der Aminoethylketten. Die Anwendbarkeit dieses Synthesepinzips auf Verbindungen mit längeren Seitenketten wurde anhand der analogen Umsetzung des N,N'-Bis(3-aminopropyl)oxamids (**2**) untersucht.

2.1.2 Dinatrium[N,N'-bis(3-aminopropyl)oxamidoniccolat(II)]

Die Reaktion von N,N'-Bis(3-aminopropyl)oxamid (**2**) mit $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ lieferte in der in Abb. 2.6 dargestellten Art und Weise Dinatrium[N,N'-bis(3-aminopropyl)oxamidoniccolat(II)] (**4**) als oranges Pulver. Die strukturelle Aufklärung des Reaktionsproduktes erfolgte mittels ^1H -, Massen-, und IR-Spektroskopie. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung konnten weder ein ^{13}C -NMR-Spektrum noch für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden.

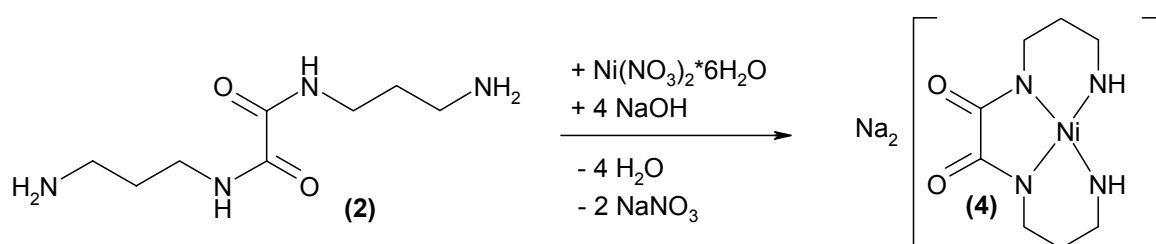


Abb. 2.6 Synthese von Dinatrium[N,N'-bis(3-aminopropyl)oxamidoniccolat(II)] (**4**)

In Analogie zu Verbindung (**3**) ist jedoch ebenfalls eine Hochfeldverschiebung der Signale für die den Säureamidfunktionen benachbarten CH_2 -Gruppen im ^1H -NMR-Spektrum im Vergleich zum ungebundenen Liganden um $\Delta\delta = 0,66 \text{ ppm}$ zu beobachten. Da nur jeweils eine Signalgruppe bei $\delta = 2,65\text{-}2,59 \text{ ppm}$, $\delta = 2,23\text{-}2,18 \text{ ppm}$ und $\delta = 1,51\text{-}1,4 \text{ ppm}$ für die CH_2 -Gruppen der Aminopropylketten zu

2. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Oxalamidinen

beobachtet ist, kann auf ein Vorliegen der s-cis-Konformation geschlossen werden. Aufgrund der massenspektroskopischen Untersuchung lässt sich - ebenso wie für **(3)** - das Oxamidonicolat nach Abspaltung der Natrium-Gegenionen anhand der Peaks bei $m/z = 281$ und $m/z = 257$ eindeutig identifizieren. Die aufgenommenen IR-Spektren weisen sowohl die N-H- als auch die C=O-Streckschwingung bei 3170 und 1592 cm^{-1} auf und stehen somit im Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur.

	(3)	(4)
$^1\text{H-NMR}; \Delta\delta(\text{CH}_2)$ (ppm)	0,49	0,66
IR; $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ (cm^{-1})	1614	1592
IR; ν_{NH} (cm^{-1})	3244	3170
MS; m/z	253 $[\text{M}-\text{Na}+2\text{H}]^+$ 229 $[\text{M}-2\text{Na}+\text{H}]^-$	281 $[\text{M}-\text{Na}+2\text{H}]^+$ 257 $[\text{M}-2\text{Na}+\text{H}]^-$

Tab. 2.1 Gegenüberstellung der spektroskopischen Daten von **(3)** und **(4)**

Der in Tab. 2.1 dargestellte Vergleich der experimentellen Befunde für die Oxamidonicolate **(3)** und **(4)** lässt den Schluss zu, dass für die Aminopropyl-Verbindung **(4)** - analog zur Aminoethyl-Verbindung **(3)** - eine s-cis-Anordnung der Aminopropylketten erzwungen wurde. Damit stehen zwei für die Cyclisierung prädestinierte Verbindungen zur Verfügung. Beide weisen jedoch eine schlechte Löslichkeit in organischen und im Falle der Aminopropyl-Verbindung **(4)** sogar in polaren protischen Lösungsmitteln auf. Aufgrund dieser schlechten Löseeigenschaften sind sie keiner Umsetzung mit einem zweiten Äquivalent Oxalsäurediethylester bzw. Oxalsäuredichlorid zu den in Abb. 2.2 dargestellten Makrocyclen zugänglich, sodass die Synthese einer komplexeren *Funktionseinheit* auf der Basis von Oxalamidinen auf diese Weise nicht möglich war.

2.2 Synthese über die Imidoylchloridroute

Eine Alternative zum Aufbau der Oxalamidinstruktur an der Peripherie cyclisierter N,N'-Bis(alkyl)oxamide stellt der in Abb. 2.7 skizzierte Syntheseweg dar. Ausgehend von Imidoylchloriden könnten sich auf diese Weise Makrocyclen mit bereits existenter Diimin-Diamin-Einheit aufbauen lassen.

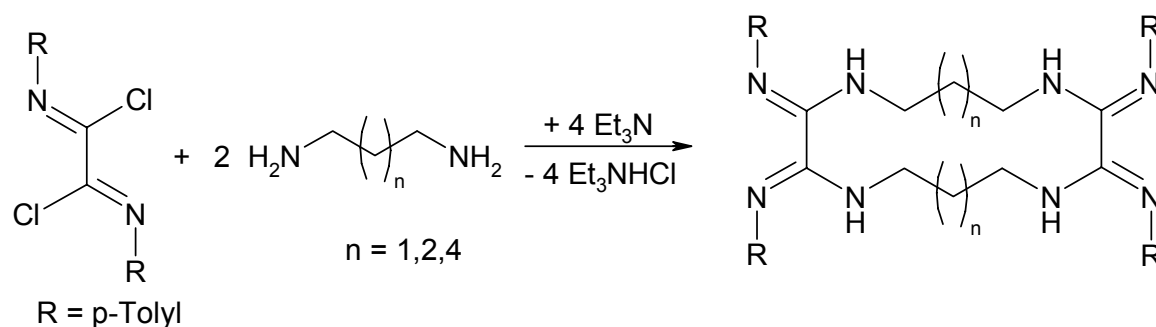


Abb. 2.7 Untersuchte Synthese über die Imidoylchloridroute

Die für die Cyclisierung erforderliche s-cis-Konformation des Imidoylchlorids sollte aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs der Aryl-Substituenten leichter - und damit ohne Templateffekt - erreichbar sein als im Falle der N,N'-Bis(aminoalkyl)oxamide.

Eine dieser Reaktion vorhergehende Umsetzung der aliphatischen α,ω -Diamine mit Kupfersalzen führt zu Amin-Kupfer-Komplexverbindungen, die als Templat für den Ringschluss dienen könnten.

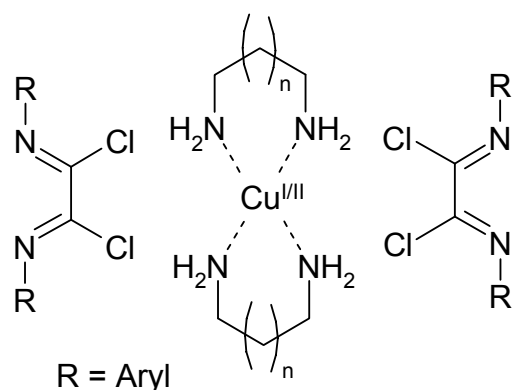


Abb. 2.8 Postulierte Templatwirkung von Kupfersalzen

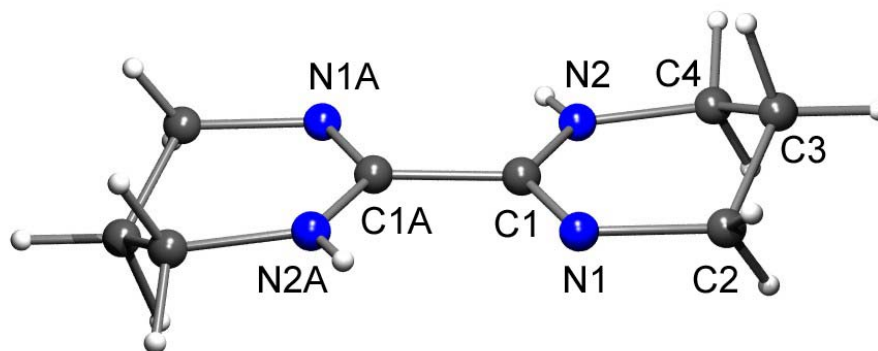
Die ungenügende Löslichkeit dieser Verbindungen in den aufgrund der Protolyseempfindlichkeit des Imidoylchlorids erforderlichen aprotischen Lösungsmitteln verhindert jedoch die Nutzung dieses Templateffekts. Die in

2. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Oxalamidinen

Abb. 2.7 aufgeführten Umsetzungen wurden daher ohne Zusatz von Metallen durchgeführt.

2.2.1 1,1',4,4',5,5',6,6'-Octahydro-2,2'-bipyrimidin

Bei keiner der in Abb. 2.7 aufgeführten Reaktionen konnte das gewünschte cyclische Produkt nachgewiesen werden. Die Umsetzungen von 1,4-Diaminobutan und 1,6-Diaminohexan mit Bis(p-tolyl)imidoylchlorid führten zu nicht eindeutig charakterisierbaren Substanzgemischen. Im Falle der Umsetzung von 1,3-Diaminopropan konnte das Reaktionsprodukt jedoch abgetrennt und in sauberer Form erhalten werden. Abb. 2.9 zeigt die durch Röntgenkristallstrukturanalyse von Einkristallen ermittelte Molekülstruktur.



Bindungslängen (Å)	Bindungswinkel (°)
C1-N1: 1,278(5)	C1-N1-C2: 115,3(3)
C1-N2: 1,338(5)	C1-N2-C4: 122,5(2)
C1-C1A: 1,524(7)	

Abb. 2.9 Molekülstruktur von 1,1',4,4',5,5',6,6'-Octahydro-2,2'-bipyrimidin (**5**) mit ausgewählten Bindungsparametern (Lösungsmittel entfernt)

Danach bildet sich bei der Reaktion an Stelle des gewünschten Makrocyclus 1,1',4,4',5,5',6,6'-Octahydro-2,2'-bipyrimidin (**5**), von dem erstmals eine Röntgenkristallstrukturanalyse angefertigt werden konnte. Der Torsionswinkel der N1-C1-N2-Ebene gegenüber der N1A-C1A-N2A-Ebene beträgt $180(3)^\circ$, d.h. das Molekül liegt in der s-trans-Konformation vor. Die Verkürzung der C1-N1-Bindung

2. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Oxalamidinen

im Vergleich zum C1-N2-Bindungabstand kann als Beleg für die Trennung in ein Diimin-Diamin-System aufgefasst werden, der C1-C1A-Abstand liegt mit 1,524(7) Å im Bereich von C-C-Einfachbindungen.

Die Ergebnisse der ^1H -, ^{13}C -, IR- und Massenspektroskopie sowie der Elementaranalyse stehen alle im Einklang mit der gefundenen Struktur der Verbindung, die erstmals von *Nelson et al.* beschrieben worden ist.¹⁷⁷

Die zunächst überraschende Bildung von **(5)** lässt sich auf eine Nebenreaktion der Oxalamidine zurückführen, der postulierte Syntheseweg ist in Abb. 2.10 dargestellt.

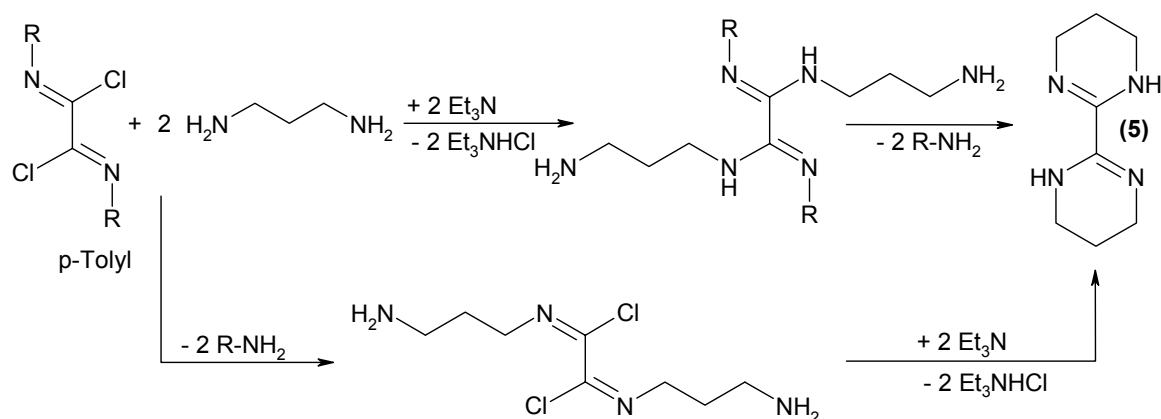


Abb. 2.10 Postulierte Synthesewege des 1,1',4,4',5,5',6,6'-Octahydro-2,2'-bipyrimidins **(5)**

Entweder wird im ersten Schritt N,N'-Bis(3-aminopropyl)-N'',N'''-bis(p-tolyl)-oxalamidin gebildet, das sich nicht wie gewünscht mit einem weiteren Äquivalent Bis(p-tolyl)imidoylchlorid umsetzt, sondern in einer Ringschluss-Reaktion Toluidin eliminiert, oder es erfolgt zunächst die Reaktion zwischen den Imin-Gruppen und den Aminen unter Umaminierung und anschließend die Ringschluss-Reaktion unter HCl-Abspaltung.

Durch diese mit guter Ausbeute (73%) verlaufende Umsetzung eröffnet sich ein einfacher Zugang zu einem weiteren Liganden vom Oxalamidin-Typ, da auch Verbindung **(5)** über das typische Diimin-Diamin-Grundgerüst verfügt.

Damit ergibt sich auch die Möglichkeit der Verwendung von **(5)** in Ein- oder Zweikernkomplexen. Um zu untersuchen, ob sich mit diesem Liganden lumineszente Verbindungen aufbauen lassen, wurde die im nächsten Abschnitt

2. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Oxalamidinen

beschriebene Umsetzung zu dem entsprechenden Rutheniumbipyridinkomplex vorgenommen.

2.2.2 Bis(4,4'-di-tert.butyl-2,2'-bipyridin)-1,1',4,4',5,5',6,6'-octahydro-2,2'-bipyrimidinruthenium(II)-hexafluorophosphat

Verbindung **(5)** lässt sich nach Abb. 2.11 mit Bis(4,4'-di-tert.butyl-2,2'-bipyridin)-dichlorruthenium(II) ($\text{Ru}(\text{tbbpy})_2\text{Cl}_2$) zur Komplexverbindung **(6)** umsetzen.

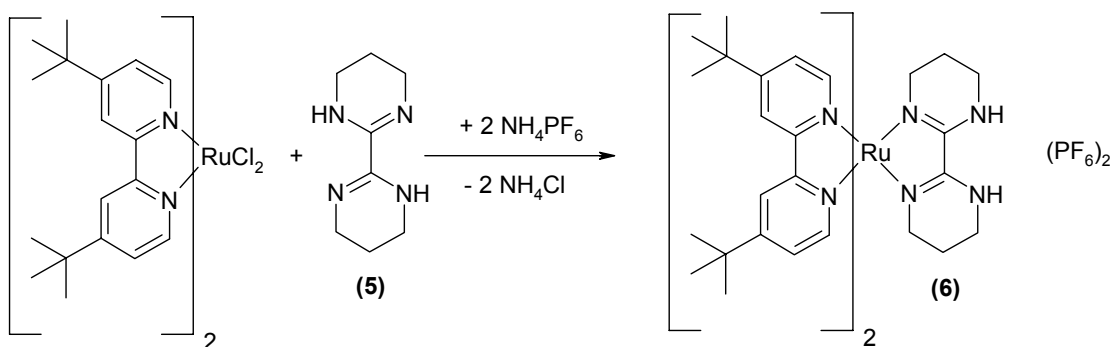


Abb. 2.11 Synthese von Bis(4,4'-di-tert.butyl-2,2'-bipyridin)-1,1',4,4',5,5',6,6'-octahydro-2,2'-bipyrimidinruthenium(II)-hexafluorophosphat **(6)**

Die aus Massen- und IR-spektroskopischen Untersuchungen sowie der Elementaranalyse gewonnenen Daten ($m/z = 803 [\text{M}-2\text{PF}_6]^+$; $\nu [\text{cm}^{-1}] = 3445$ (s, ν_{NH}), 1606 (s, $\nu_{\text{C=N}}$)) stehen im Einklang mit der in Abb. 2.11 vorgeschlagenen Struktur, die durch ein mittels Röntgenkristallstrukturanalyse erhaltenes Strukturmotiv bestätigt werden konnte (Abb 2.12).

Das Motiv der Molekülstruktur zeigt die zwei 4,4'-Di-tert.butyl-2,2'-bipyridin- und den 1,1',4,4',5,5',6,6'-Octahydro-2,2'-bipyrimidinliganden in einer verzerrt oktaedrischen Koordinationssphäre um das Rutheniumzentrum. Dabei weisen die CH_2 -Gruppen des Octahydrobipyrimidinliganden Fehlorderungen auf, die durch die Flexibilität der Alkylketten der hydrierten Pyrimidinringe hervorgerufen werden. Im Aromatenbereich des ^1H -NMR-Spektrums sind die einfachen Signalsätze der Bipyridinliganden zu beobachten, wogegen im Aliphatenbereich für die insgesamt sechs CH_2 -Gruppen des Octahydrobipyrimidins auch sechs Signale bei $\delta = 3,39$; 3,21; 2,97-2,93; 2,32-2,28; 1,79 und 1,50 ppm auftreten. Da aufgrund der

2. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Oxalamidinen

Äquivalenz der hydrierten Pyrimidinringe nur drei Signale zu erwarten wären, kann auf das Vorliegen zweier Konformationsisomere in Lösung geschlossen werden.

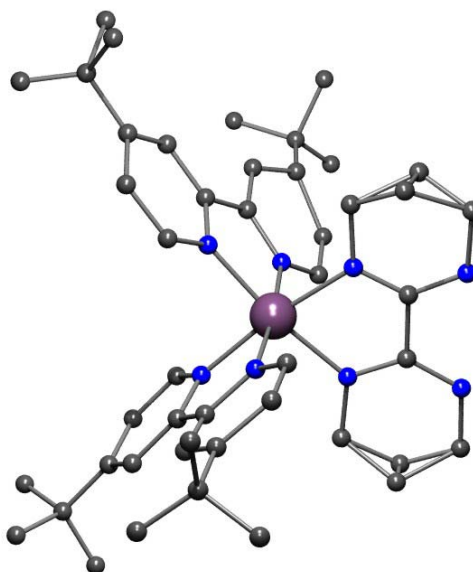


Abb. 2.12 Motiv der Molekülstruktur von **(6)** (Lösungsmittel, Anionen und Protonen entfernt, CH₂-Gruppen des Octahydrobipyrimidinliganden fehlgeordnet)

Verbindung **(6)** stellt mit ihrer oktaedrischen Ru-N₆-Koordinationsphäre eine Rutheniumpolypyridinverbindung und damit ein potenziell lumineszentes System dar. Nach Anregung im längstwelligen Absorptionsmaximum bei 515 nm konnte eine schwache Emission bei 705 nm beobachtet werden.

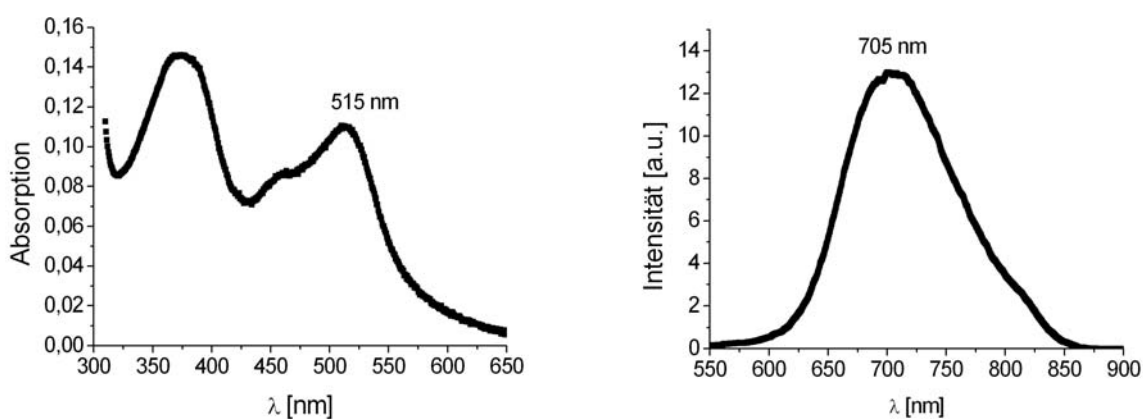


Abb. 2.13 Absorptions- und Emissionsspektrum von **(6)**

Damit ist **(6)** die erste lumineszente Rutheniumoxalamidinverbindung. Eine detaillierte Beschreibung der Eigenschaften dieses Komplexes erfolgt in Kapitel 6.

2. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Oxalamidinen

2.3 Synthese über die Oxalamidinroute

Wie in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben, führen die auf Oxamid-derivaten basierenden und analog der Oxalamidinsynthese verlaufenden Versuche zum Aufbau eines makrocyclischen Ligandgerüsts nicht zum Ziel. Alternativ dazu wurde die Möglichkeit des Aufbaus der in Abb. 2.14 dargestellten makrocyclischen Systeme, unter Umgehung der nicht realisierbaren Cyclisierung der Vorstufen, aus den Oxalamidinen selbst untersucht.

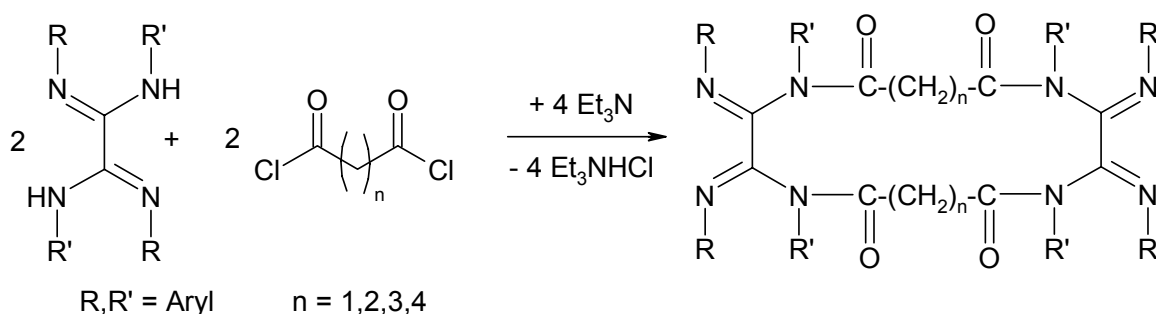


Abb. 2.14 Untersucher Syntheseweg basierend auf Oxalamidinen

Diese Syntheseroute könnte zu makrocyclischen Ligandgerüsten führen, deren Diimin-Diamin-Einheiten sich von den in Abschnitt 2.2 vorgestellten Makrocyclen durch den Austausch der endotopen sekundären Amin-Funktion gegen eine tertiäre Amin-Funktion unterscheiden. Damit kann die Basizität der endotopen N-Donoratome nicht mehr durch Deprotonierung erhöht werden, jedoch stehen für die Koordination weiterer Spezies wie Metallen oder Substraten weiterhin die einsamen Elektronenpaare der Stickstoff-Atome zur Verfügung.

Die Umsetzungen wurden mit Bis(mesityl)bis(p-tolyl)oxalamidin ($H_2BMBTOA$) und Tetra(p-tolyl)oxalamidin (H_2TTOA) sowie den in Abb. 2.14 aufgeführten aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden mit $n = 1, 2, 3, 4$ vorgenommen. In diesen Umsetzungen wurde jedoch bei Einsatz der Dicarbonsäuredichloride mit $n = 1, 2, 4$ nur ein Substanzgemisch beobachtet. Die massenspektroskopische Analyse lieferte keinerlei Hinweise auf die Bildung der gewünschten Makrocyclen. Die Umsetzungen mit Glutarsäuredichlorid ($n = 3$) werden im Folgenden beschrieben.

2. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Oxalamidinen

2.3.1 Glutaryldi(bis(mesityl)bis(p-tolyl)oxalamidin)

H₂BMBTOA und Glutarsäuredichlorid wurden analog Abb. 2.14 zur Reaktion gebracht. Dabei bildete sich jedoch nicht der gewünschte Makrocyclus, sondern die in Abb. 2.15 dargestellte, offenkettige Verbindung **(7)**, deren Struktur im Festkörper durch Röntgenkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte (Abb. 2.16).

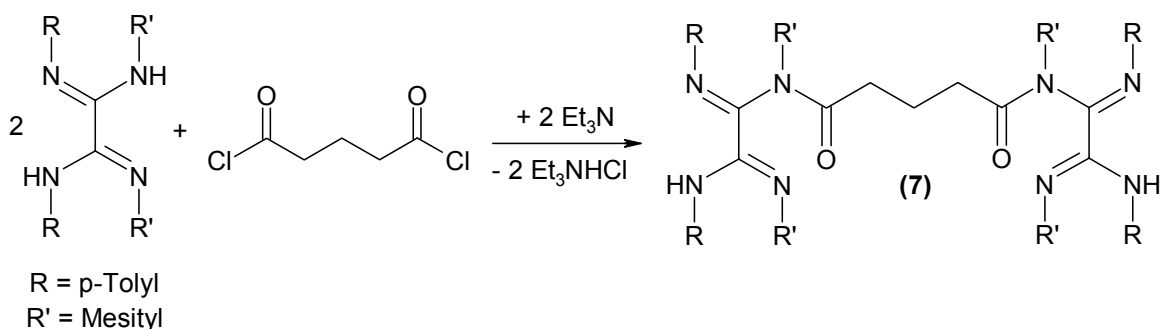


Abb. 2.15 Synthese von Glutaryldi(bis(mesityl)bis(p-tolyl)oxalamidin) **(7)**

Obwohl H₂BMBTOA und Glutarsäuredichlorid äquimolar in der Reaktionslösung vorlagen, kommt es nur zu einem 2:1- und nicht zum gewünschten 2:2-Umsatz der Edukte. Der Abbruch der Reaktion vor dem Cyclisierungsschritt kann durch sterische Einflüsse erklärt werden.

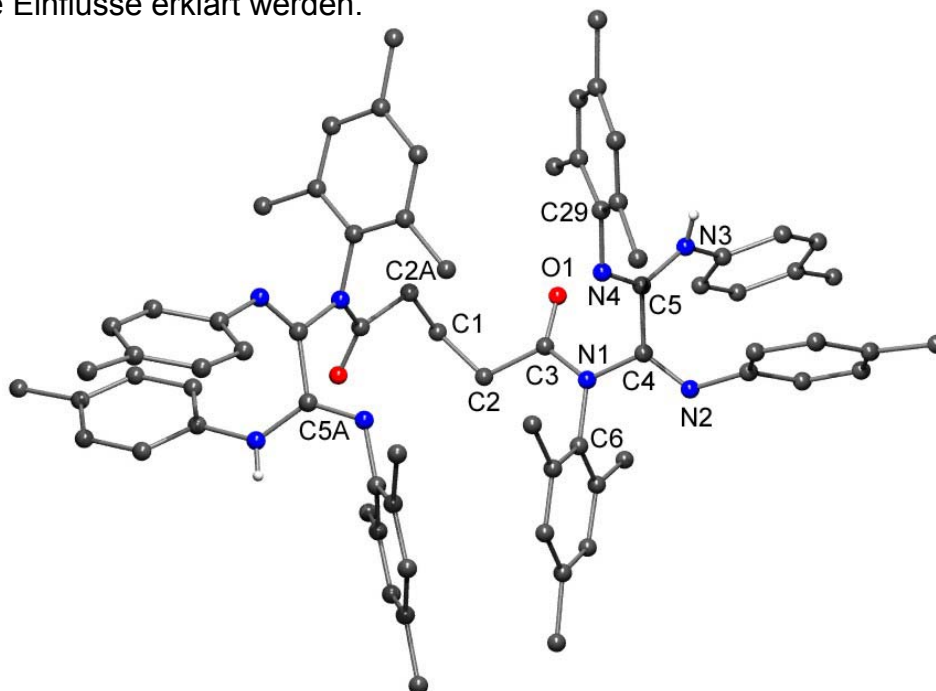


Abb. 2.16 Molekülstruktur von **(7)** (Protonen außer -NH und Lösungsmittel entfernt)

2. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Oxalamidinen

Wie aus der Molekülstruktur (Abb. 2.16) zu entnehmen ist, ordnen sich die sterisch anspruchsvolleren Mesitylsubstituenten in Richtung der Glutarylkette an, während sich die Tolylysubstituenten an der Peripherie des Moleküls befinden. Die dadurch erreichte s-trans-Anordnung der noch verbliebenen Amin-Funktionen verhindert eine Cyclisierung.

Bindungslängen (Å)	Bindungswinkel (°)
C1-C2: 1,512(4)	N1-C4-N2: 116,8(2)
C2-C3: 1,517(4)	N4-C5-N3: 126,1(2)
C3-N1: 1,386(3)	C6-N1-C4: 117,8(2)
C3-O1: 1,219(3)	C29-N4-C5: 119,8(2)
N1-C4: 1,415(3)	C2-C3-O1: 122,1(3)
C4-N2: 1,265(3)	
C4-C5: 1,519(3)	
C5-N3: 1,361(3)	
C5-N4: 1,288(3)	
C5-C5A: 7,672(3)	

Tab. 2.2 Ausgesuchte Bindungsabstände und Bindungswinkel von (7)

Die beobachteten Bindungsabstände in der Glutarylkette entsprechen denen typischer C-C-Einfachbindungen, die C3-O1-Bindungslänge und der C2-C3-O1-Bindungswinkel bestätigen das Vorliegen eines sp^2 -hybridisierten Carbonylkohlenstoff-Atoms. In den BMBTOA-Teilen des Moleküls lassen sich sowohl die Iminbindungen C4-N2 und C5-N4 als auch die - im Vergleich längeren - Aminbindungen C4-N1 und C5-N3 erkennen. Dabei ist der C4-N1-Abstand aufgrund des größeren sterischen Anspruchs des Mesitylsubstituenten größer als der C5-N3-Abstand. Die geringere Aufweitung der C5-N4-Bindung im Vergleich zur Bindung C4-N2 ist auf denselben Grund zurück zu führen. Durch die Verknüpfung mit der Glutarylkette wird die N4-C5-N3-Ebene gegen die N1-C4-N2-Ebene um $132,3(2)^\circ$ verdreht. Der Abstand C5-C5A kann als Parameter für die Größe eines,

2. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Oxalamidinen

im Falle einer Cyclisierung zu erwartenden, makrocyclischen „Hohlraumes“ gelten und beträgt 7,672(3) Å.

Die Ergebnisse der IR- und massenspektroskopischen Untersuchung ($m/z = 1101 [M+H]^+$; $\nu [cm^{-1}] = 1691 (s, \nu_{C=O}), 1640 (s, \nu_{C=N})$) sowie der Elementaranalyse stehen im Einklang mit der gefundenen Struktur. Die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind aufgrund der beobachteten Vielzahl der Signale nicht eindeutig interpretierbar. Die freie Drehbarkeit der Oxalamidineinheiten um die Alkylkette ermöglicht das Vorliegen einer großen Anzahl von Konformationsisomeren in Lösung, deren Signale auch durch Temperaturerniedrigung nicht separierbar waren.

2.3.2 *cyclo*(Bis(glutaryl)bis(tetra(*p*-tolyl)oxalamidin))

Wie die im vorangegangenen Abschnitt beschriebene Reaktion zeigt, sind Umsetzungen von Oxalamidinen mit Glutarsäuredichlorid prinzipiell möglich. Die Verwendung des unsymmetrisch substituierten $H_2BMBTOA$ führt durch den unterschiedlichen sterischen Anspruch der Substituenten jedoch zu einer Seitendifferenzierung, die eine Cyclisierung verhindert. Die Verwendung eines symmetrisch substituierten Oxalamidins mit weniger anspruchsvollen Arylsubstituenten - wie H_2TTOA - könnte daher die Bildung eines Makrocyclus ermöglichen.

Die Umsetzung von H_2TTOA und Glutarsäuredichlorid (Abb. 2.17) liefert nach säulenchromatographischer Aufarbeitung den gewünschten Makrocyclus (**8**) in 10% Ausbeute.

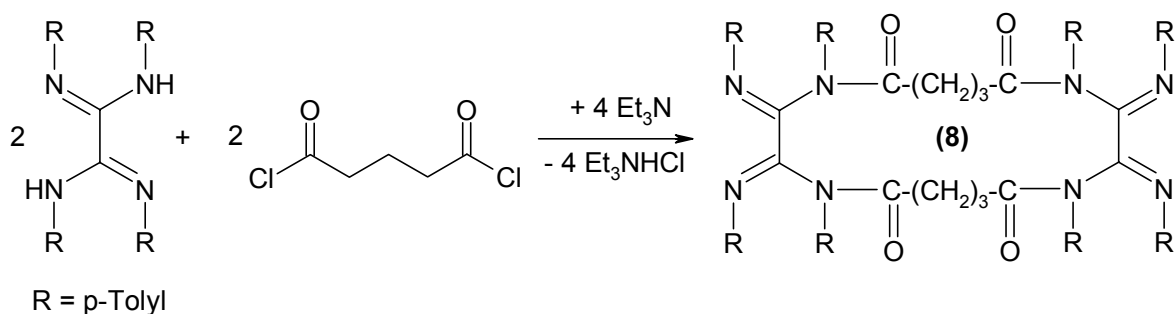


Abb. 2.17 Synthese von *cyclo*(Bis(glutaryl)bis(tetra(*p*-tolyl)oxalamidin)) (**8**)

2. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Oxalamidinen

Die strukturelle Aufklärung von **(8)** gelang durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse, deren Ergebnis (Abb. 2.18) mit den Daten der IR- und Massenspektroskopie ($m/z = 1085 [M+H]^+$; $\nu [cm^{-1}] = 1697 (s, \nu_{C=O}), 1633 (s, \nu_{C=N})$) sowie der Elementaranalyse konsistent ist. Das wie für die offenkettige Verbindung **(7)** beobachtete Auftreten einer Vielzahl von Signalen in den 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren kann auch hier auf das Vorliegen von Konformationsisomeren in Lösung zurückgeführt werden. Wie bei Verbindung **(7)** ist auch in diesem Fall eine Separierung der einzelnen Isomere und ihrer NMR-Signale bei tieferen Temperaturen ($-60\text{ }^\circ\text{C}$) nicht möglich.

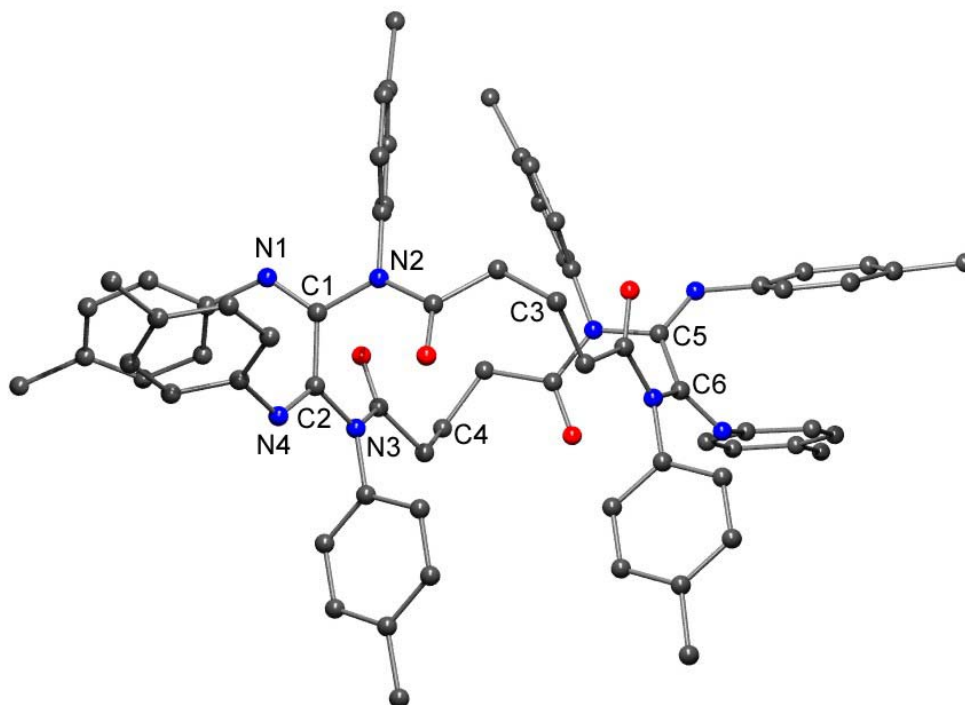


Abb. 2.18 Motiv der Molekülstruktur des Makrocyclus **(8)** (Lösungsmittel und Protonen entfernt)

Obwohl die Güte der Kristalle für eine genaue Strukturbestimmung nicht ausreichte, konnten dennoch einige strukturelle Parameter abgeschätzt werden. Die Größe des makrocyclischen Innenraumes ergibt sich anhand des C3-C4- und des C5-C2-Abstandes zu ca. $6,4\text{ \AA} \times 7,9\text{ \AA}$, der letztere Wert bewegt sich damit in dem durch die offenkettige Verbindung **(7)** vorgegebenen Rahmen. Wie in **(7)** ist auch hier eine Verdrehung der N1-C1-N2-Ebene gegen die N4-C2-N3-Ebene um

2. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Oxalamidinen

ca. 121° zu beobachten. Dieser Wert ist infolge des geringeren sterischen Anspruchs der Toly substituenten aber kleiner als in Verbindung **(7)**.

Mit dieser Synthese ist ein cyclisches Ligandgerüst zugänglich, das über die angestrebten Diimin-Diamin-Systeme und damit sowohl über endo- als auch exotope Koordinationsstellen verfügt. Zum Aufbau von *Funktionseinheiten* ist in einem weiteren Schritt die exotope Koordination photoaktiver Komplexfragmente erforderlich, die dann als Steuer- bzw. Reportereinheiten für endotop koordinierte Spezies fungieren können. Zu diesem Zweck wurden Syntheseversuche sowohl mit $\text{Ru}(\text{tbbpy})_2\text{Cl}_2$ auch mit $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ unternommen. Dabei wurde untersucht, in wie weit die Umsetzung mit diesen Komplexen zu lumineszenten Verbindungen führt. Durch Bipyridinliganden stabilisierte Rutheniumoxalamidinkomplexe waren bereits Gegenstand von Untersuchungen,^{178,179} Rheniumoxalamidinkomplexe sind bis jetzt nicht bekannt.

Die mit dem sterisch anspruchsvollen $\text{Ru}(\text{tbbpy})_2\text{Cl}_2$ unternommenen Versuche zum Aufbau mono- und binuclearer Komplexe durch Umsetzung in einem siedendem Ethanol/Wasser-Gemisch (80:20) lieferten keine Hinweise auf eine definierte Koordination des makrocyclischen Liganden an das Rutheniumzentrum. Der Versuch, das schlankere $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ in siedendem Toluol an den Makrocyclus **(8)** zu koordinieren, führte zu einem Rohprodukt, das nicht weiter gereinigt werden konnte und keine Lumineszenz aufwies.

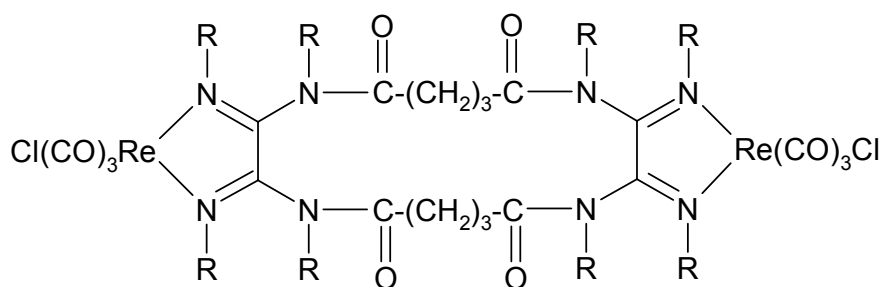


Abb. 2.19 Postuliertes Rohprodukt der Umsetzung von **(8)** mit $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$

Um zu klären, ob die eventuell vorhandene Lumineszenz dieses Rohproduktes durch Verunreinigungen gelöscht wurde oder ob Rheniumoxalamidinkomplexe des Typs $(\text{OC})_3\text{Re}(\text{Cl})(\text{oxalamidin})$ im Allgemeinen nicht photoaktiv sind, wurde der strukturell eng verwandte, aber in der Synthese und Reinigung einfacher zu handhabende Rheniumoxalamidinkomplex **Re-H₂TTOA** synthetisiert und auf seine

2. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Oxalamidinen

Lumineszenzeigenschaften untersucht.

2.3.3 (Tetra(p-tolyl)oxalamidin)tricarbonylrhenium(I)-chlorid

Die nach Abb. 2.20 verlaufende Umsetzung liefert den ersten beschriebenen Rheniumoxalamidinkomplex **Re-H₂TTOA (9)** in 58% Ausbeute.

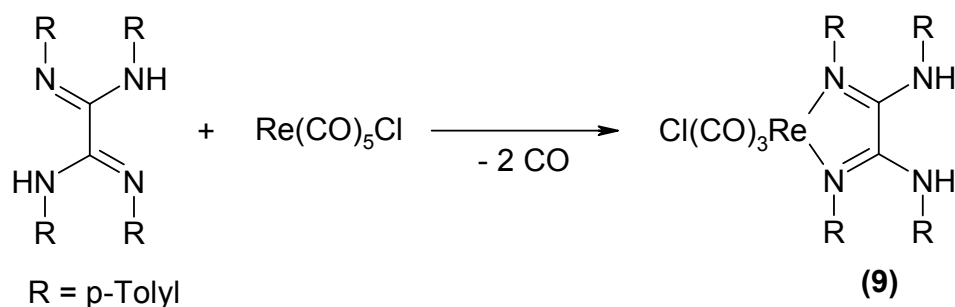


Abb. 2.20 Synthese von (Tetra(p-tolyl)oxalamidin)tricarbonylrhenium(I)-chlorid **(9)**

Strukturell konnte **(9)** als Acetonaddukt durch ¹H- und ¹³C-NMR, IR- und Massenspektroskopie sowie Elementar- und Röntgenkristallstrukturanalyse vollständig charakterisiert werden. Das Motiv der Molekülstruktur ist in Abb. 2.21 dargestellt.

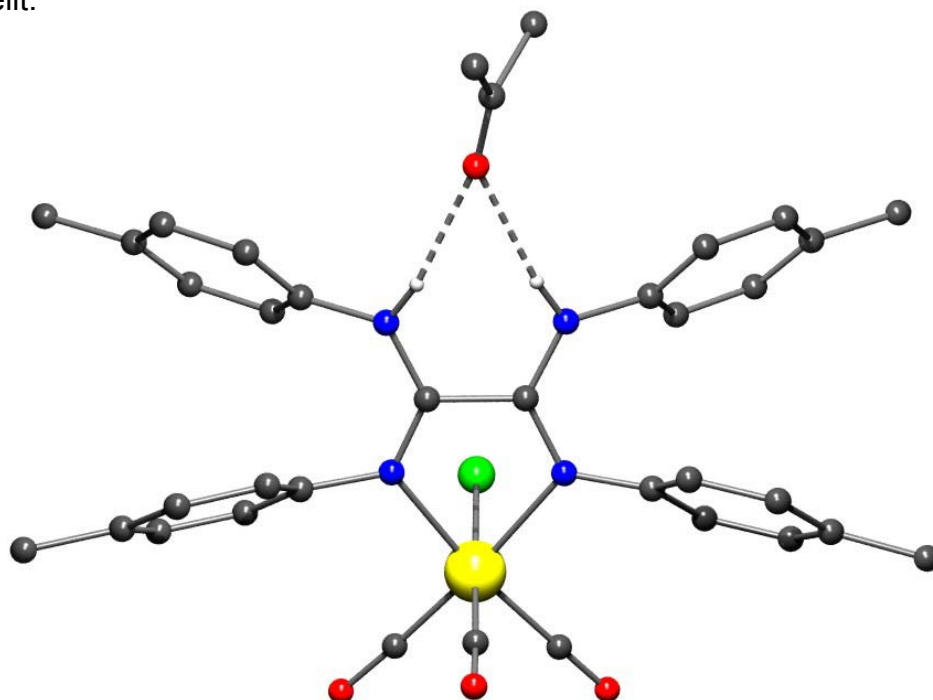


Abb. 2.21 Motiv der Molekülstruktur von **(9)** (Protonen außer -NH entfernt)

2. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Oxalamidinen

Das Rheniumzentrum koordiniert in einer leicht verzerrten oktaedrischen Anordnung an der Diimin-Seite des H₂TTOA-Liganden, an der Diamin-Seite wird über Wasserstoffbrücken ein Acetonmolekül gebunden.

Das UV-vis-Spektrum des Komplexes **(9)** in THF weist die längstwellige Absorptionsbande bei 410 nm auf. Eine bei dieser Wellenlänge erfolgte Anregung lieferte keine Emission: die gemessenen Intensitäten lagen im Toleranzbereich des Spektrometers.

Dieses Ergebnis erlaubt die Schlussfolgerung, dass die nicht vorhandene Lumineszenz des Rohproduktes der Umsetzung von *cyclo*(Bis(glutaryl)bis(tetra(p-tolyl)oxalamidin)) **(8)** mit Re(CO)₅Cl (Abb. 2.19) nicht auf eine Emissionsauslöschung durch Verunreinigungen, sondern auf die nicht vorhandene Photoaktivität der Rheniumoxalamidinkomplexe des Typs (OC)₃Re(Cl)(oxalamidin) zurückzuführen ist. Damit können die Rheniumkomplexe der makrocyclischen Verbindung **(8)** nicht als *photoaktive Funktionseinheiten* genutzt werden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass aus den Oxalamidinvorstufen keine Makrocyclen zugänglich sind, die einen anschließenden Aufbau des Diimin-Diamin-Grundgerüsts zulassen. Dagegen ist eine Umsetzung des symmetrisch substituierten Tetra(p-tolyl)oxalamidins H₂TTOA mit Glutarsäuredichlorid zu der makrocyclischen Verbindung **(8)** möglich. Die weitere Umsetzung dieses Makrocyclus mit photoaktiven Komplexfragmenten zu lumineszenten Metall-Makrocyclen scheitert im Falle des Ru(tbbpy)₂-Fragmentes wahrscheinlich an dessen sterischem Anspruch. Der alternative Aufbau eines Rhenium-Makrocyclus liefert ein Rohprodukt, das keine Photoaktivität zeigt. Durch Vergleich mit dem strukturell eng verwandten Rheniumoxalamidinkomplex **(9)**, der ebenfalls nicht emittiert, konnte gezeigt werden, dass es offenbar ein Charakteristikum von Komplexen des Typs (OC)₃Re(Cl)(oxalamidin) ist, nicht lumineszent zu sein.

Aus den vorgestellten Ergebnissen ist daher die Schlussfolgerung zu ziehen, dass auf diesem Weg die angestrebten *photoaktiven Funktionseinheiten* nicht synthetisierbar sind.

3. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Bibenzimidazolen

Bibenzimidazole verfügen ebenso wie Oxalamidine über ein Diimin-Diamin-Grundgerüst und stellen somit alternative Synthesebausteine für den Aufbau makrocyclischer Ligandgerüste mit exo- und endotopem Donorsatz dar. Das von *Schebesta* beschriebene 4,4'-Diamino-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol (**10**) ist in dieser Hinsicht besonders interessant, da es aufgrund der zwei primären Amin-Funktionen zur Bildung von Schiffischen Basen mit Aldehyden befähigt ist.¹⁶⁹

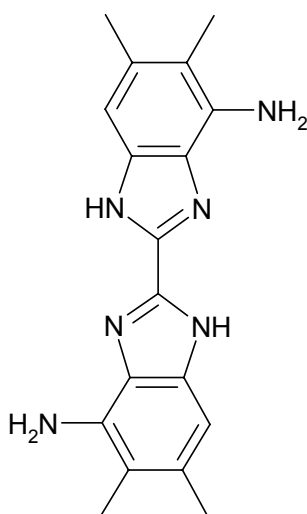


Abb. 3.1 4,4'-Diamino-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol (**10**)

Durch die Kondensation des Diaminobibenzimidazols (**10**) mit α,ω -Dialdehyden wäre der Aufbau eines makrocyclischen Ligandgerüsts denkbar, das in nachfolgenden Schritten an photoaktive Komplexfragmente koordiniert werden könnte.

Die Versuche zum Aufbau eines solchen organischen Makrocyclus durch Umsetzung von (**10**) und davon abgeleiteter Verbindungen mit Terephthaldialdehyd - als einfachen Vertreter der aromatischen Dialdehyde - werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

3. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Bibenzimidazolen

3.1 4,4'-Diterephthalimino-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol

Die Umsetzung des Diaminobibenzimidazols (**10**) mit zwei Äquivalenten Terephthaldialdehyd sollte zu einer offenkettigen Verbindung führen, die aufgrund der noch im Molekül vorhandenen Aldehyd-Funktionen zu nachfolgenden Kondensationsreaktionen und somit zum Ringschluss mit weiteren Diamin-Komponenten befähigt ist.

Das Produkt der in Abb. 3.2 dargestellten säurekatalysierten Kondensation in DMF/2-Methoxyethanol konnte durch $^1\text{H-NMR}$, IR- und Massenspektroskopie ($m/z = 553 [\text{M}+\text{H}]^+$; $\nu [\text{cm}^{-1}] = 1698 (\text{s}, \nu_{\text{C}=\text{O}})$, $1610 (\text{s}, \nu_{\text{C}=\text{N}})$) sowie Elementaranalyse strukturell aufgeklärt werden.

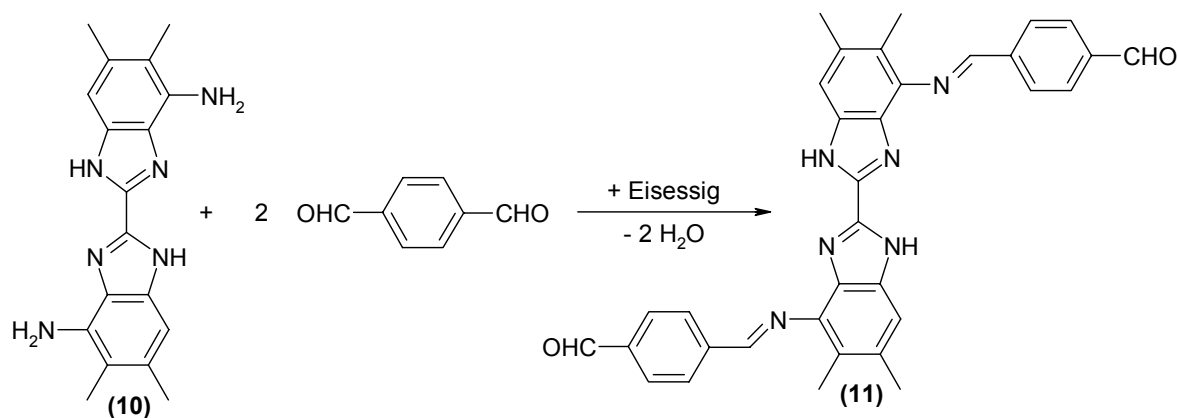


Abb. 3.2 Synthese von 4,4'-Diterephthalimino-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol (**11**)

Wie erwartet, verfügt das 4,4'-Diterephthalimino-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol (**11**) über Aldehyd-Funktionen, die für weitere Kondensationen zur Verfügung stehen und liegt in der *s-trans*-Konformation vor. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum treten, neben den Signalen des Bibenzimidazols, sowohl das Singulett der Carbonylfunktionen bei $\delta = 10,19$ ppm als auch das Singulett der Imin-Doppelbindungen bei $\delta = 9,88$ ppm und das AA'BB'-Kopplungsmuster der 1,4-disubstituierten Phenylringe anhand der Dubletts bei $\delta = 8,27$ und $8,14$ ppm auf.

Ausgehend von Verbindung (**11**) sind mehrere Wege zur Synthese der angestrebten Metall-Makrocyclen denkbar. Die Umsetzung mit einem weiteren Äquivalent 4,4'-Diamino-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol (**10**) könnte zu dem in Abb. 3.3 dargestellten makrocyclischen Ligandgerüst führen, wird aber durch die *s-trans*-Konformation erschwert.

3. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Bibenzimidazolen

Die anschließende exotope Koordination von Übergangsmetallzentren an die Diimin-Substruktur könnte durch eine - in Bibenzimidazolkomplexen oft beobachtete - tautomere Umlagerung der Imidazol-Protonen von der exo- auf die endotope Seite des Makrocyclus erfolgen. Wie die in unserer Arbeitsgruppe von *Scholz* durchgeführten Arbeiten zeigen, ist das in Abb. 3.3 dargestellte Ligandgerüst jedoch nicht im präparativen Maßstab zugänglich.¹⁸⁰

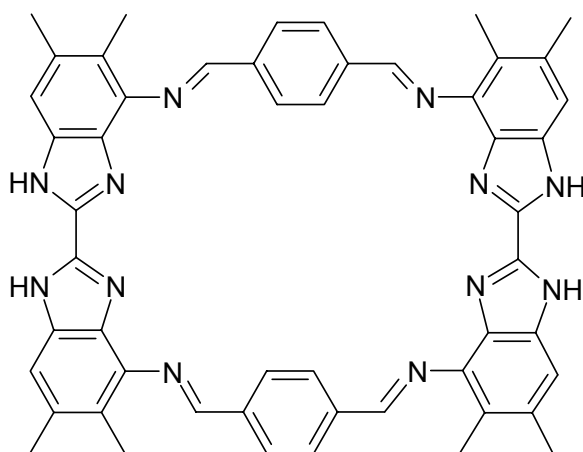


Abb. 3.3 Auf Bibenzimidazol (**11**) basierender hypothetischer Makrocyclus

Alternativ zur Synthese eines organischen Makrocyclus bietet sich die Koordination von Verbindung (**11**) an den photoaktiven Ru(tbbpy)₂-Rumpf an. Der resultierende offenkettige Komplex (Abb. 3.4) würde sich durch ein großes Synthesepotenzial - nicht nur hinsichtlich des Aufbaus der angestrebten Metall-Makrocyclen - auszeichnen.

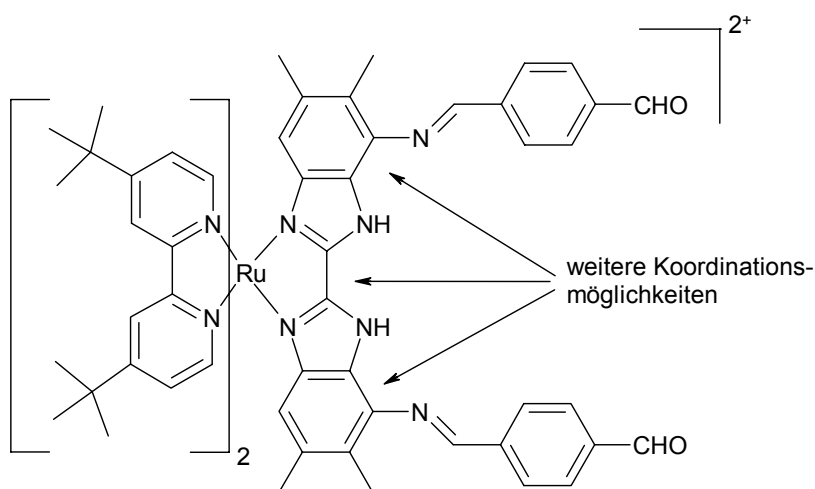


Abb. 3.4 Angestrebter Rutheniumkomplex des Bibenzimidazols (**11**)

3. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Bibenzimidazolen

Die Koordination des Rutheniumzentrums an die Diimin-Einheit der offenkettigen Verbindung **(11)** könnte durch den großen sterischen Aufwand sowohl der Terephthaliminoseitenketten des Liganden als auch des Ru(tbbpy)₂-Rumpfes die gewünschte s-cis-Anordnung der Substituenten erzwingen. Auf dieser Verbindung aufbauend, sollte es möglich sein, durch Kondensation mit verschiedenen Diaminen eine Vielzahl von Metall-Makrocyclen zu erhalten. Durch Oxidation der Carbonyl- zu Carboxyl-Funktionen würde sich auch die Möglichkeit der Ausbildung supramolekularer Aggregate über Wasserstoffbrückenbindungen bzw. der Fixierung an Oberflächen und somit ein Zugang zu supramolekularer Grenzflächenchemie eröffnen.

Die direkte Umsetzung des Bibenzimidazols **(11)** mit dem Ru(tbbpy)₂-Rumpf lieferte jedoch nicht das gewünschte Produkt. Wie von *Scholz* gezeigt werden konnte, lassen sich auch andere sterisch anspruchsvolle Metallfragmente wie der (η^6 -p-Cymol)-Ru(II)- und der (4,4',4''-tris-tert.butyl-2,2':6,2''-terpyridin)trichloro-Ru(III)-Rumpf nicht in der gewünschten Weise an **(11)** koordinieren. Die in Abb. 3.4 schematisch dargestellten Koordinationsmöglichkeiten konkurrieren untereinander und verhindern eine selektive Reaktion zu dem gewünschten Produkt.¹⁸⁰

Wie in diesem Abschnitt gezeigt wurde, ist weder der Aufbau eines organischen Makrocyclus auf Basis des 4,4'-Diterephthalimino-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazols **(11)** im präparativen Maßstab, noch dessen selektive Koordination an Rutheniumfragmente möglich. Auf diesem Weg erscheinen die gewünschten Metall-Makrocyclen daher nicht zugänglich.

Eine Alternative zu dem bis hier verfolgten sukzessiven Syntheseweg - zuerst Synthese des Liganden, danach dessen Koordination an das Metallzentrum - bietet der „*complexes as building blocks*“-Ansatz. Dies bedeutet, für die in dieser Arbeit verfolgte Zielstellung, den Aufbau der angestrebten Metall-Makrocyclen aus bereits existenten, lumineszenten Rutheniumbibenzimidazolkomplexen durchzuführen.

Dieser Syntheseweg bietet den Vorteil, dass kein schwierig zu synthetisierendes, organisches Ligandgerüst aufzubauen ist, sondern von relativ einfach zugänglichen und charakterisierbaren Substanzen ausgegangen werden kann.

3. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Bibenzimidazolen

Dies erleichtert sowohl die Verfolgung der Reaktion als auch die Analyse des Produktes mittels spektroskopischer Methoden, kann die Problematik eventuell auftretender Nebenreaktionen und der bei Molekülen mit großer Molmasse stets schwierigen Aufarbeitung und Reinigung aber nicht vereinfachen.

Die für diesen Syntheseweg in Frage kommende Klasse der Ruthenium-bibenzimidazolkomplexe wird seit einiger Zeit - auch in unserer Arbeitsgruppe - intensiv untersucht (siehe Abschnitt 1.6). Der von *Schebesta*¹⁶⁹ synthetisierte Rutheniumbibenzimidazolkomplex (**15**) zeichnet sich durch zwei an der Peripherie des Komplexes in *s-cis*-Position befindliche primäre Amino-Gruppen aus, die - in Analogie zum Diaminobibenzimidazol (**10**) - für Kondensationen mit α,ω -Dialdehyden zur Verfügung stehen.

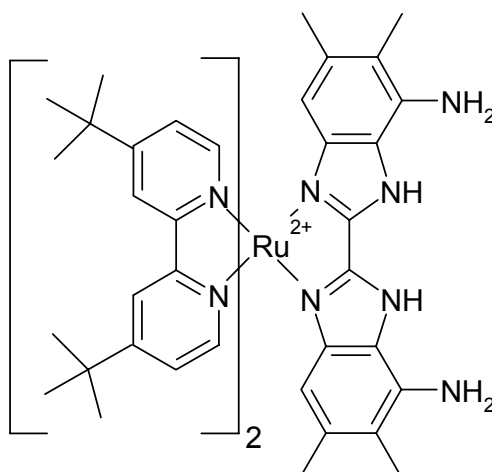


Abb. 3.5 Rutheniumkomplex (**15**) mit -NH_2 -Gruppen in *s-cis*-Position

Komplex (**15**) besitzt neben seinen guten Lumineszenzeigenschaften¹⁶⁹ auch die Fähigkeit zur Koordination weiterer Spezies über die Diamin-Einheit und kann daher als photoaktive Steuer- bzw. Reportereinheit aufgefasst werden. Die Verwendung von Verbindung (**15**) als „Metalloligand“ und Synthesebaustein könnte somit, durch eine Verknüpfung mittels aromatischer Dialdehyde, einen Zugang zu den in Abb. 3.6 schematisch dargestellten, bimetallichen Metall-Makrocyclen eröffnen. Diese sollten infolge des relativ starren und vollständig konjugierten Ligandgerüsts über die strukturellen Voraussetzungen einer - für die angestrebte Verwendung als *Funktionseinheiten* unabdingbaren - elektronischen bzw. energetischen Kommunikation zwischen den einzelnen Rutheniumzentren verfügen. Die bei photoaktiven Rutheniumbibenzimidazolkomplexen bereits

3. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Bibenzimidazolen

beobachtete Fähigkeit zur Wechselwirkung über den Bibenzimidazoliganden (siehe Abschnitt 1.6) lässt ebenso eine gute Kommunikation zwischen den exotopen $\text{Ru}(\text{tbbpy})_2$ -Fragmenten und endotop koordinierten Substraten bzw. Analyten erwarten.

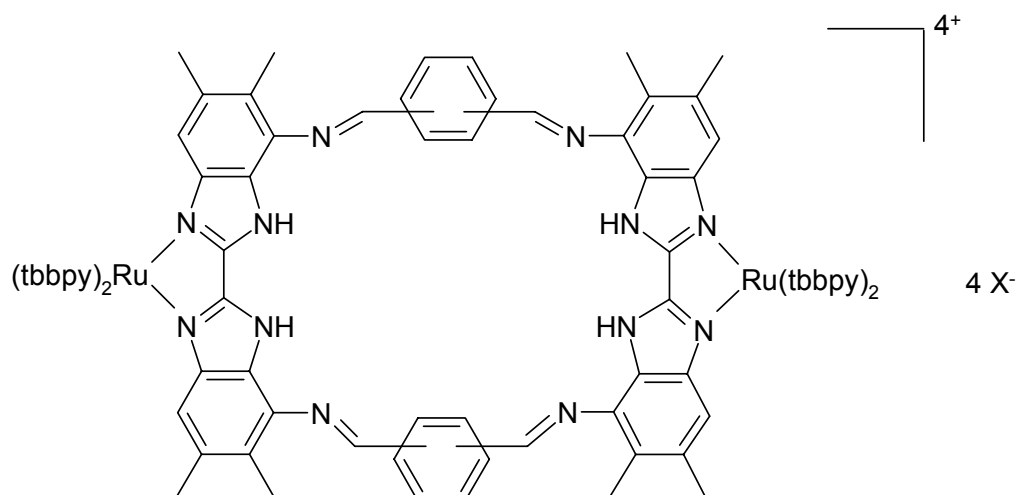


Abb. 3.6 Metall-Makrocyclen auf Basis des Rutheniumkomplexes (**15**) und aromatischer Dialdehyde mit variablem Substitutionsmuster

Dem Rutheniumkomplex (**15**) kommt bei dem vorgestellten Syntheseweg die Rolle als zentraler Baustein zu, weshalb seine Synthese im folgenden Abschnitt näher erläutert werden soll.

3. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Bibenzimidazolen

3.2 Bis(4,4'-di-tert.butyl-2,2'-bipyridin)-7,7'-diamino-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazolruthenium(II)-hexafluorophosphat

Der Rutheniumkomplex **(15)** lässt sich nicht durch direkte Koordination des Diaminobibenzimidazols **(10)** an den $\text{Ru}(\text{tbbpy})_2$ -Rumpf, sondern nur auf dem in Abb. 3.7 dargestellten Weg synthetisieren.

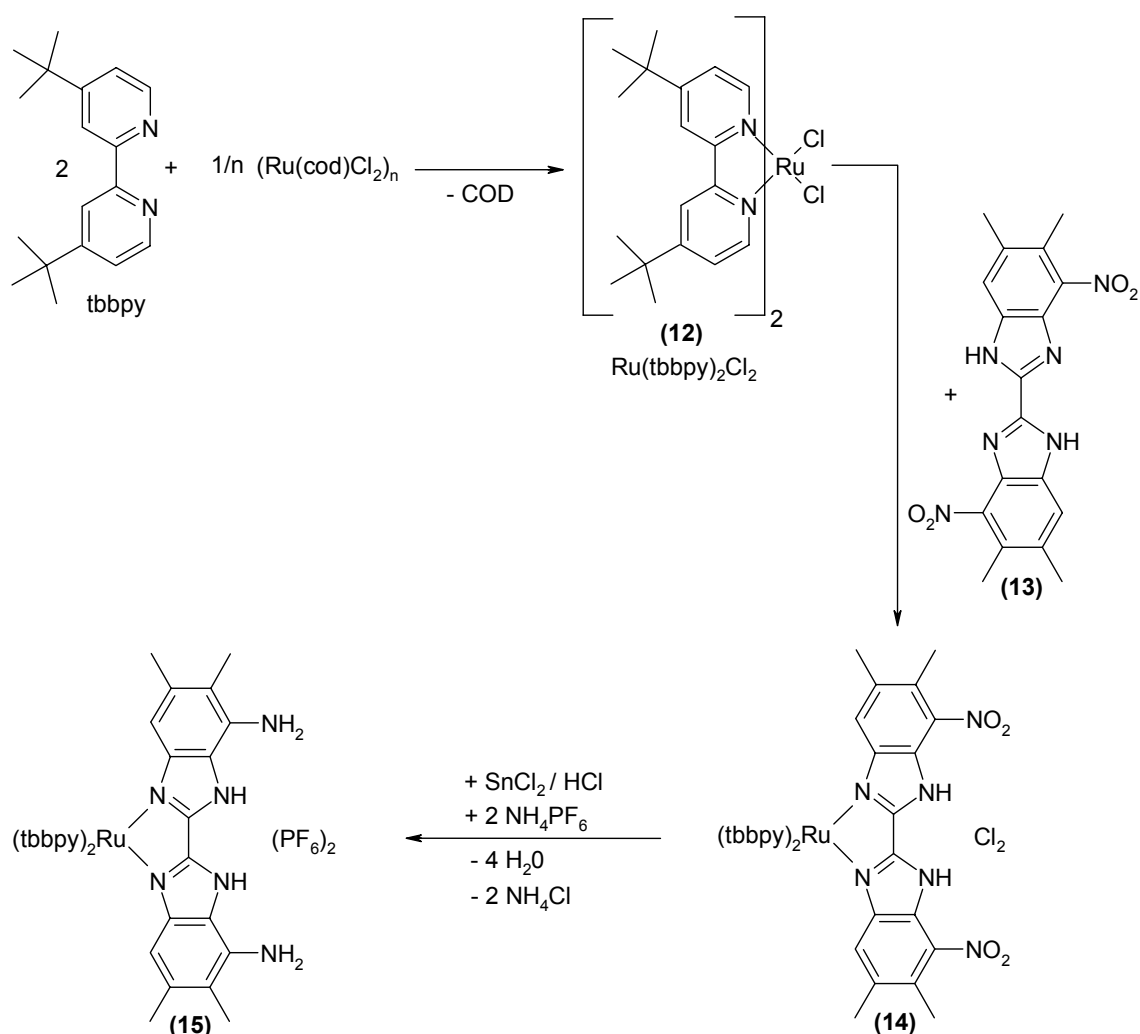


Abb. 3.7 Synthese von Bis(4,4'-di-tert.butyl-2,2'-bipyridin)-7,7'-diamino-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazolruthenium(II)-hexafluorophosphat **(15)**

Die Ausgangsstoffe 4,4'-Di-tert.butyl-2,2'-bipyridin (**tbbpy**) und polymeres (Cyclooctadienyl)dichlororuthenium(II) wurden durch Kopplung des kommerziell erhältlichen 4-tert. Butylpyridins mit Raney-Nickel unter Schutzgas¹⁶⁹ bzw. durch Erhitzen von Ruthenium(III)chlorid in Ethanol unter Anwesenheit von 1,5-Cyclooctadien¹⁸¹ erhalten.

3. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Bibenzimidazolen

Die Umsetzung dieser beiden Substanzen in siedendem DMF führt nach anschließender Reinigung durch Feststoffextraktion im Soxhlet-Extraktor zu dem *Precursor*-Komplex Bis(4,4'-di-tert.butyl-2,2'-bipyridin)dichlororuthenium(II) (**12**) ($\text{Ru}(\text{tbbpy})_2\text{Cl}_2$).¹⁶² Dessen Reaktion mit dem nach *Reedijk et al.*¹⁸² - im Gegensatz zur Literatur ebenfalls in siedendem DMF - synthetisierten 4,4'-Dinitro-5,5',6,6'-tetramethylbibenzimidazol (**13**) liefert Bis(4,4'-di-tert.butyl-2,2'-bipyridin)-7,7'-dinitro-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazolruthenium(II)-chlorid (**14**).¹⁶⁹

Besonderes Augenmerk verdienen dabei die Drehung der Benzimidazolringe des - im ungebundenen Zustand in s-trans-Konformation vorliegenden - Liganden um die zentrale C-C-Achse und die gleichzeitige tautomere Umlagerung der Imidazol-Protonen, die eine s-cis-Konformation der NO_2 -Gruppen im Komplex zur Folge haben. Die Überführung in das Amino-Derivat (**15**) erfolgt durch eine Reduktion mit SnCl_2 in Ethanol/Salzsäure. Komplex (**15**) wurde von *Schebesta* bereits durch $^1\text{H-NMR}$ - und massenspektroskopische Untersuchungen strukturell charakterisiert.¹⁶⁹ Aus 1,2-Dichlorethan konnten im Rahmen dieser Arbeit erstmals für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von (**15**) erhalten werden. Das in Abb. 3.8 dargestellte Motiv der Molekülstruktur beweist die Anordnung der beiden NH_2 -Gruppen in der für die angestrebte Cyclisierung erforderlichen s-cis-Konformation.

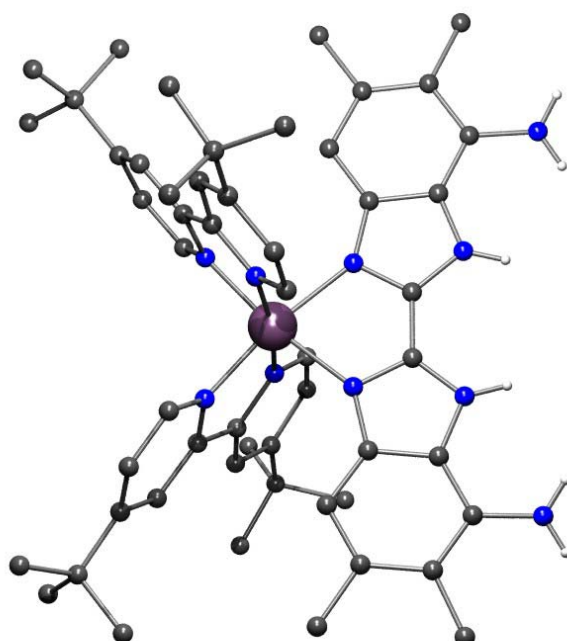


Abb. 3.8 Motiv der Molekülstruktur des Rutheniumkomplexes (**15**) (Lösungsmittel und Protonen bis auf -NH und -NH₂ entfernt)

3. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Bibenzimidazolen

3.3 Bis(4,4'-di-tert.butyl-2,2'-bipyridin)-7,7'-diterephthalimino-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazolruthenium(II)-hexafluorophosphat

Eine alternative Synthesemöglichkeit der in 3.1 diskutierten offenkettigen Rutheniumverbindung besteht somit in der Kondensation des Rutheniumkomplexes **(15)** mit Terephthaldialdehyd. Die in Abb. 3.9 dargestellte Syntheseroute nutzt Verbindung **(15)** als Baustein und vermeidet so die unerwünschte Konkurrenz unter den in Abb. 3.4 dargestellten, verschiedenen Koordinationsstellen des ungebundenen Diaminobibenzimidazols **(10)**.

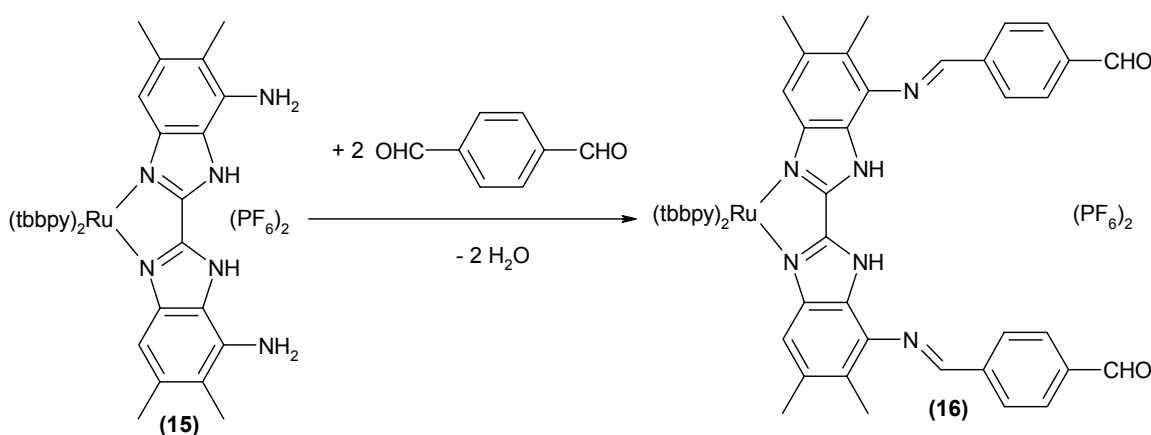


Abb. 3.9 Synthese von Bis(4,4'-di-tert.butyl-2,2'-bipyridin)-7,7'-diterephthalimino-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazolruthenium(II) **(16)**

(Als Reaktionsprodukt ist nur ein mögliches Isomeres dargestellt.)

Um die bei 120 °C in DMF ablaufende Reaktion selektiv zu gestalten, muss mit einem großen Überschuss an Dialdehyd gearbeitet werden. Das entstehende Wasser wird durch einen Zusatz von Bariumoxid abgefangen.

Der gebildete, zwei Aldehyd-Funktionen enthaltende Rutheniumbibenzimidazolkomplex **(16)** konnte durch ¹H- und ¹³C-NMR sowie Massenspektroskopie (m/z = 1189 [M-2PF₆]⁺) strukturell aufgeklärt werden. Signifikante Charakteristika für diesen Komplex sind - im Vergleich zur Ausgangsverbindung **(15)** - die Imin-Doppelbindungen und die 1,4-disubstituierten Phenylringe. Beide Funktionalitäten lassen sich im ¹H-NMR-Spektrum nachweisen.

Wie der in Abb. 3.10 aufgeführte Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von **(15)** und **(16)** zeigt, treten bei **(16)** sowohl das für die Protonen der Imin-Doppelbindungen erwartete Singulett bei δ = 8,95 ppm als auch das für 1,4-disubstituierte Phenyle

3. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Bibenzimidazolen

charakteristische AA'BB'-Kopplungsmuster bei $\delta = 8,07$ ppm und $\delta = 7,88$ ppm als zusätzliche Signale im Aromatenbereich auf. Die zuletzt genannte Signalgruppe wird jedoch durch die Signale der an den 6,6'-Positionen der Bipyridinliganden befindlichen Protonen überlagert. Darüber hinaus können dem Singulett bei $\delta = 10,02$ ppm die Protonen der Carbonyl-Funktionen zugeordnet werden.

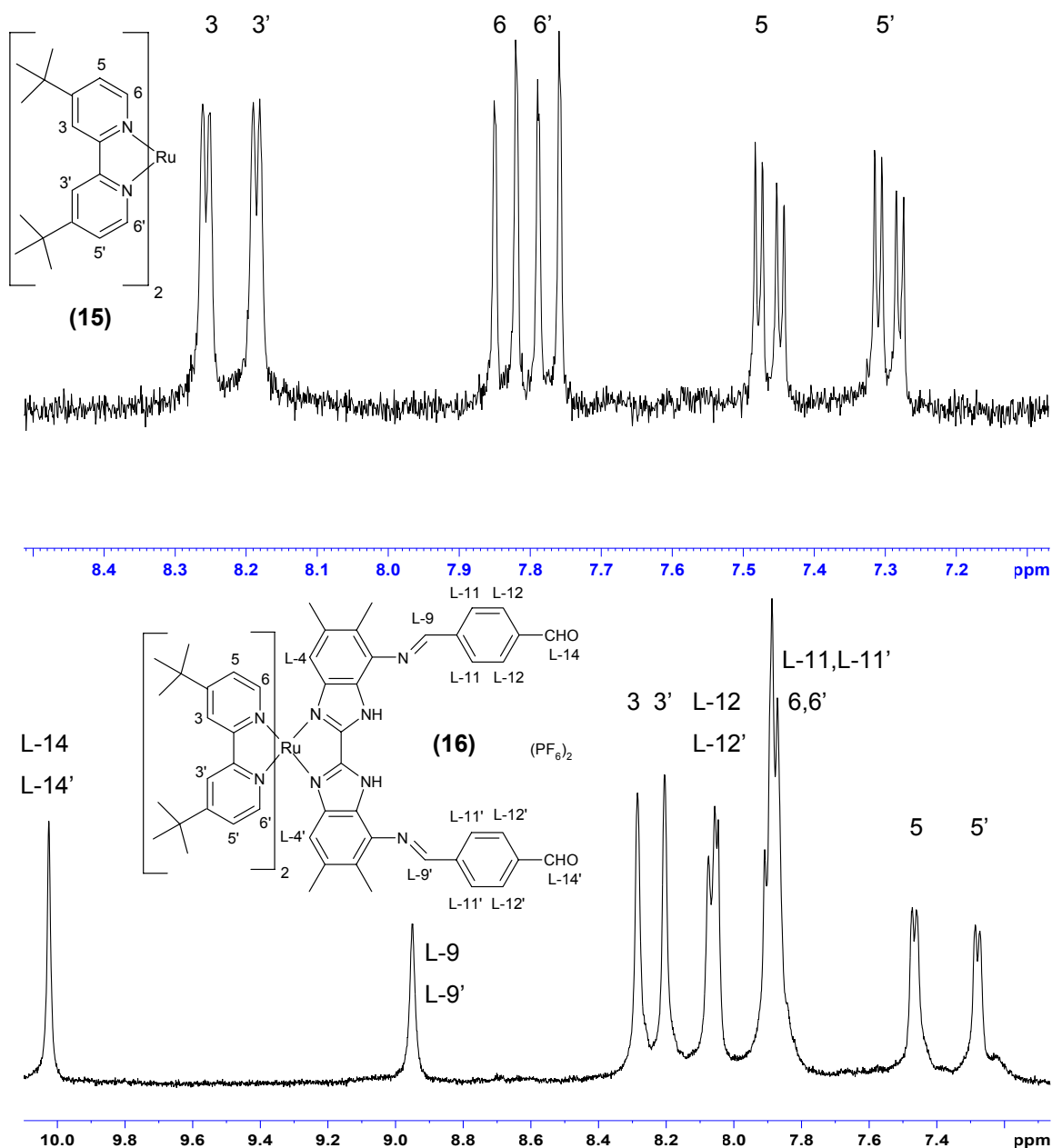


Abb. 3.10 Vergleich der Aromatenbereiche der 400-MHz-¹H-NMR-Spektren von **(15)** (oben, nur Signale der Bipyridinliganden dargestellt) und **(16)** (unten) in CD₂Cl₂

3. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Bibenzimidazolen

Die im Vergleich zu **(15)** veränderte Koordinationssphäre beeinflusst auch die chemische Verschiebung der in 4,4'-Position am Bibenzimidazolliganden befindlichen Protonen (in Abb. 3.10 nicht dargestellt). Liefern sie in **(15)** ein bei $\delta = 4,88$ ppm auftretendes Singulett, so verschiebt sich dessen Lage durch die elektronenziehende Wirkung der Imin-Gruppen in **(16)** zu $\delta = 5,21$ ppm. Das Auftreten nur eines Signalsatzes für die jeweils doppelt im Molekül vorhandenen Funktionalitäten belegt die s-cis-Anordnung der Terephthaliminoseitenketten, das ^{13}C -NMR- und Massenspektrum von Verbindung **(16)** sind mit der diskutierten Struktur in Übereinstimmung.

Bei der Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften durch UV-vis- und Emissionsspektroskopie konnte nach Anregung des $^1\text{MLCT}$ -Übergangs im längstwelligen Absorptionsmaximum bei 520 nm eine - für den Aufbau *photoaktiver Funktionseinheiten* essenzielle - Emission bei 700 nm in THF beobachtet werden.

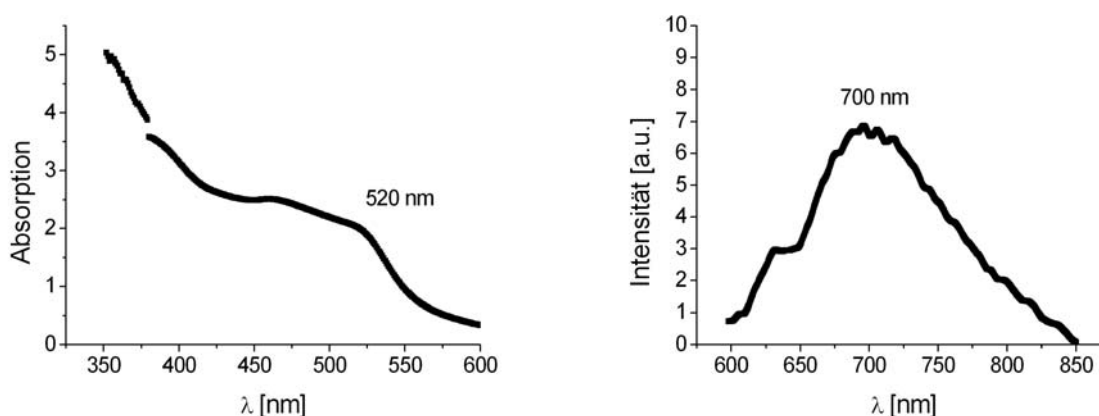


Abb. 3.11 UV-vis- und Emissionsspektrum von **(16)**

Mit Verbindung **(16)** steht somit ein vielseitig verwendbarer Ausgangsstoff zur Verfügung, der aufgrund der in s-cis-Position befindlichen Carbonyl-Funktionen und seiner Photoaktivität eine - in 3.1 bereits angesprochene - facettenreiche Folgechemie auf dem Gebiet der supramolekularen Aggregate und der Grenzflächenchemie erwarten lässt.

3. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Bibenzimidazolen

3.4 Synthese des Ruthenium-Makrocyclus

Wie in Abschnitt 3.3 gezeigt wurde, lässt sich der Rutheniumkomplex **(15)** mit Terephthalaldehyd selektiv zu einer offenkettigen Verbindung mit s-cis-ständigen Carbonyl-Funktionen umsetzen. Auf diesem Syntheseprinzip aufbauend, könnte der in Abb. 3.6 vorgeschlagene, bimetallische Ruthenium-Makrocyclus auf zwei Wegen erhalten werden.

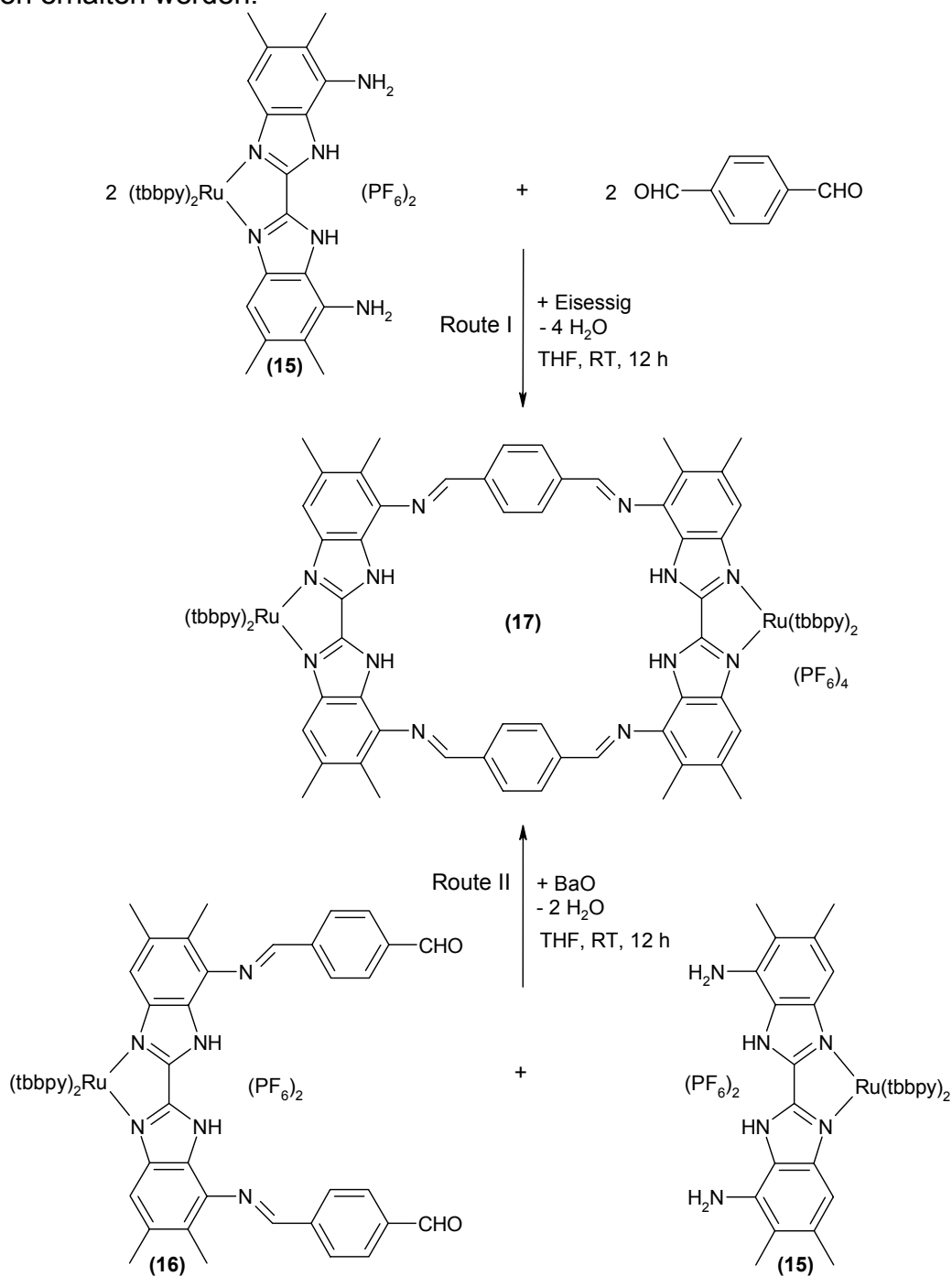


Abb. 3.12 Verschiedene Syntheserouten zum Aufbau des bimetallichen Ruthenium-Makrocyclus **(17)**

3. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Bibenzimidazolen

Die Umsetzung des über Aldehyd-Funktionen verfügenden Komplexes (**16**) mit einem weiteren Äquivalent des Rutheniumkomplexes (**15**) könnte ebenso wie die Ein-Schritt-Synthese des Ruthenium-Makrocyclus durch eine 2:2-Kondensation von (**15**) mit Terephthaldialdehyd zum Erfolg führen.

Beide in Abb. 3.12 dargestellten Synthesewege wurden untersucht, dabei wurde zur Verminderung des Wassergehaltes in der Reaktionsmischung in ketylierten Lösungsmitteln (Route I) bzw. mit einem Zusatz von Bariumoxid unter inerten Bedingungen (Route II) gearbeitet.

Aufgrund der Protolyseempfindlichkeit der in Verbindung (**16**) enthaltenen Imin-Bindungen konnte im Fall von Route II keine Säurekatalyse angewendet werden. Die nach beiden Syntheserouten durchgeführten Umsetzungen lieferten jeweils ein komplexes Produktgemisch, das in beiden Fällen neben dem gewünschten Ruthenium-Makrocyclus (**17**) größere Mengen an jeweiligem Ruthenium-Ausgangsstoff enthielt.

Aufgrund der den Edukten vergleichbaren Löslichkeitseigenschaften konnte der Makrocyclus nicht durch Extraktion aus dem Rohprodukt isoliert werden. Die weitere Reinigung erfolgte daher durch Säulenchromatographie.

Die chromatographische Aufarbeitung der erhaltenen Produktgemische gestaltete sich infolge der großen Molmasse im Zusammenspiel mit der vierfach positiven Ladung des Produkts und den vielfältigen Wechselwirkungen der acht endotopen N-Donoratome mit dem Säulenmaterial schwierig und aufwändig, sie soll im Folgenden näher erläutert werden.

Als zweckmäßig erwies sich die Verwendung von Al_2O_3 als Säulenmaterial und eines Acetonitril/Toluol-Gemisches (1:2) als Eluent. Eine Separation in einzelne Produkt-Banden konnte während der Trennung jedoch nicht beobachtet werden, nur die zuerst erfolgende Abtrennung des nicht umgesetzten Terephthaldialdehyds war aufgrund seiner gelben Farbe visuell erkennbar. Im Folgenden wurden daher kleine, Produkt enthaltende Fraktionen genommen, deren Reinheit durch ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen geprüft wurde. Die Überprüfung der Reinheit mittels Dünnschicht-Chromatographie führte zu keinem Ergebnis, da hier ebenfalls keine Separation in einzelne Banden zu erkennen war.

3. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Bibenzimidazolen

Auf diese Weise konnte der Metall-Makrocyclus (**17**) auf beiden Synthesewegen in ca. 5% Ausbeute erhalten werden. Aufgrund der relativ geringeren Zahl von Synthesestufen stellt Route I die bevorzugte Synthesevariante dar.

Das Vorliegen der in Abb. 3.12 postulierten makrocyclischen Struktur wird durch das in Abb. 3.13 dargestellte $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung (**17**) gestützt. Zusätzlich zu den Signalen der Bipyridinliganden treten im Aromatenbereich ein Singulett bei $\delta = 8,83$ ppm und ein weiteres Singulett bei $\delta = 8,09$ ppm auf. Ersteres kann - wie bei der offenkettigen Verbindung (**16**) - den Protonen der Imin-Doppelbindungen, letzteres den 1,4-homodisubstituierten Phenylringen zugeordnet werden. Die in 4,4'-Position befindlichen Bibenzimidazol-Protonen liefern - wie auch in Verbindung (**16**) - ein Signal bei $\delta = 5,21$ ppm. Das relativ einfache Muster des beobachteten Spektrums lässt auf eine hochsymmetrische und damit cyclische Struktur schließen, das Fehlen von Aldehyd-Signalen bestätigt die vollständige Umsetzung zur Schiffschen Base im Rahmen der Empfindlichkeit des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrometers.

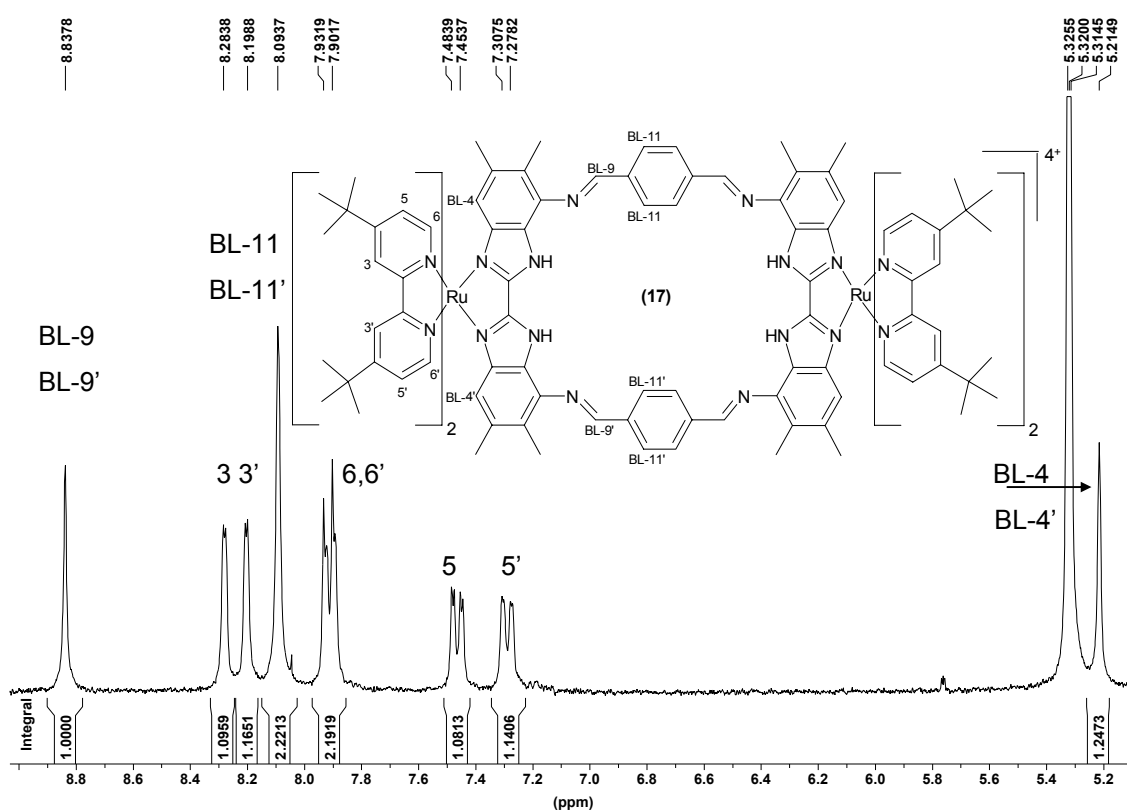


Abb. 3.13 Aromatenbereich des 200-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von (**17**) in CD_2Cl_2

3. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Bibenzimidazolen

Aufgrund der hohen Zahl an quartären Kohlenstoff-Atomen im Molekül sowie der großen Molmasse und der damit einhergehenden geringen Probenkonzentration, erforderte die Aufnahme und Zuordnung eines vollständigen ^{13}C -NMR-Spektrums einen erhöhten apparativen Aufwand. Die in Jena am Institut für Molekulare Biotechnologie e.V. durchgeführten Messungen an einem 600 MHz-NMR-Gerät erlaubten über eine Messdauer von 268 Stunden die Aufnahme eines kompletten - mit der postulierten makrocyclischen Struktur konsistenten - Spektrums mit vollständiger Zuordnung. Auch hier wurde das Auftreten nur eines Signals für jede im makrocyclischen Brückenliganden mehrfach vorhandene Funktionalität - wie z.B. das Signal der Imin-Gruppen bei $\delta = 164,0$ ppm oder das Signal der unsubstituierten Kohlenstoff-Atome der Phenylringe bei $\delta = 129,77$ ppm - beobachtet. Die Bipyridinliganden der beiden Rutheniumzentren lieferten ebenfalls keine unterschiedlichen Signalsätze, sodass auf die Äquivalenz der beiden Rutheniumzentren geschlossen werden kann.

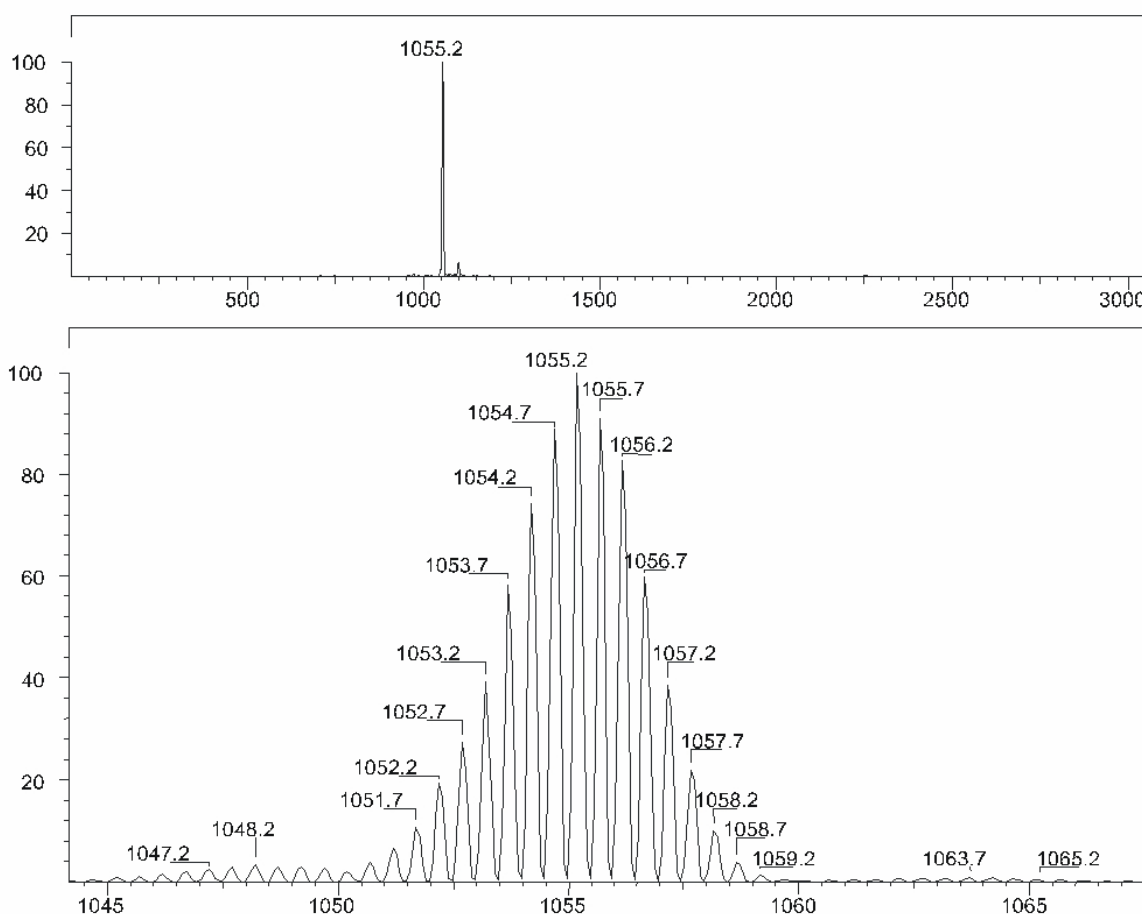


Abb. 3.14 Massenspektrum des Ruthenium-Makrocyclus (17)

3. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Bibenzimidazolen

Alternativ zu der angestrebten intermolekularen 2:2-Kondensation zwischen der Diamin- und der Dialdehyd-Komponente ist auch eine intramolekulare 1:1-Kondensation denkbar. Diese, aufgrund der für eine intramolekulare Verbrückung der NH_2 -Gruppen zu geringen Größe des Terephthaldialdehyds eher hypothetische, Umsetzung würde zu einem Produkt führen, das mit NMR-spektroskopischen Methoden von dem 2:2-Kondensations-Produkt nicht zu unterscheiden ist. Die Ergebnisse der massenspektroskopischen Untersuchung belegen jedoch das alleinige Vorliegen der 2:2-Verbindung. Der einzige im Massenspektrum beobachtete Peak bei $m/z = 1055,2$ entspricht infolge seiner doppelten Ladung dem Molpeak $[\text{M}-2\text{H}-4\text{PF}_6]^{2+}$ ($M = 2110 \text{ g/mol}$) der postulierten makrocyclischen Struktur (Abb. 3.14).

Die eindeutige strukturelle Charakterisierung konnte anhand der Röntgenkristallstrukturanalyse von einigen wenigen Einkristallen erfolgen, die aus einem THF/Acetonitril/Toluol-Gemisch gewonnen wurden; Abb. 3.15 zeigt das Strukturmotiv.

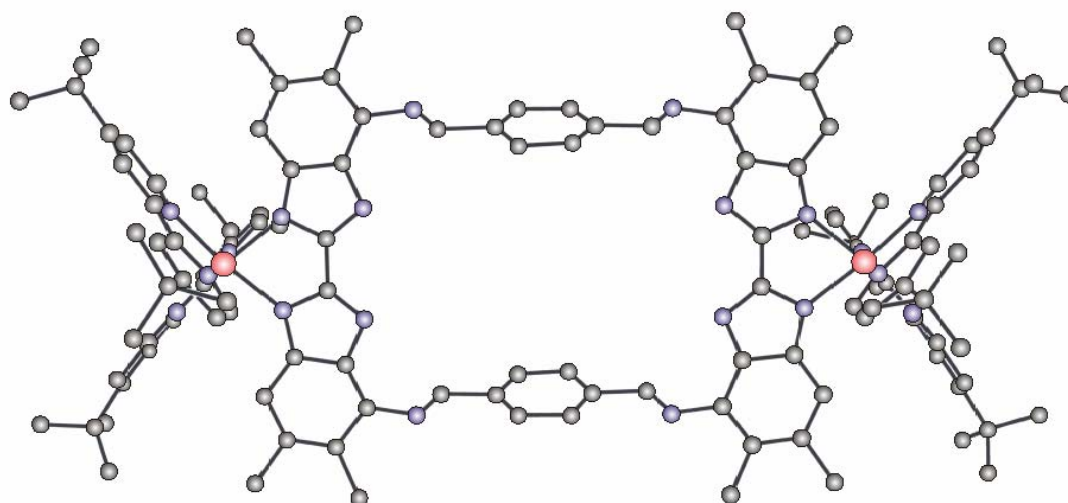


Abb. 3.15 Motiv der Molekülstruktur des bimetallichen Ruthenium-Makrocyclus (17) (Anionen und Lösungsmittel entfernt)

Wie daraus ersichtlich wird, verbrückt der Terephthaldialdehyd in der gewünschten Weise die zwei peripheren Rutheniumzentren. Der dadurch aufgebaute Makrocyclus besitzt mit den vier deprotonierbaren NH-Funktionen der Bibenzimidazol-Untereinheiten und den vier N-Atomen der Imin-Funktionalitäten

3. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Bibenzimidazolen

acht endotope Donoratome, an denen weitere Spezies koordiniert werden können. Die exotopen Diimin-Koordinationsstellen sind bereits durch photoaktive Ru(tbbpy)₂-Einheiten belegt. Aufgrund der vollständigen Konjugation des makrocyclischen Ligandgerüsts sollte eine gute elektronische bzw. energetische Kommunikation zwischen den beiden Rutheniumzentren sowie zwischen den photoaktiven Rutheniumeinheiten und endotop gebundenen Spezies zu erwarten sein. Vor der Diskussion der angesprochenen Effekte sollen jedoch einige strukturelle Aspekte von **(17)** betrachtet werden.

Rutheniumzentren mit oktaedrischer Koordinationsgeometrie können in zwei Enantiomeren - Δ und Λ - auftreten. Für die zwei oktaedrische Zentren enthaltende Verbindung **(17)** ergibt sich daraus die Möglichkeit des Vorliegens in den zwei Diastereomeren-Paaren $\Delta\Delta$, $\Lambda\Lambda$ (rac-Paar) und $\Delta\Lambda$, $\Lambda\Delta$ (meso-Paar). In den NMR-Spektren des isolierten Produktes lassen sich jedoch keine Hinweise für das Auftreten beider Diastereomere finden. Das erhaltene Strukturmotiv weist aufgrund der senkrecht zur Blattebene durch die Mitte der beiden Phenylringe verlaufenden Spiegelebene - und der damit verbundenen Überführbarkeit der beiden Metallzentren ineinander - das isolierte Produkt als das meso-Paar aus. Die Isolierung des korrespondierenden Diastereomers war nicht möglich.

Eine cis/trans-Isomerisierung der Imin-Doppelbindungen kann als Folge der durch die Cyclisierung erfolgten Fixierung in der trans-Konfiguration nicht mehr auftreten. Das starre, vollständig konjugierte makrocyclische Ligandgerüst und die Bipyridinliganden lassen nur noch Rotationen um die C-N- bzw. C-C-Einfachbindungen zu. Die Rotationen um die C-N- und C-C-Einfachbindungen der Imin-Gruppen zu den benachbarten Molekülteilen können prinzipiell zu unterschiedlichen Rotationsisomeren führen, die sich durch die Stellung der Phenylringe (in das Innere „hinein“ oder „heraus“) und damit in der Größe des makrocyclischen Hohlraums unterscheiden. Der durch die vollständige Konjugation des Ligandgerüsts hervorgerufene partielle Doppelbindungs-Charakter dieser Bindungen sollte solche Rotationen allerdings erschweren. In den NMR-Spektren von **(17)** traten keine Hinweise auf eine derartige Moleküldynamik auf, sodass nicht unterschieden werden kann, ob diese Rotationen nicht stattfinden oder auf der NMR-Zeitskala nicht aufgelöst werden können.

3. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Bibenzimidazolen

Infolge der vier deprotonierbaren NH-Funktionen der Bibenzimidazol-Untereinheiten kann **(17)** in vier Protonierungsstufen auftreten. Die in CD_2Cl_2 durchgeführten $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen lassen keine Aussage über die vorliegende Protonierungsstufe zu, die durch Röntgenkristallstrukturanalyse gewonnenen Erkenntnisse über das Auftreten von nur zwei statt vier PF_6^- -Anionen im Molekül lassen jedoch auf eine zweifache Deprotonierung schließen. Diese Annahme ist konsistent mit dem Auftreten des $[\text{M-2H-4PF}_6]^{2+}$ -Molpeaks im Massenspektrum. Das isolierte Produkt **(17)** ist demzufolge das zweifach deprotonierte meso-Paar des Ruthenium-Makrocyclus. Der Makrocyclus **(17)** besitzt zwei chemisch identische Ru^{II} -Zentren. Um ihn als *Funktionseinheit* im Sinne von Abschnitt 1.6 verwenden zu können, müssen diese Zentren miteinander energetisch oder elektronisch kommunizieren können, d.h. gezielte elektronische bzw. energetische Veränderungen des einen Zentrums - wie z.B. der Oxidationsstufe - sollten veränderte Eigenschaften des anderen Zentrums hervorrufen. Dieser Effekt könnte dann für einen vektoriellen Elektronentransfer - z.B. im Bereich der molekularen Elektronik - oder für einen Energietransfer genutzt werden, durch den sich Substrate aktivieren lassen oder Katalysen „geschaltet“ werden könnten.

Besonderes Augenmerk wird dabei auf das $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ -Redox-Paar der beiden photoaktiven Rutheniumzentren gelegt. Die Photoaktivität der exotopen Rutheniumpolypyridinkomplexe beruht auf dem lichtaktivierten $^1\text{MLCT}$ -Übergang, der einer Anregung eines Elektrons aus dem Metall-basierten HOMO in das Ligand-basierte LUMO entspricht. De facto wird das Ru^{II} -Zentrum dabei zu Ru^{III} oxidiert und ein Ligand reduziert. Ein elektrochemisch induzierter Oxidationsprozess geht ebenfalls vom Metall-basierten HOMO aus, endet aber nicht in der Reduktion des Liganden, sondern in der Abgabe des Elektrons an die umgebende Elektrolytlösung. Für Verbindung **(17)** bedeutet dies, dass sich sowohl bei der photo- als auch der elektrochemischen Oxidation des ersten Rutheniumzentrums die photophysikalischen bzw. elektrochemischen Eigenschaften des zweiten Rutheniumzentrums in Abhängigkeit von der Stärke der Wechselwirkung zwischen diesen beiden Zentren verändern sollten. Die Bestimmung der Oxidationspotenziale liefert daher Aussagen über die eventuell vorhandene Kommunikation der beiden Rutheniumfragmente über das

3. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Bibenzimidazolen

makrocyclische Ligandgerüst hinweg, die auf photophysikalische Prozesse zumindest qualitativ übertragen werden können.

Das in Abb. 3.16 dargestellte Cyclovoltammogramm des bimetallichen Ruthenium-Makrocyclus vs. Fc/Fc^+ (Fc = Ferrocen) zeigt das Vorhandensein von zwei reversiblen Oxidationsstufen bei +0,588 V und +0,205 V und beweist damit die Fähigkeit der exotopen Rutheniumzentren zur wechselseitigen Kommunikation. Wären die Metallzentren dazu nicht befähigt, sollte nur eine einzelne Oxidationsstufe zu beobachten sein. Auch zwei dicht beieinander liegende Stufen mit einem Abstand von $\Delta E_{\text{ox}} \leq 35$ mV lassen auf fehlende elektronische Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren schließen.

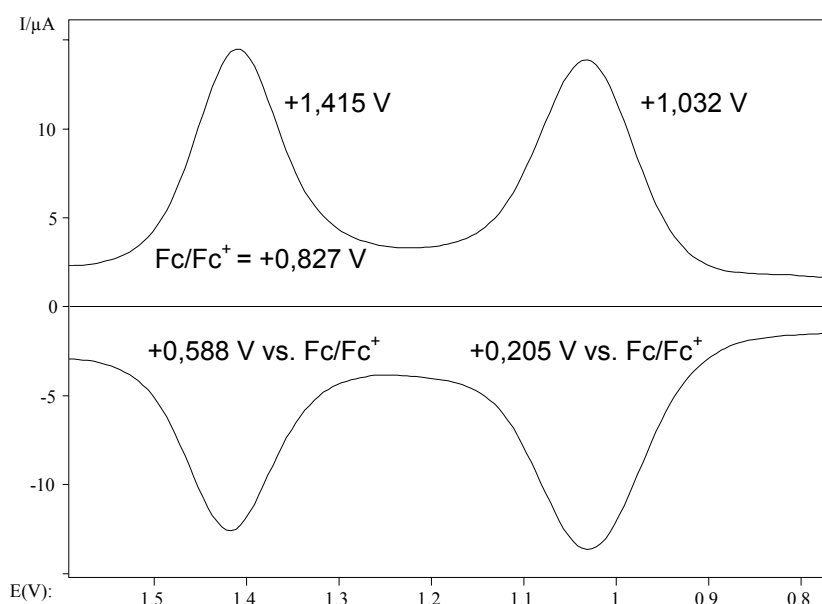


Abb. 3.16 Cyclovoltammogramm von **(17)** vs. Fc/Fc^+ als internen Standard

Das Auftreten von zwei stark voneinander unterschiedenen Signalen im für das $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ -Redox-Paar typischen Potenzialbereich dagegen, führt zu dem Schluss, dass es sich um zwei Einelektronenprozesse an zwei Ru^{II} -Zentren handelt. Die Separation der Signale um $\Delta E_{\text{ox}} = 383$ mV lässt auf eine gut ausgeprägte Kommunikationsfähigkeit zwischen diesen Zentren schließen, womit Verbindung **(17)** in die *Robin-Day*-Klasse II eingeordnet werden kann.¹⁸³ Der Mechanismus der Kommunikation ist so vorstellbar, dass die Oxidation des ersten Rutheniumzentrums zur Verringerung der Elektronendichte an diesem Zentrum und damit auch im makrocyclischen Ligandgerüst führt. Durch seine vollständige

3. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Bibenzimidazolen

Konjugation ist dieses in der Lage, Elektronendichte vom zweiten Rutheniumzentrum abzuziehen, welches dadurch erst bei höherem Potenzial als das erste Zentrum oxidiert wird.

Ein direkter Vergleich der erhaltenen Daten mit Literaturwerten ist nicht möglich, da bis jetzt keine derartigen Metall-Makrocyklen mit zusätzlichen endotopen Koordinationsstellen beschrieben wurden. Der Vergleich mit den in Abb. 3.17 aufgeführten, literaturbekannten Verbindungen auf der Basis von Benzimidazolen offenbart jedoch einige grundsätzliche Gemeinsamkeiten wie Unterschiede.

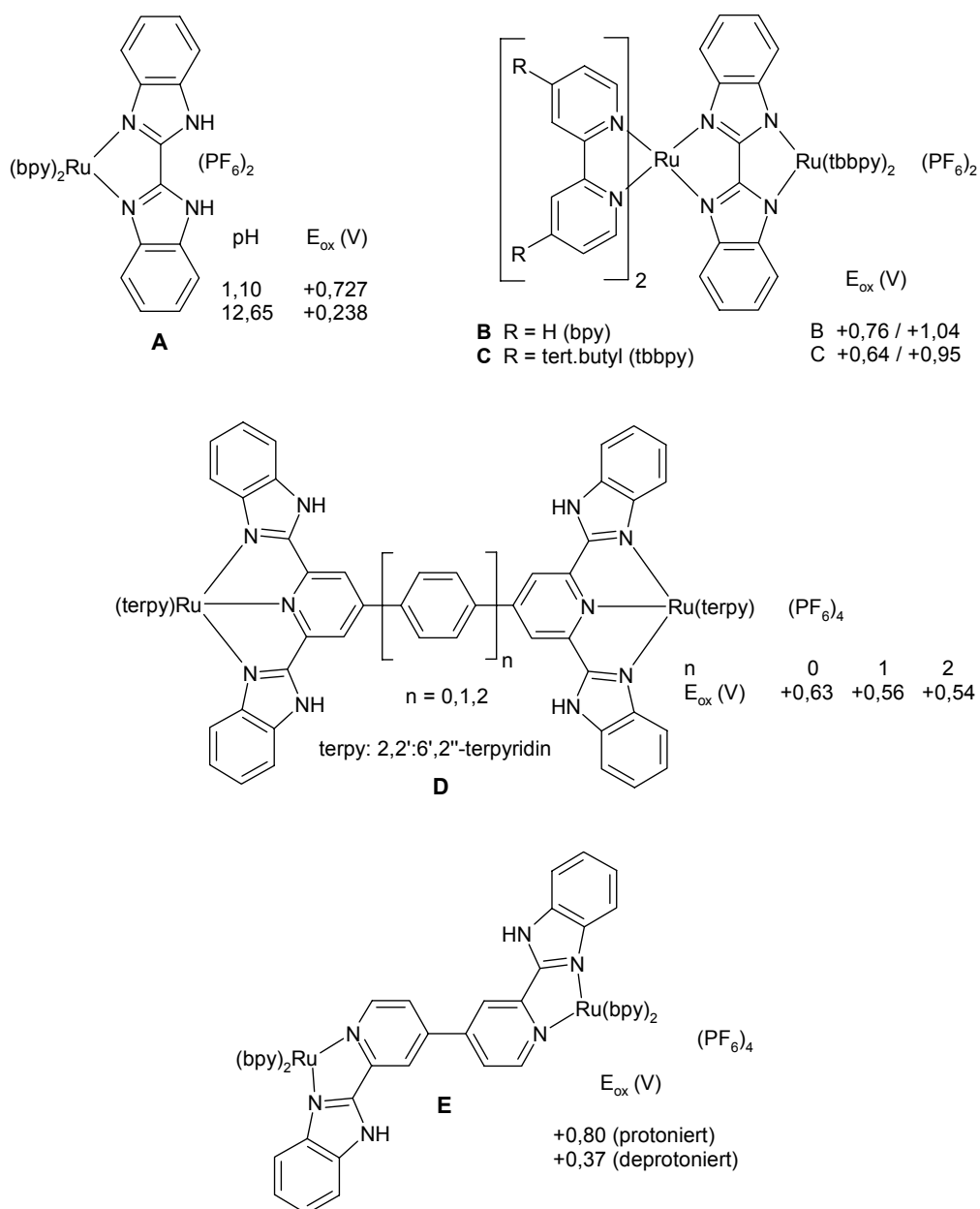


Abb. 3.17 Zum Vergleich herangezogene mono- und bimetalliche Rutheniumkomplexe, Potenzialangaben gegen Fc/Fc^+

3. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Bibenzimidazolen

Der von *Haga et al.*¹⁶⁴ beschriebene, unsubstituierte Rutheniumbibenzimidazolkomplex **A** kann als Stammvater dieser Verbindungsklasse angesehen werden. Die für alle Rutheniumbenzimidazolkomplexe typische Abhängigkeit der elektrochemischen Eigenschaften vom Protonierungsgrad führt zu der beobachteten pH-Abhängigkeit der Redox-Potenziale.

Wie allgemein für diesen Verbindungstyp zu beobachten ist, fällt das Oxidationspotenzial des Ru^{II}/Ru^{III}-Redox-Paares mit steigendem pH-Wert. Die Erklärung hierfür liegt in der nach der Deprotonierung der sekundären Amin-Funktionen erhöhten Elektronendichte im nun negativ geladenen Bibenzimidazolatligenanden, die sich auf das Rutheniumzentrum überträgt und dieses so leichter für den Oxidationsprozess zugänglich macht.

Im Gegensatz zum Ruthenium-Makrocyclus (**17**) konnte bei den - ebenfalls von *Haga et al.* untersuchten - Rutheniumzweikernkomplexen **E**¹⁸⁴ und **D**¹⁸⁵ keine oder nur eine sehr geringe Kommunikation zwischen den einzelnen Metallzentren festgestellt werden. In beiden Fällen wurde trotz der vollständigen Konjugation der Brückenliganden die Oxidation beider Ru^{II}-Zentren in einem Schritt beobachtet. Auch diese Komplexe weisen die bereits beschriebene pH-Abhängigkeit des Oxidationspotenzials auf.

Die in unserer Arbeitsgruppe untersuchte Zweikernverbindung **C**¹⁶² sowie deren unsubstituiertes Analogon **B**^{163,166} zeigen jedoch mit $\Delta E_{ox} = 310$ mV (**C**) bzw. $\Delta E_{ox} = 280$ mV (**B**) eine substantielle Kommunikation zwischen beiden Metallzentren.

Der Vergleich dieser Werte mit dem Metall-Makrocyclus (**17**) belegt, dass dessen - über einen makrocyclischen Liganden verbundene - Rutheniumzentren zu einer besseren Kommunikation fähig sind als die direkt über einen Bibenzimidazolatl-Brückenliganden verknüpften Metallzentren in den Komplexen **B** und **C**.

Dieses Ergebnis macht den Weg frei für eine vielseitige Verwendung des Metall-Makrocyclus im Sinne einer *elektrochemisch schaltbaren Funktionseinheit*. Eine abschließende Einschätzung der Redox-Eigenschaften ist jedoch aufgrund der noch nicht näher untersuchten Abhängigkeit zwischen Protonierungsstufe bzw. endotop koordinierten Substraten und Oxidationspotenzial noch nicht möglich. Weitergehende Untersuchungen in diese Richtung sollten ein besseres Verständnis der beteiligten Prozesse und damit einen eventuellen Zugang zu im

3. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Bibenzimidazolen

Inneren des Makrocyclus stattfindenden, elektrochemisch beeinflussbaren Umsetzungen erwarten lassen.

Bei den in THF durchgeführten Lumineszenzmessungen konnte nach Anregung des $^1\text{MLCT}$ -Übergangs im längstwelligen Absorptionsmaximum (520 nm) eine Emission bei 725 nm beobachtet werden (Abb. 3.18). Mit der beobachteten Photoaktivität und den strukturellen Eigenschaften des makrocyclischen Kerns verfügt der Ruthenium-Makrocyclus (**17**) über die - in Abschnitt 1.6 diskutierten - Charakteristika einer als Reaktionsraum bzw. Sensor einsetzbaren *photoaktiven Funktionseinheit*. Die detaillierte Untersuchung dieser Eigenschaften ist Gegenstand des Kapitels 4.

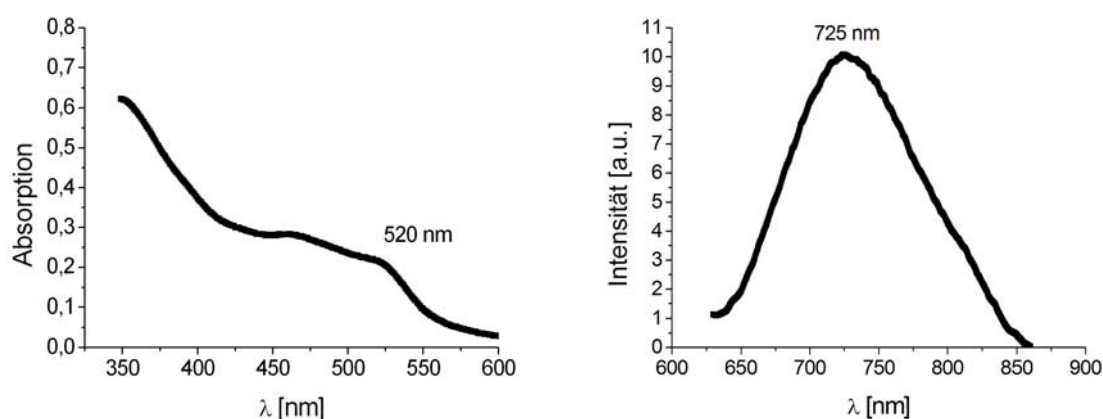


Abb. 3.18 UV-vis- und Emissionsspektrum des Ruthenium-Makrocyclus (**17**)

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der in diesem Abschnitt beschriebene bimetallische Ruthenium-Makrocyclus (**17**) reproduzierbar synthetisiert und strukturell vollständig und eindeutig charakterisiert werden konnte. Die Untersuchungen der elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften bestätigen neben der erwünschten, sehr gut ausgeprägten Kommunikationsfähigkeit der Rutheniumzentren zusätzlich die angestrebte Photoaktivität.

Somit steht ein durch äußere Stimuli beeinflussbares molekulares System zur Verfügung, das äußerst vielseitig eingesetzt werden kann. Verwandte Verbindungen stellen die in Abb. 3.19 dargestellten, von *Hosseini et al.*^{186,187,188} beschriebenen makrocyclischen Ligandgerüste bzw. bimetallischen Makrocyclen dar.

3. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Bibenzimidazolen

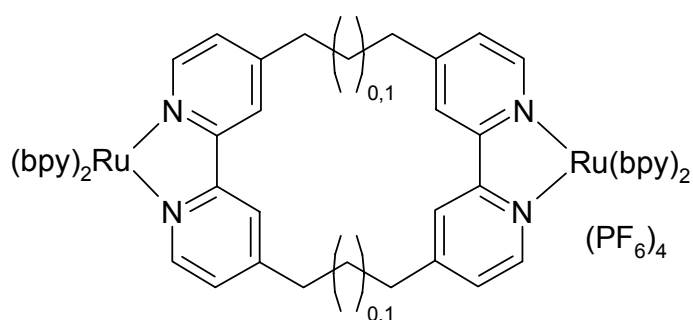


Abb. 3.19 Von *Hosseini et al.* beschriebene bimetallische Ruthenium-Makrocyclen

Diese sind infolge der nicht vorhandenen endotopen Koordinationsstellen allerdings nicht zur Koordination weiterer Spezies befähigt.

Verbindung **(17)** kann daher als erster Vertreter einer neuen Substanzklasse von bimetallichen, photoaktiven Makrocyclen mit zusätzlichen endotopen Koordinationsstellen aufgefasst werden. Dieser photoaktive „molekulare Container“ stellt somit den Prototyp einer Klasse von *Funktionseinheiten* mit einem großen Anwendungspotenzial dar, das von „schaltbaren Katalysen“ über Sensoren bis zur molekularen Elektronik reicht.

3. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Bibenzimidazolen

3.5 Alternative Synthesebausteine

Wie in Abschnitt 3.4 gezeigt wurde, kann aus geeigneten *Precursor*-Verbindungen unter Verwendung des „*complexes as building blocks*“-Ansatzes eine bimetallische, makrocyclische und photoaktive *Funktionseinheit* aufgebaut werden. Die erfolgreiche Synthese weiterer Metall-Makrocyclen mit anderen chemischen und photophysikalischen Eigenschaften ist daher von der Verfügbarkeit anderer Metallkomplexe als Synthesebausteine abhängig. Ein reichhaltiger Pool an chemisch möglichst unterschiedlichen Ausgangsverbindungen könnte den Aufbau von *Funktionseinheiten* mit großer struktureller Variationsbreite und vielfältigen Funktionen ermöglichen. Erste Schritte in diese Richtung werden in diesem Abschnitt beschrieben.

3.5.1 (η^6 -p-Cymol)chloro-7,7'-dinitro-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazolruthenium(II)-chlorid

Als Alternative zu den für die makrocyclische Verbindung (**17**) verwendeten exotopen Ru(tbbpy)₂-Einheiten wurde die Möglichkeit der Koordination eines (p-Cymol)-Ruthenium-Rumpfes an Bibenzimidazolliganden untersucht. Die resultierenden Komplexe besitzen zwar keine Photoaktivität, könnten aber elektrochemisch unter Ausnutzung des Ru^{II}/Ru^{III}-Redox-Paares „angesteuert“ werden.

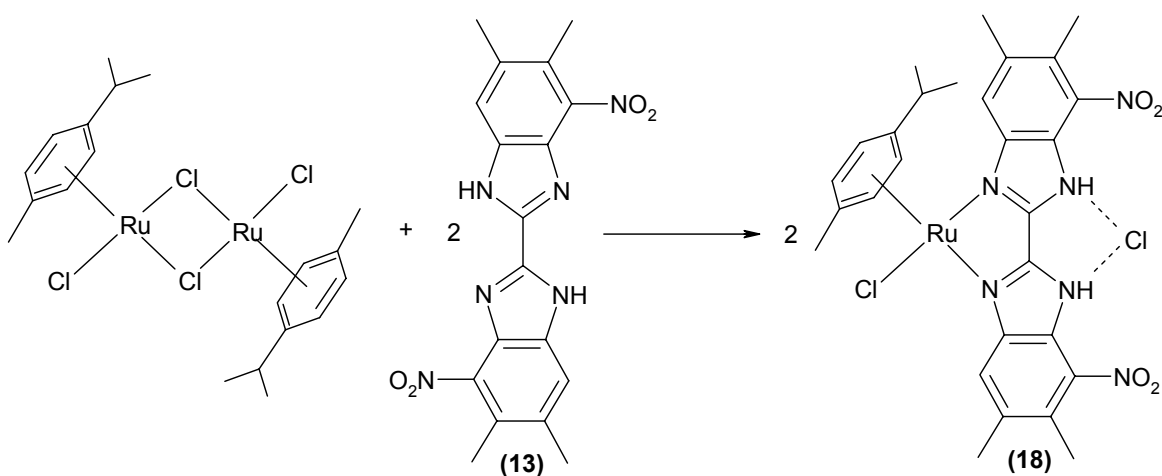


Abb. 3.20 Synthese von (η^6 -p-Cymol)chloro-7,7'-dinitro-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazolruthenium(II)-chlorid (**18**)

3. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Bibenzimidazolen

Ein solches, den (p-Cymol)-Ruthenium-Rumpf enthaltendes Produkt, konnte durch die in Abb. 3.20 dargestellte Umsetzung erhalten und durch $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und massenspektroskopische Untersuchungen sowie mittels Elementaranalyse strukturell charakterisiert werden. Die erhaltenen Daten stehen alle im Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur, die durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse von Einkristallen im festen Zustand bestätigt werden konnte.

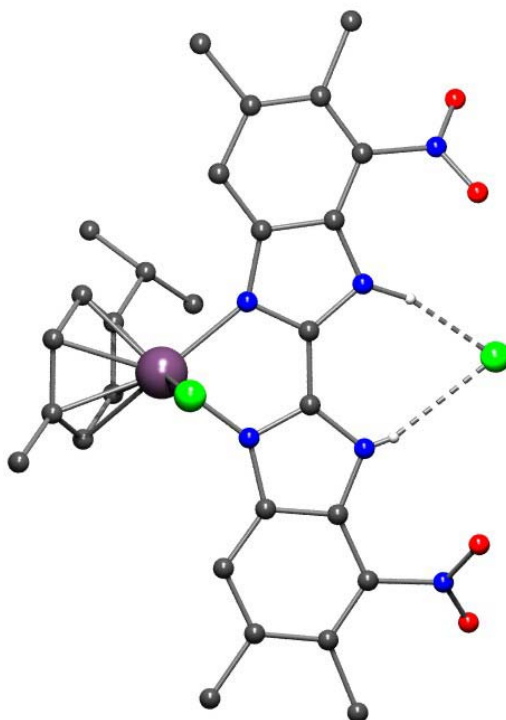


Abb. 3.21 Motiv der Molekülstruktur von **(18)** (Lösungsmittel und Protonen außer -NH entfernt)

Das in Abb. 3.21 aufgeführte Motiv der Molekülstruktur beweist die gewünschte Koordination des (p-Cymol)-Ruthenium-Rumpfes über die Diimin-Einheit des Bibenzimidazols sowie die s-cis-Anordnung der Nitro-Gruppen und zeigt darüber hinaus die Koordination des Chlorid-Gegenions über die von der Diamin-Einheit gebildeten Wasserstoffbrücken in ca. 3 Å Abstand. Beide Eigenschaften - Anordnung der funktionellen Gruppen in einer für Cyclisierungen prädestinierten Konformation und die Fähigkeit zur Koordination weiterer Spezies - sind für den weiteren Aufbau der *Funktionseinheiten* essenziell und lassen **(18)** als einen geeigneten Synthesebaustein zum Aufbau anderer *Funktionseinheiten* erscheinen.

3. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Bibenzimidazolen

Die analog der Synthese des Rutheniumdiaminobibenzimidazols **(15)** unternommenen Versuche der Überführung der Nitro- in Amino-Gruppen durch eine Reduktion mit SnCl_2 und Salzsäure führten jedoch ebenso wie die Reduktionsversuche mit NaBH_4 in Methanol und mit Hydrazin-Monohydrat auf Palladium-Aktivkohle nicht zum Ziel. Wie bereits für $\text{Ru}(\text{tbbpy})_2\text{Cl}_2$ gezeigt wurde,¹⁶⁹ lässt sich auch der (p-Cymol)-Ru-Rumpf nicht in einer selektiven Reaktion an den Diaminobibenzimidazolliganden **(10)** koordinieren.

Obwohl also das entsprechende (p-Cymol)-Rutheniumdiaminobibenzimidazol nicht synthetisiert werden kann, sollte es dennoch möglich sein, aus Komplex **(18)** Metall-Makrocyclen aufzubauen, wenn die bei substituierten Nitrobenzenen bereits beobachtete nucleophile Substitution der NO_2 -Gruppen durch Alkoholate¹⁸⁹ auf α,ω -Dialkoholate bzw. Diphenolate ausgedehnt werden könnte. Für diese Synthesestrategie liegen jedoch noch keine Ergebnisse vor.

3.5.2 4,4',7,7'-Tetrabrom-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol

Der Ruthenium-Makrocyclus **(17)** kann aufgrund der Protolyseempfindlichkeit der Schiffschen Basen nicht im sauren Milieu als *Funktionseinheit* eingesetzt werden. Um diesen Nachteil zu überwinden, ist der Ersatz der Imin-Funktionen durch chemisch stabilere Bindungen notwendig. Eine Möglichkeit dazu bietet die Verbrückung der Rutheniumzentren durch C-C-Kupplungsreaktionen.

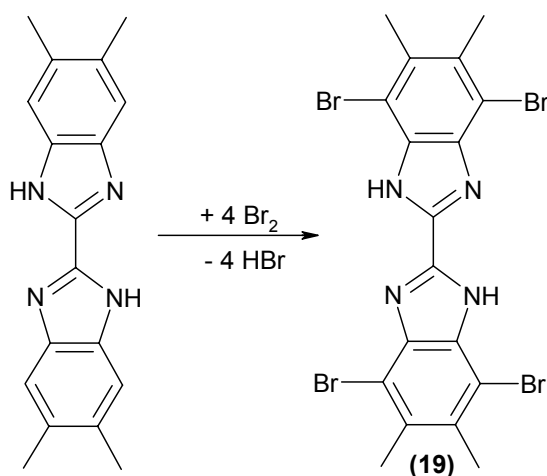
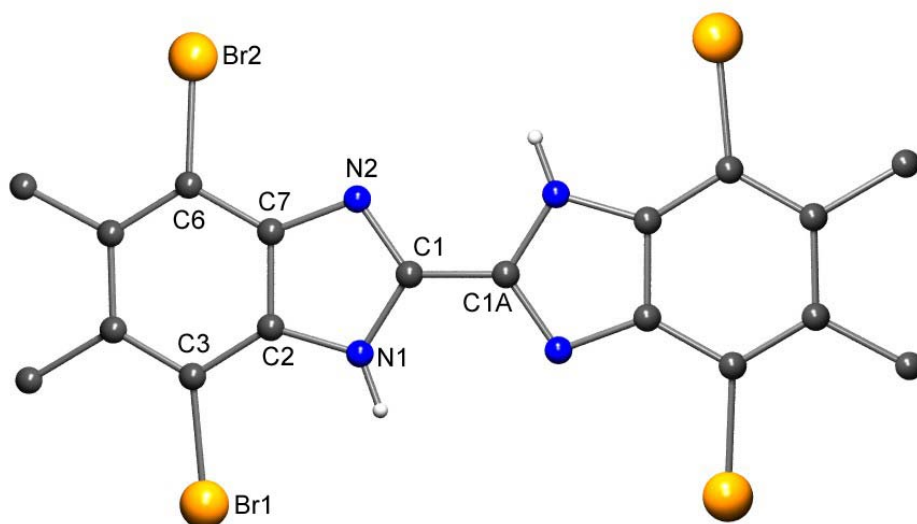


Abb. 3.22 Synthese von 4,4',7,7'-Tetrabrom-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol **(19)**

3. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Bibenzimidazolen

Für diesen Syntheseweg ist der Zugang zu bromierten oder iodierten Ausgangsverbindungen essenziell, da diese in den bekannten katalytischen C-C-Verknüpfungen besondere Aktivitäten aufweisen und als Standardsubstrate verwendet werden. In einem orientierenden Versuch wurde daher untersucht, ob sich ein bromiertes 5,5',6,6'-Tetramethylbibenzimidazol synthetisieren lässt, das als Ausgangsstoff für C-C-Kupplungen dienen könnte.

Die in Abb. 3.22 dargestellte und mit einem großen Überschuss an Brom durchgeführte Reaktion liefert das gewünschte, vierfach halogenierte Produkt, dessen postulierte Struktur neben den Ergebnissen der $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und MS-Untersuchungen durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt werden konnte.



Bindungslängen (Å)	Bindungswinkel (°)
C1-N1: 1,367 (7)	N1-C1-C1A: 122,3(6)
C1-N2: 1,332(7)	N2-C1-C1A: 124,6(6)
C2-N1: 1,332(7)	Br1-C3-C2: 116,7(4)
C7-N2: 1,378(7)	Br2-C6-C7: 116,9(4)
C3-Br1: 1,890(5)	
C6-Br2: 1,883(5)	
C1-C1A: 1,428(11)	

Abb. 3.23 Molekülstruktur von **(19)** mit ausgewählten Bindungsabständen und Bindungswinkeln (Lösungsmittel und Protonen außer -NH entfernt)

3. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Bibenzimidazolen

Wie aus Abb. 3.23 ersichtlich, ist Verbindung **(19)** ein vollkommen planares und symmetrisches Molekül, das in einer s-trans-Konformation vorliegt. Die beiden Benzimidazolringe sind um 180° gegeneinander verdreht, die Diimin-Diamin-Struktur bleibt erhalten. Für die Bindungsabstände und Bindungswinkel der Br-C-Bindungen lassen sich keine Unterschiede zwischen den verschiedenen Seiten des Moleküls feststellen. Die Winkelsumme der Bindungswinkel an C3 und C6 ergibt jeweils 360°, d.h. die erwartete sp²-Hybridisierung dieser C-Atome kann bestätigt werden. Das Abweichen der Bindungswinkel C7-C6-Br2 und C2-C3-Br1 vom Idealwinkel 120° ist somit auf Packungseffekte zurück zu führen.

Die NH-Funktionen im Molekül sind zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken befähigt, sodass eine Verknüpfung der einzelnen Moleküle von **(19)** durch Wassermoleküle zu der in Abb. 3.24 dargestellten Überstruktur im Festkörper beobachtet werden kann. Bemerkenswert ist die nur selten beobachtete Anordnung der einzelnen Wassermoleküle in Form eindimensionaler Ketten.^{162,190,191,192}

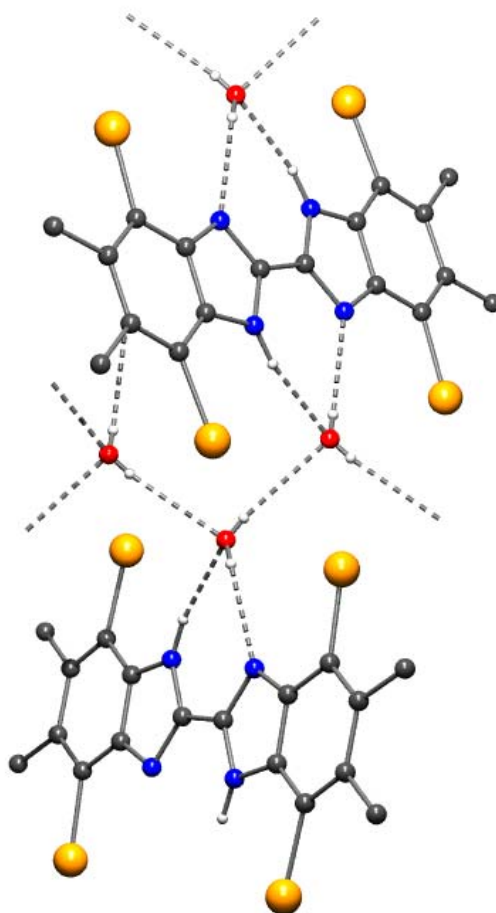


Abb. 3.24 Durch Wassermoleküle aufgebaute Überstruktur des Tetrabrombibenzimidazols **(19)** (Protonen außer -NH und H₂O entfernt)

3. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Bibenzimidazolen

Das Bibenzimidazol (**19**) ist dabei sowohl Wasserstoffbrückendonor als auch -akzeptor. Die einzelnen Wassermoleküle werden durch Wasserstoffbrücken zu den als Donor wirkenden sekundären Amin-Funktionen und den als Akzeptor agierenden Imin-Funktionen fixiert und durch weitere Wasserstoffbrücken untereinander verknüpft. Diese Anordnung führt zur Ausbildung „zick-zack-förmiger Protonendrähte“, die den gesamten Kristall durchziehen.

Mit Verbindung (**19**) steht somit ein für katalytische C-C-Knüpfungsreaktionen prinzipiell zugänglicher Synthesebaustein zur Verfügung, dessen Verwendung zum Aufbau von protolysestabilen Metall-Makrocyclen mit mehreren Reaktionsräumen führen könnte.

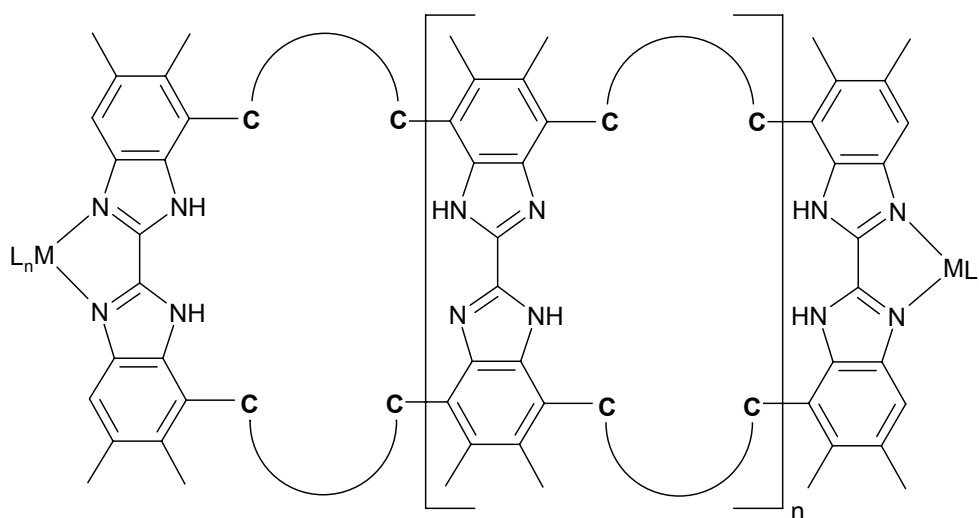


Abb. 3.25 Postulierte Metall-Makrocyclen mit mehreren Reaktionsräumen

Die dafür notwendigen peripheren Metallzentren müssen ebenfalls über halogenierte Bibenzimidazolliganden verfügen. Versuche, das bromierte Bibenzimidazol (**19**) an den $Ru(tbbpy)_2$ -Rumpf zu koordinieren und damit die dem Metallzentrum zugewandten Brom-Atome durch sterische Abschirmung für weitere Umsetzungen unzugänglich zu machen, führten jedoch nicht zum Ziel.

Alternativ zu diesem Syntheseweg könnten jedoch durch elektrophile Substitution am aromatischen Bibenzimidazol-Grundgerüst die in Abb. 3.26 dargestellten Verbindungen erhalten und mit Verbindung (**19**) zu den in Abb. 3.25 vorgeschlagenen Makrocyclen umgesetzt werden.

3. Makrocyclische Funktionseinheiten basierend auf Bibenzimidazolen

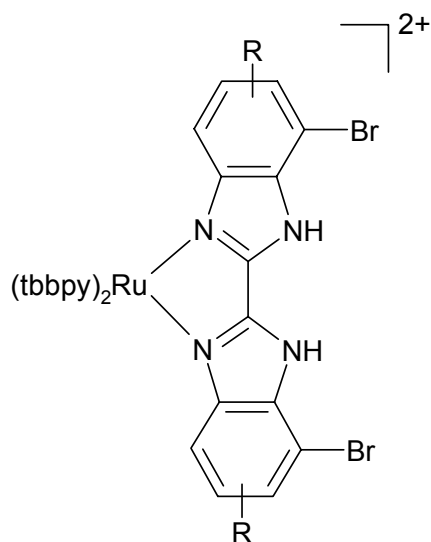


Abb. 3.26 Vorgeschlagener Synthesebaustein

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Synthesebausteine **(18)** und **(19)** stellen potenzielle Synthesebausteine für Ruthenium-Makrocyclen mit elektrochemisch „steuerbaren“, aber nicht photoaktiven, Metallzentren bzw. für C-C-verknüpfte - und damit protolysestabile - Makrocyclen dar. Eingehende Untersuchungen zum Aufbau solcher makrocyclischen Verbindungen wurden im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt, da mit dem Ruthenium-Makrocyclus **(17)** ein besonders interessantes und eindeutig charakterisiertes System erhalten werden konnte, das interessante Eigenschaften besitzen sollte, insbesondere im Hinblick auf die Zielstellung, als neuartige photo-/elektrochemisch steuerbare *Funktionseinheit* zu dienen. Diesbezügliche Untersuchungen werden im folgenden Kapitel diskutiert.

4. Untersuchungen zur Reaktivität des Ruthenium-Makrocyclus

Wie in Abschnitt 3.4 gezeigt wurde, führt die Anregung des $^1\text{MLCT}$ -Übergangs im längstwelligsten Absorptionsmaximum des Ruthenium-Makrocyclus (**17**) bei 520 nm in THF zu einer schwachen, aber dennoch deutlich ausgeprägten Emission bei 725 nm. Diese Photoaktivität bietet die Möglichkeit, anhand der Veränderungen der Emissionswellenlänge und Emissionsintensität Aufschlüsse über eine mögliche Wechselwirkung zwischen den exotopen Rutheniumfragmenten und endotop gebundenen Spezies zu erhalten. Im Fall des Auftretens veränderter Emissionseigenschaften würden die photoaktiven Rutheniumzentren als Reporter-einheiten und der gesamte Ruthenium-Makrocyclus somit als Sensor und/oder logisches Bauteil fungieren. Im Umkehrschluss sollte es darüber hinaus möglich sein, endotop koordinierte, mit den Rutheniumfragmenten kommunizierende, Zweitmetalle oder Substrate durch Wechselwirkung mit den - dann als Steuereinheiten agierenden - Rutheniumzentren elektronisch zu beeinflussen. Damit würde der Makrocyclus (**17**) einen Reaktionsraum zur Verfügung stellen, dessen Eigenschaften „von außen“ durch optische bzw. elektrochemische Stimulation einstellbar wären.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen dienen daher sowohl der Charakterisierung der Lumineszenzeigenschaften des Ruthenium-Makrocyclus als auch der Untersuchung seiner Fähigkeit zur endotopen Koordination weiterer Spezies sowie dem Auffinden geeigneter - d.h. zur Wechselwirkung mit den photoaktiven Rutheniumzentren befähigter - Zweitmetalle bzw. Substrate.

Die hohe Empfindlichkeit der Lumineszenzmesstechnik und die, für die Vermeidung probeninterner Absorptionen des emittierten Lichts, erforderlichen geringen Konzentrationen ermöglichen zwar die Verwendung geringster Substanzmengen, erfordern jedoch sehr genaues und sauberes Arbeiten. Um Verunreinigungen sowie Zersetzung des Ruthenium-Makrocyclus durch Hydrolyse der Imin-Bindungen zu vermeiden, wurden die vorgestellten Messungen in ketyliertem THF durchgeführt. Die Konzentrationen der verwendeten Lösungen lagen im Bereich von $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Soweit eine weitere Vorbehandlung der eingesetzten Substanzen oder das Arbeiten unter Schutzgas erforderlich waren, wird darauf an der entsprechenden Stelle hingewiesen.

4. Untersuchungen zur Reaktivität des Ruthenium-Makrocyclus

4.1 Protonierungsverhalten des Ruthenium-Makrocyclus

Der Ruthenium-Makrocyclus (**17**) kann aufgrund der in den Bibenzimidazol-Untereinheiten enthaltenen vier deprotonierbaren sekundären Amin-Funktionen potenziell in den Protonierungsstufen 0, 1, 2, 3, 4 vorliegen. Um diesem Sachverhalt Rechnung zu tragen, wird Verbindung (**17**) von nun an in einer erweiterten Nomenklatur als **[Ru-H_nMC-Ru]** bezeichnet. Die Abkürzung MC soll dabei für das makrocyclische Ligandgerüst, H_n für die Anzahl der sekundären Amin-Protonen stehen.

Das Auftreten des $[M-2H-4PF_6]^{2+}$ -Molpeaks im Massenspektrum in Verbindung mit der durch Röntgenkristallstrukturanalyse gewonnenen Erkenntnis über das Vorliegen von zwei anstatt der erforderlichen vier PF₆-Anionen pro Molekül lässt auf eine zweifache Deprotonierung des Ruthenium-Makrocyclus und damit auf die Isolierung der Verbindung **[Ru-H₂MC-Ru]** schließen (siehe Abschnitt 3.4). Die Emissions-, Anregungs- und Absorptionsspektren dieser Verbindung sind in Abb. 4.1 zusammengefasst. Durch Anregung bei 520 nm wird eine schwache, aber deutliche Emission bei 725 nm mit einer Lebensdauer von 37 ns hervorgerufen. Das bei der Emissionswellenlänge aufgenommene Anregungsspektrum gestattet Aussagen über den Ursprung der beobachteten Emission und korreliert in Lage und Form der Maxima mit dem Absorptionsspektrum. Da bei Anregung über 520 nm keine Emission mehr zu beobachten ist, kann das Absorptionsmaximum bei dieser Wellenlänge dem, die Emission hervorrufenden, ¹MLCT-Übergang zugeordnet werden.

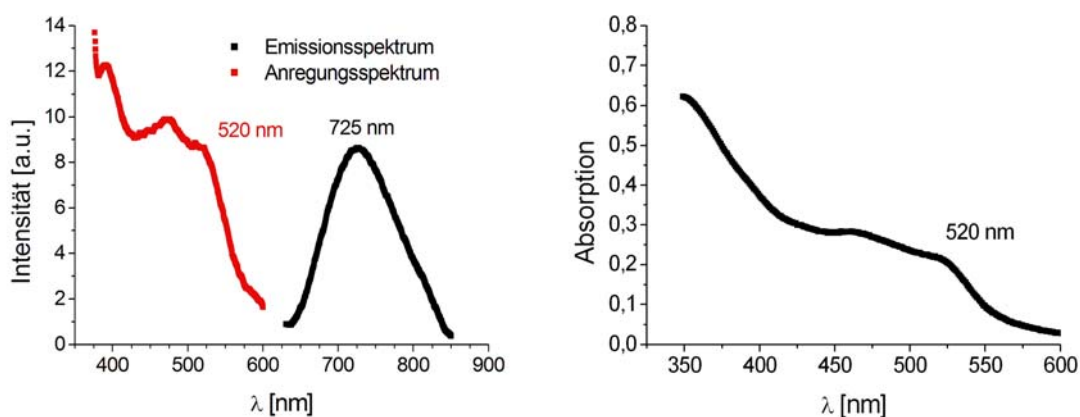


Abb. 4.1 Emissions-, Anregungs- und Absorptionsspektrum von **[Ru-H₂MC-Ru]**

4. Untersuchungen zur Reaktivität des Ruthenium-Makrocyclus

Um die photophysikalischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Protonierungsstufe zu untersuchen, wurde der Ruthenium-Makrocyclus **[Ru-H₂MC-Ru]** mit der Stickstoff-Base Lithiumhexamethyldisilazid (LiHMDS) vollständig deprotoniert. Die Deprotonierung erfolgte unter einer Argon-Atmosphäre in ketyliertem THF mit einem Überschuss an LiHMDS. Eine nachfolgende Abtrennung des deprotonierten Produktes **[Ru-MC-Ru]** fand aufgrund des nur in kleinen Quantitäten zugänglichen Ruthenium-Makrocyclus **[Ru-H₂MC-Ru]** und der mit relativ hohen Substanzverlusten behafteten Trennungsschritte nicht statt. Der in der Lösung verbleibende Überschuss an LiHMDS dient auf diese Weise als Puffer gegen unerwünschte Wasserspuren. Nach Aufnahme des Absorptions- und Emissionsspektrums wurde mit einem Überschuss - gegenüber **[Ru-MC-Ru]** und LiHMDS - an Eisessig reprotoniert. Die in Abb. 4.2 dargestellten Spektren des vollständig deprotonierten und des im Anschluss durch Eisessig wieder protonierten Ruthenium-Makrocyclus zeigen, dass im Fall der Deprotonierung das Absorptionsmaximum um 30 nm bathochrom auf 550 nm verschoben wird und - nach Anregung bei dieser Wellenlänge - bei 750 nm nur eine Emission mit - aufgrund der bei 5 a.u. liegenden Messtoleranz - vernachlässigbarer Intensität zu beobachten ist. Letzterer Befund entspricht den Beobachtungen bei einfachen Bipyridin-Ruthenium-Bibenzimidazolkomplexen, die nach Deprotonierung nicht mehr lumineszent sind.^{168,169}

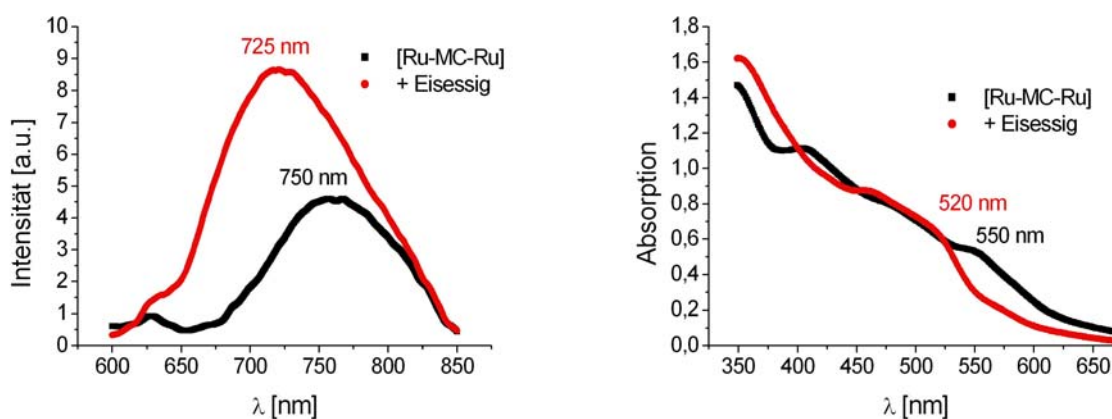


Abb. 4.2 Emissions- und Absorptionsspektren des vollständig deprotonierten und im Anschluss mit Eisessig protonierten Ruthenium-Makrocyclus

Die im Anschluss an die Reprotonierung aufgenommenen Spektren sind identisch mit denen des aus der Synthese erhaltenen Produktes. Daraus kann geschlossen

4. Untersuchungen zur Reaktivität des Ruthenium-Makrocyclus

werden, dass die Protonierung mit Eisessig nur zum zweifach protonierten Ruthenium-Makrocyclus **[Ru-H₂MC-Ru]** und nicht zur vollständig protonierten Verbindung **[Ru-H₄MC-Ru]** führt.

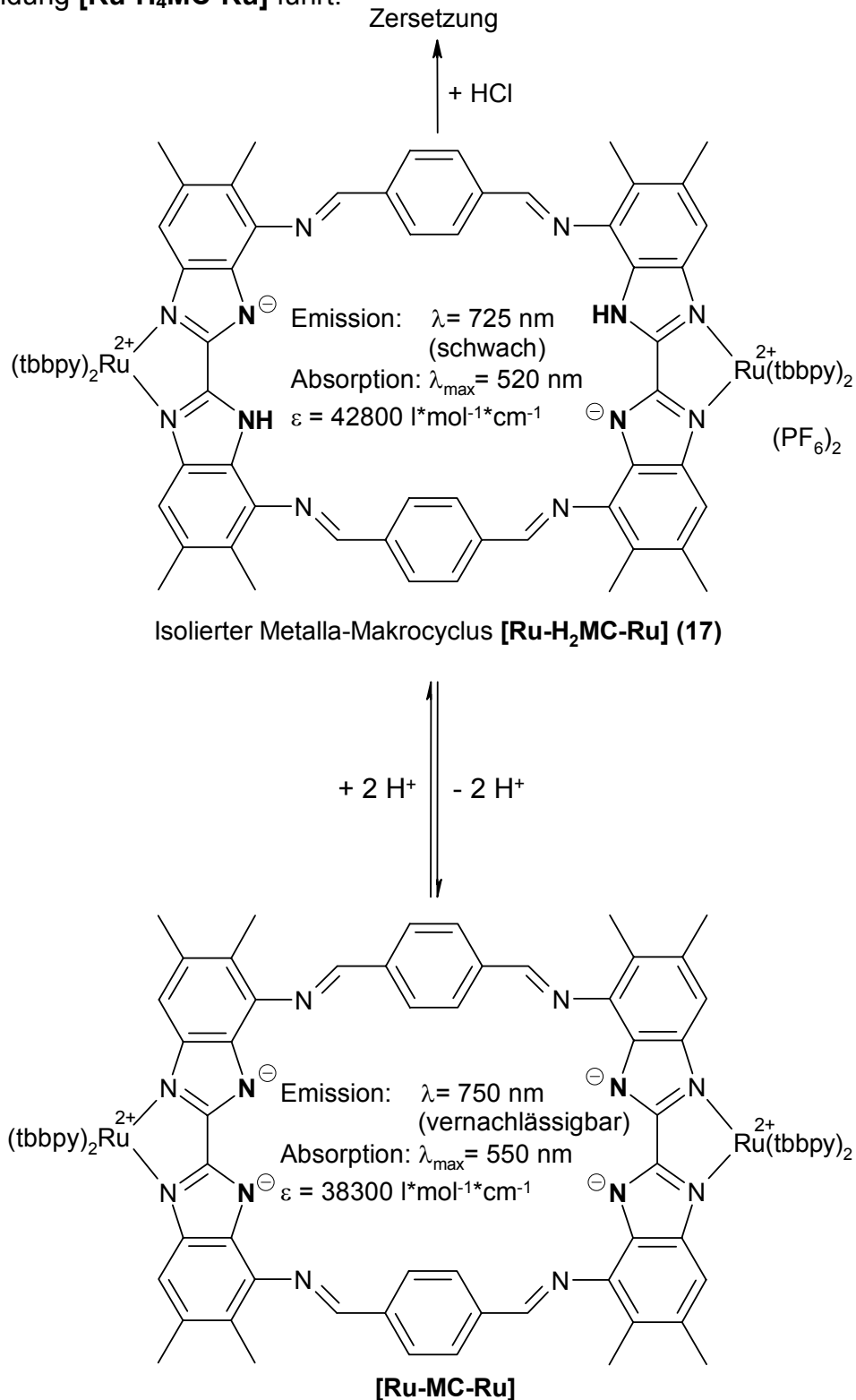


Abb. 4.3 Zugängliche Protonierungsstufen des Ruthenium-Makrocyclus mit ihren spezifischen Absorptions- und Emissionswellenlängen

4. Untersuchungen zur Reaktivität des Ruthenium-Makrocyclus

Eine über diese Stufe hinausgehende Protonierung des - gegenüber Eisessig stabilen - Ruthenium-Makrocyclus war nicht möglich, stattdessen wurde bei Zugabe von Mineralsäuren wie HCl eine Zersetzung des Produktes durch Protolyse der Imin-Bindungen beobachtet. Die dabei entstehenden, vom Rutheniumdiaminobenzimidazol (**15**) abgeleiteten, Zersetzungsprodukte ließen sich aufgrund ihrer starken Lumineszenz bei ca. 650 nm nachweisen. Der Rutheniumkomplex (**15**) selber emittiert bei 645 nm und weist das längstwellige Absorptionsmaximum bei 488 nm auf. Die aus den Protonierungsexperimenten gewonnenen Erkenntnisse sind in Abb. 4.3 zusammengefasst.

Die mit der Deprotonierung einhergehende bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums des $^1\text{MLCT}$ -Übergangs um 30 nm spricht für eine Destabilisierung des Grundzustandes infolge des verstärkten σ -Donorcharakters des makrocyclischen Ligandgerüsts und der damit verbundenen erhöhten Elektronendichte an den Rutheniumzentren; was eine geringere Energiedifferenz zwischen dem Grund- und dem $^1\text{MLCT}$ -Zustand zur Folge hat. Damit gehen sowohl die bathochrome Verschiebung der Emissionswellenlänge als auch das Abfallen der Emissionsintensität unter die Fehlergrenze des Messgerätes („Ausschalten der Emission“) einher. Während sich die Verschiebung der Emissionswellenlänge durch die ebenfalls geringere Energiedifferenz zwischen dem $^3\text{MLCT}$ - und dem Grundzustand erklären lässt, kann die sehr geringe Emissionsintensität auf die - bei geringen Energiedifferenzen der beteiligten Zustände auftretende - Bevorzugung strahlungsloser Deaktivierungsprozesse zurückgeführt werden (*energy gap law*).¹⁴⁰

Im Umkehrschluss sollte die endotope Koordination elektronenziehender Spezies die Elektronendichte an den Rutheniumzentren absenken und somit den Grundzustand stabilisieren. Die dadurch erreichbare größere Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem $^1\text{MLCT}$ -Zustand sollte zu einer - im Vergleich mit dem vollständig deprotonierten Ruthenium-Makrocyclus - hypsochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums führen. Darüber hinaus wären, infolge der ebenfalls größeren Energiedifferenz zwischen Grundzustand und $^3\text{MLCT}$ -Zustand, eine Bevorzugung der strahlenden Deaktivierung („Anschalten der Emission“) und eine hypsochrome Verschiebung der Emissionswellenlänge zu erwarten.¹⁶¹

4. Untersuchungen zur Reaktivität des Ruthenium-Makrocyclus

Als zu koordinierende Spezies bieten sich Metall-Kationen an, da diese aufgrund ihrer positiven Ladung die Elektronendichte an den Rutheniumzentren erniedrigen und so die angesprochenen Effekte auslösen könnten. Im nächsten Abschnitt wird daher die Untersuchung des spektralen Verhaltens des vollständig deprotonierten Ruthenium-Makrocyclus **[Ru-MC-Ru]** gegenüber verschiedenen Metallhalogeniden beschrieben. Die Verwendung der Metallhalogenide bietet den Vorteil, dass die sterische Wechselwirkung der endotopen Koordinationssphäre mit den Liganden der Zweitmetall-Spezies minimiert wird, erfordert aber infolge ihrer schlechten Löslichkeit die Herstellung der Lösungsmittel-Addukte bzw. löslicher Derivate. Durch die Deprotonierung der sekundären Amin-Funktionen des Ruthenium-Makrocyclus und die damit erreichte Erhöhung ihrer σ -Donorfähigkeit sollten die Zweitmetalle leichter zu koordinieren sein.

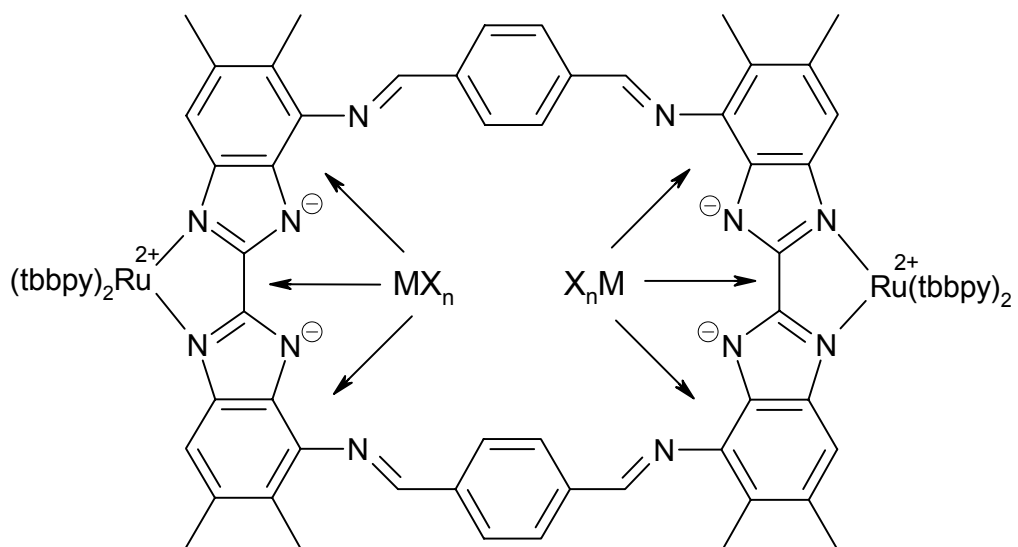


Abb. 4.4 Schematisch dargestellte Möglichkeiten zur endotopen Koordination

4.2 Untersuchungen zur Wechselwirkung mit Metallen

Zur Durchführung der Absorptions- und Emissionsmessungen wurde die aus der Synthese erhaltene Verbindung **[Ru-H₂MC-Ru]** - wie in 4.1 beschrieben - in frisch ketyliertem THF gelöst und mit einem ca. 10-fachen Überschuss an LiHMDS je sekundärer Amin-Funktion deprotoniert. Eine Abtrennung des deprotonierten Produktes fand auch in diesem Fall nicht statt. Das überschüssige und in der Lösung verbleibende LiHMDS dient als Puffer gegen unerwünschte Wasserspuren und vermeidet so die Verfälschung der Ergebnisse durch Reprotonierung, konkurriert jedoch mit den zugegebenen Metallspezies um die endotopen Koordinationsstellen. Von der auf diese Weise hergestellten Stammlösung wurde 1 ml mit 3 ml der entsprechenden gesättigten Metallhalogenid-Lösung versetzt und anschließend in einer mit Argon gespülten Quarzküvette mit Teflon-Verschluss im UV-vis- und Lumineszenzspektrometer vermessen. Diese Vorgehensweise ermöglichte die Umsetzung einer ca. $1 \cdot 10^{-5}$ molaren **[Ru-MC-Ru]**-Lösung mit der maximal möglichen Stoffmenge Metallhalogenid. Die hierfür eingesetzten Metallverbindungen wurden nach Standardmethoden synthetisiert,¹⁹³ die Emissionsanregung erfolgte jeweils im längstwelligsten Absorptionsmaximum.

Die Umsetzungen mit $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{THF}$, $\text{NiBr}_2 \cdot 1,2 \text{ DME}$ (DME = 1,2-Dimethoxyethan), $\text{PdCl}_2(\text{ACN})_2$ (ACN = Acetonitril) und $(\text{COD})\text{PtCl}_2$ (COD = Cycloocta-1,5-dien) führten zu keiner Veränderung der Emissionseigenschaften gegenüber dem Ausgangssystem **[Ru-MC-Ru]**, d.h es konnte keine Emission beobachtet werden. Das bedeutet nicht, dass diese Metall-Ionen nicht koordinieren, sondern, dass ihre Koordination nicht zu lumineszenten Spezies führt. In den Absorptionsspektren ist die Koordination hingegen nachweisbar. Für **[Ru-MC-Ru~Ni^{II}]** wurde entgegen den Erwartungen eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums auf 600 nm, für **[Ru-MC-Ru~Pt^{II}]** hingegen eine hypsochrome Verschiebung auf 535 nm beobachtet. Die Absorptionsspektren von **[Ru-MC-Ru~Co^{II}]** und **[Ru-MC-Ru~Pd^{II}]** waren aufgrund der Überlagerung durch die Absorptionsspektren von $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{THF}$ bzw. $\text{PdCl}_2(\text{ACN})_2$ nicht schlüssig interpretierbar, sodass keine Aussagen über eine Koordination getroffen werden können.

Eine Erhöhung der Emissionsintensität („Anschalten der Emission“) konnte bei den Umsetzungen mit $\text{CuBF}_4(\text{ACN})_4$, $\text{MnI}_2 \cdot 2\text{THF}$ und $\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{THF}$ festgestellt

4. Untersuchungen zur Reaktivität des Ruthenium-Makrocyclus

werden. Die Koordination der Zweitmetalle führte in den ersten beiden Fällen zu einer hypsochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums auf 515 nm. Die nach Anregung bei dieser Wellenlänge gemessenen Emissionen liegen bei 683 nm für $[\text{Ru-MC-Ru-Mn}^{\text{II}}]$ bzw. bei 688 nm für $[\text{Ru-MC-Ru-Cu}^{\text{I}}]$.

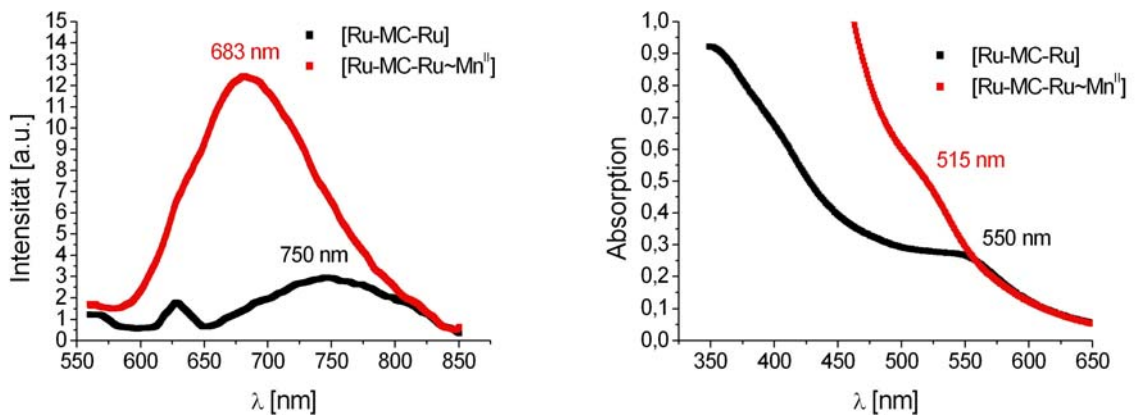


Abb. 4.5 Emissions- und Absorptionsspektrum von $[\text{Ru-MC-Ru-Mn}^{\text{II}}]$

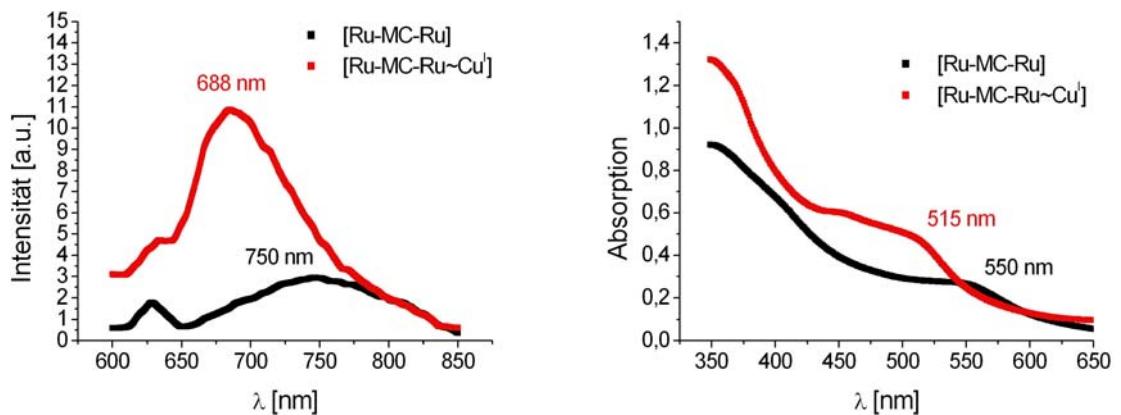


Abb. 4.6 Emissions- und Absorptionsspektrum von $[\text{Ru-MC-Ru-Cu}^{\text{I}}]$

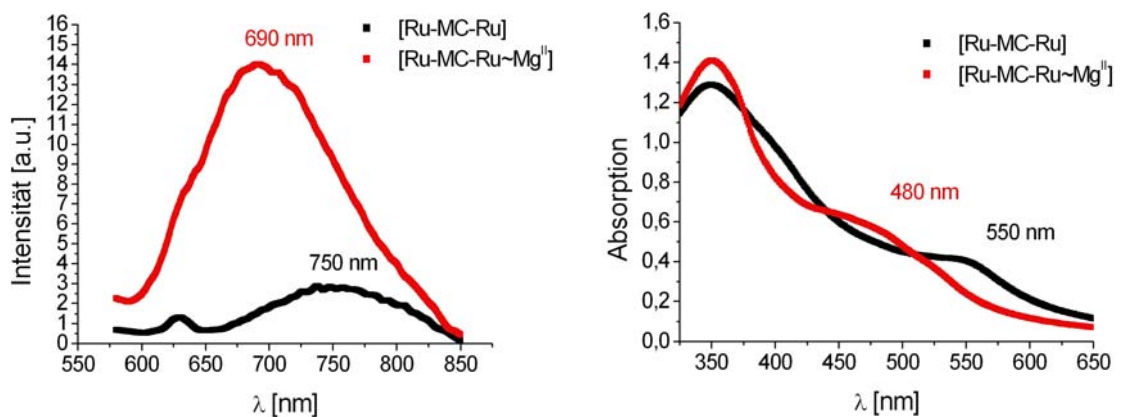


Abb. 4.7 Emissions- und Absorptionsspektrum von $[\text{Ru-MC-Ru-Mg}^{\text{II}}]$

4. Untersuchungen zur Reaktivität des Ruthenium-Makrocyclus

Für **[Ru-MC-Ru~Mg^{II}]** wurde eine stärkere hypsochrome Verschiebung des längstwelligsten Absorptionsmaximums auf 480 nm und eine Verschiebung der Emissionswellenlänge auf 690 nm beobachtet. Die Intensitäten der Emissionen entsprechen in etwa dem für **[Ru-H₂MC-Ru]** beobachteten Wert.

Durch Zugabe von Cu^I-, Mn^{II}- und Mg^{II}-Salzen kann somit eine Erhöhung der Emissionsintensität und der gewünschte „Schalteffekt“ des Emissionslichtes erreicht werden. Hier könnte sich ein Zugang zu spektroskopisch verfolgbaren bzw. beeinflussbaren katalytischen Umsetzungen an diesen redoxaktiven Metallen im Inneren des Ruthenium-Makrocyclus bieten.

Eine über das für Cu^I, Mn^{II} und Mg^{II} beobachtete Maß hinausgehende Erhöhung der Emissionsintensität würde sowohl eine Anwendung als Sensor als auch die photochemische Beeinflussung des Innenraumes erleichtern. Ein solches Verhalten konnte durch Zugabe von ZnCl₂*2THF erreicht werden. Die Experimente dazu werden im folgenden Abschnitt aufgrund der großen Bedeutung für die Charakterisierung und Anwendbarkeit des in diesem Kapitel diskutierten makrocyclischen Komplexes beschrieben.

4.2.1 Verhalten des Ruthenium-Makrocyclus gegenüber Zn^{II}-Verbindungen

Nach Zugabe von ZnCl₂*2THF zu dem vollständig deprotonierten Ruthenium-Makrocyclus **[Ru-MC-Ru]** konnte eine Steigerung der Emissionsintensität auf ein Vielfaches der für **[Ru-MC-Ru~Cu^I]**, **[Ru-MC-Ru~Mn^{II}]** und **[Ru-MC-Ru~Mg^{II}]** beobachteten Werte festgestellt werden. Um diese Beobachtung zu verifizieren, wurde eine spektroskopisch verfolgte Titration der **[Ru-MC-Ru]**-Lösung mit ZnCl₂*2THF durchgeführt, die besondere Anforderungen an die Reinheit der verwendeten Substanzen stellte.

Wie in Abschnitt 4.1 bereits angesprochen, kann der Ruthenium-Makrocyclus durch HCl hydrolytisch zu ebenfalls lumineszenten Produkten gespalten werden. Aufgrund der Gefahr der HCl-Bildung durch möglicherweise in ZnCl₂*2THF enthaltene Wasserspuren und der damit verbundenen Verfälschung der Ergebnisse, muss die Anwesenheit von Wasser sicher ausgeschlossen werden können. Zu diesem Zweck wurde eine Verreibung der verwendeten ZnCl₂*2THF-Charge mit über Natrium getrocknetem Nujol unter inerten Bedingungen in der Glovebox präpariert und IR-spektroskopisch zwischen CaF₂-Platten vermessen.

4. Untersuchungen zur Reaktivität des Ruthenium-Makrocyclus

Dabei wurde keine Wasser-Bande festgestellt. Die so überprüfte Charge wurde in frisch ketyliertem THF gelöst und die auf diese Weise hergestellte 0,215 M $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ -Lösung in Schritten von 2 μl zu 3 ml einer ebenfalls frisch - nach 4.1 - hergestellten $1,1686 \cdot 10^{-5}$ M Lösung von **[Ru-MC-Ru]** in einer mit Argon gespülten und Teflon-Verschluss versehenen Quarzküvette gegeben. Die nach jeder Zugabe durch Anregung bei 525 nm aufgenommenen Emissionsspektren sind in Abb. 4.8, die Absorptionsspektren des Start- und Endpunktes der Titration sowie die Titrationskurve sind in Abb. 4.9 zusammengefasst.

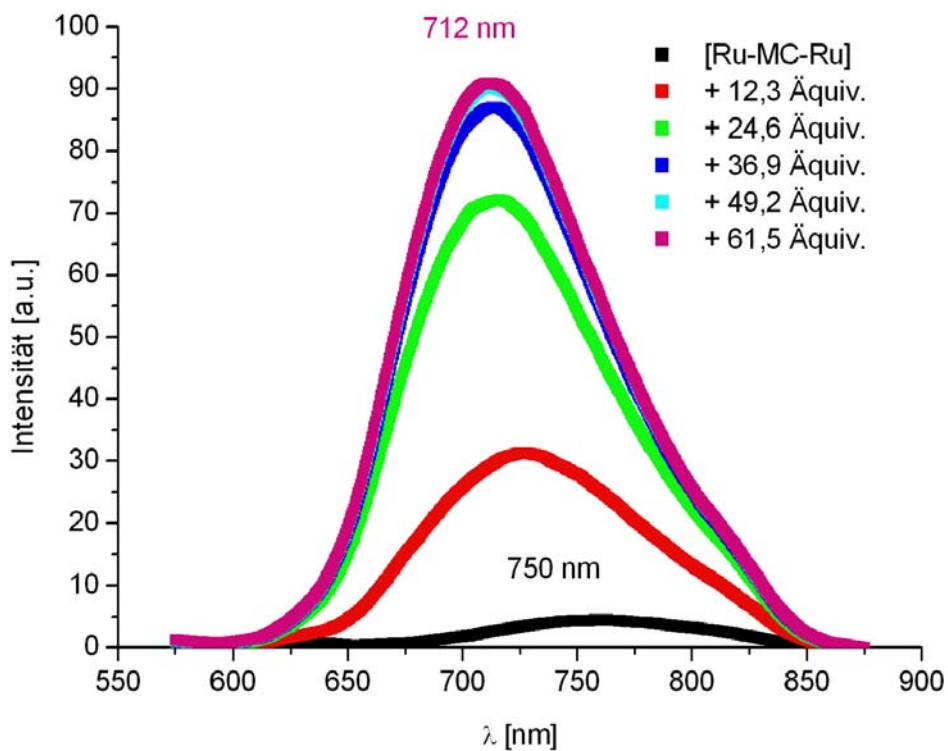


Abb. 4.8 Emissionsspektren der ZnCl_2 -Titration

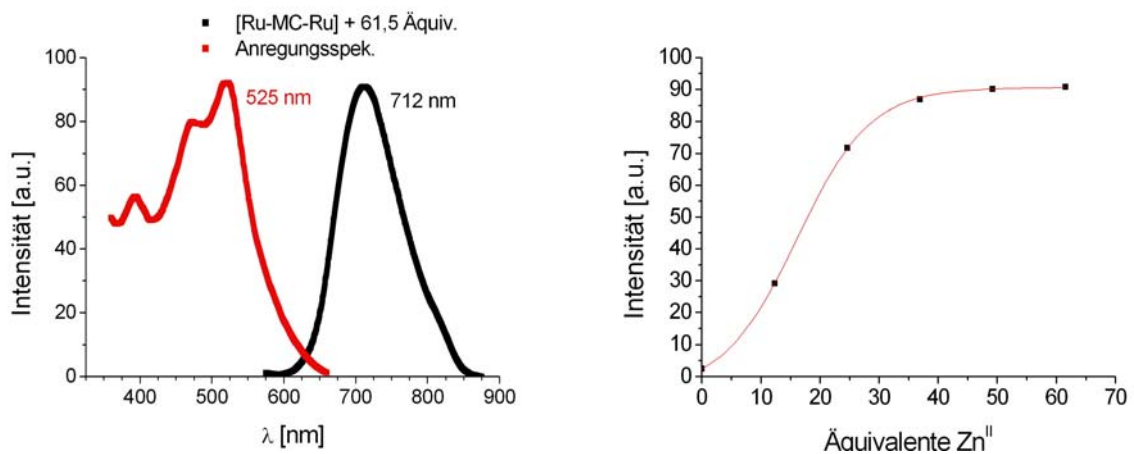
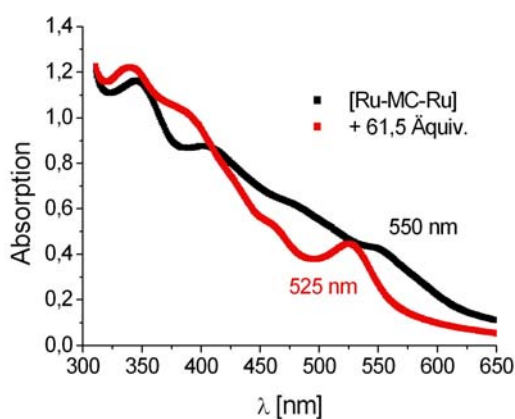


Abb. 4.9 Emissions-, Anregungsspektrum und Titrationskurve der ZnCl_2 -Titration

4. Untersuchungen zur Reaktivität des Ruthenium-Makrocyclus

Während der Titration sind eine Verschiebung der Emissionswellenlänge auf 712 nm und ein Anstieg der Emissionsintensität auf das 20-fache des Ausgangswertes bei 750 nm zu beobachten. Die stärkere Lumineszenz von **[Ru-MC-Ru~Zn^{II}]** gegenüber den Cu^I-, Mn^{II}- und Mg^{II}-Spezies kann anhand der vorliegenden Daten nicht eindeutig erklärt werden. Als eine Ursache wäre die, aufgrund eines möglicherweise „passenden“ Ionenradius, besser erfolgende Koordination der Zn^{II}-Ionen denkbar, wodurch die Elektronendichte an den Rutheniumzentren stärker abgesenkt würde und somit die Erhöhung der Emissionsintensität erklärt werden könnte. Da bis jetzt keine Einkristalle von **[Ru-MC-Ru~Zn^{II}]** erhalten werden konnten, können an dieser Stelle darüber keine Aussagen getroffen werden.

Das in Abb. 4.9 dargestellte, nach Zugabe von 61,5 Äquivalenten ZnCl₂*2THF aufgenommene Anregungsspektrum weist den im Vergleich mit **[Ru-MC-Ru]** um 25 nm hypsochrom verschobenen ¹MLCT-Übergang bei 525 nm als Ursache der Emission aus, dieser Wert liegt nahe dem für **[Ru-H₂MC-Ru]** beobachteten. Das Ende der Titration und damit die Sättigung des Ruthenium-Makrocyclus mit Zn^{II} wurde nach Zugabe von 36,9 Äquivalenten erreicht.



Der in Abb. 4.10 gezeigte Vergleich der Absorptionsspektren des Start- und Endpunktes der Zn^{II}-Zugabe bestätigt die hypsochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums auf 525 nm.

Abb. 4.10 Absorptionsspektren des Start- und Endpunktes der ZnCl₂-Titration

Die eventuelle Anwesenheit von HCl und die damit verbundene potenzielle Verfälschung der Ergebnisse wurde durch eine am Ende der Titration in Spuren erfolgte Zugabe von konzentrierter HCl überprüft, die eine sofortige Zersetzung des Ruthenium-Makrocyclus zur Folge hatte.

4. Untersuchungen zur Reaktivität des Ruthenium-Makrocyclus

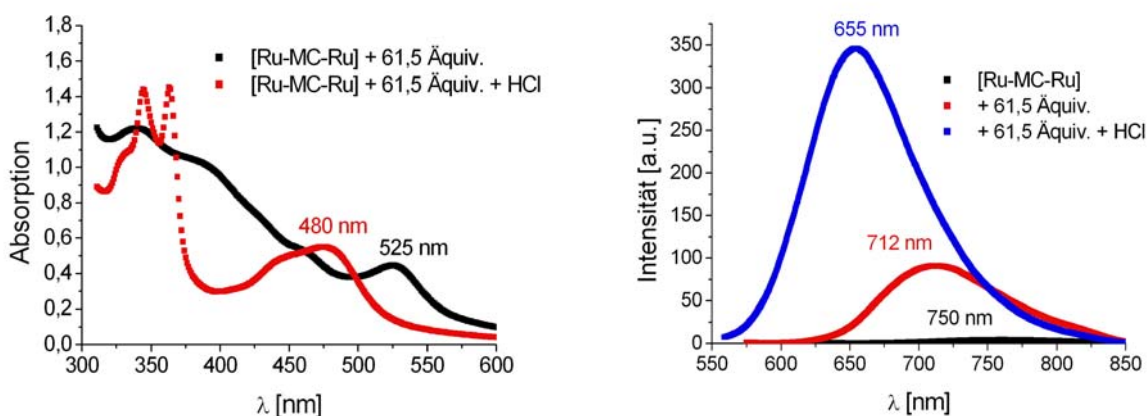


Abb. 4.11 Vergleich von $[\text{Ru-MC-Ru}\sim\text{Zn}^{\text{II}}]$ mit den lumineszenten Spaltprodukten

Wie der in Abb. 4.11 dargestellte Vergleich der Absorptions- und Emissionsspektren vor und nach der Zersetzung durch HCl zeigt, unterscheiden sich die Absorptionsmaxima der Ruthenium-Makrocyclus- Zn^{II} -Verbindung $[\text{Ru-MC-Ru}\sim\text{Zn}^{\text{II}}]$ ($\lambda_{\text{max}} = 525 \text{ nm}$) und der Spaltprodukte ($\lambda_{\text{max}} = 480 \text{ nm}$) deutlich voneinander. Anhand der Emissionseigenschaften kann ebenfalls zwischen unzersetztem $[\text{Ru-MC-Ru}]$ ($\lambda_{\text{em}} = 750 \text{ nm}$), $[\text{Ru-MC-Ru}\sim\text{Zn}^{\text{II}}]$ ($\lambda_{\text{em}} = 712 \text{ nm}$) und zersetztem Ruthenium-Makrocyclus ($\lambda_{\text{em}} = 655 \text{ nm}$) unterschieden werden. Durch einen Vergleich der Absorptions- und Emissionswellenlängen der Spaltprodukte mit den während der ZnCl_2 -Titration beobachteten, kann eine Störung durch Spuren von HCl und eine daraus resultierende Zersetzung während der Messung ausgeschlossen werden.

Bemerkenswert ist die hohe Emissionsintensität der Spaltprodukte im Vergleich mit dem Ruthenium-Makrocyclus. Definitive Aussagen, worin dessen relativ schwache Emission begründet liegt, können an dieser Stelle nicht getroffen werden. Das „Ausschalten der Emission“ durch vollständige Deprotonierung legt die Vermutung nahe, dass die beobachtete geringe Emissionsintensität auf die zweifache Deprotonierung der isolierten Verbindung $[\text{Ru-H}_2\text{MC-Ru}]$ zurückzuführen ist. Unter Zuhilfenahme zeitaufgelöster spektroskopischer Methoden vorgenommene mechanistische Untersuchungen der photo-physikalischen Anregungs- und Deaktivierungsprozesse sollten jedoch einen tieferen Einblick in den Charakter der beobachteten Lumineszenz und potenzieller

4. Untersuchungen zur Reaktivität des Ruthenium-Makrocyclus

Wechselwirkungen zwischen den beiden Rutheniumzentren - etwa ein „internes Quenching“ - ermöglichen.

Ein gegenüber der Koordination von $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ abweichendes spektrales Verhalten wurde für die Umsetzung des deprotonierten Ruthenium-Makrocyclus **[Ru-MC-Ru]** mit der metallorganischen Verbindung ZnEt_2 beobachtet.

Die Zugabe eines 10^4 -fachen Überschuss an Diethylzink führt im Gegensatz zur Zugabe von $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ nicht zu einer Erhöhung der Emissionsintensität auf das 20-fache des Ausgangswertes. Stattdessen wurde eine mit **[Ru-MC-Ru~Cu^I]**, **[Ru-MC-Ru~Mn^{II}]** und **[Ru-MC-Ru~Mg^{II}]** vergleichbare Intensität des Emissionslichtes festgestellt (Abb. 4.12).

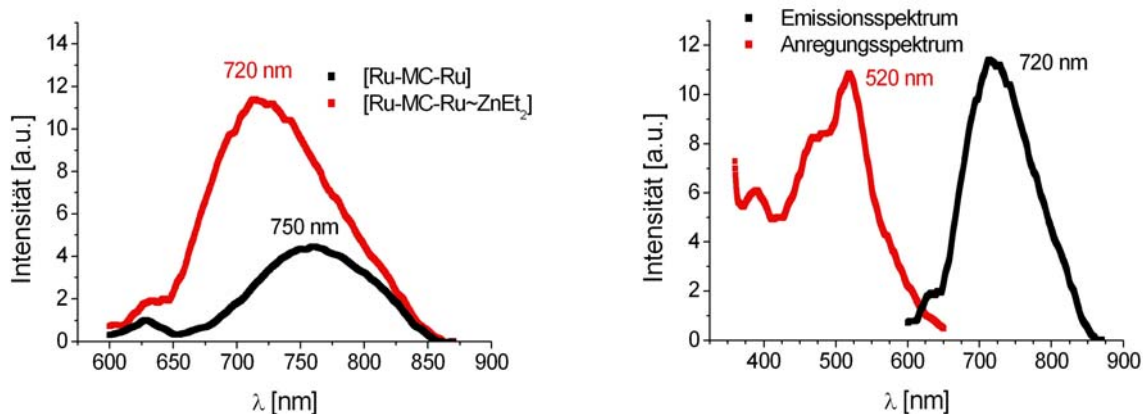


Abb. 4.12 Emissions- und Anregungsspektrum von **[Ru-MC-Ru~ZnEt₂]**

Eine Erklärung für diesen Effekt kann an dieser Stelle nicht gegeben werden. Denkbar wäre jedoch ein nucleophiler Angriff der Ethyl-Gruppen auf die Kohlenstoff-Atome der Imin-Doppelbindungen, der zur Übertragung von Elektronendichte auf das makrocyclische Ligandgerüst und damit zur Abschwächung der bei Zugabe von $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ beobachteten spektralen Veränderungen führen könnte.

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Umsetzungen mit unterschiedlichen Metallzentren zeigen, dass durch Koordination geeigneter Spezies ein, für Rutheniumkomplexe bisher nur in wenigen Fällen beobachtetes,^{161,169,194} „Anschalten“ der Emission hervorgerufen werden kann. Gegenüber $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ konnte sogar eine Steigerung der Emissionsintensität auf das 20-fache des für

4. Untersuchungen zur Reaktivität des Ruthenium-Makrocyclus

[Ru-MC-Ru] gemessenen Ausgangswertes beobachtet werden, was an eine Verwendung als molekularen Schalter denken lässt. Die Umsetzung mit Cu^I , Mn^{II} , Mg^{II} und ZnEt_2 führen zu einem moderaten Anstieg der Emissionsintensität. Die beobachteten Intensitäten sind der des synthetisierten **[Ru-H₂MC-Ru]**-Komplexes vergleichbar und liegen an der unteren Grenze des Messbereiches. Eine Erklärung für die schwache Emission dieser Spezies kann hier nicht gegeben werden. Denkbar wäre ein „internes Quenching“ durch Wechselwirkung zwischen den beiden Rutheniumzentren ebenso wie eine Abschwächung der Emission infolge der teilweise Deprotonierung des Ruthenium-Makrocyclus.

In Tab. 4.1 sind die Ergebnisse der in diesem Abschnitt beschriebenen Umsetzungen mit Metallspezies zusammengefasst.

Verbindung	Absorption λ_{max} (nm)	Emission λ_{em} (nm)
[Ru-MC-Ru~Ni ^{II}]	600	750 (vernachlässigbar)
[Ru-MC-Ru~Pt ^{II}]	535	750 (vernachlässigbar)
[Ru-MC-Ru~Co ^{II}]	nicht interpretierbar	750 (vernachlässigbar)
[Ru-MC-Ru~Pd ^{II}]	nicht interpretierbar	750 (vernachlässigbar)
[Ru-MC-Ru~Cu ^I]	515	688 (schwach)
[Ru-MC-Ru~Mn ^{II}]	515	683 (schwach)
[Ru-MC-Ru~Mg ^{II}]	480	690 (schwach)
[Ru-MC-Ru~Zn ^{II}]	525	712 (stark)
[Ru-MC-Ru~ZnEt ₂]	520	720 (schwach)

Tab. 4.1 Absorptions- und Emissionsmaxima der [Ru-MC-Ru~M]-Spezies

4.3 Verhalten des Ruthenium-Makrocyclus gegenüber Kohlendioxid

Um den Ruthenium-Makrocyclus nicht nur als Sensor, sondern auch als geschlossenen Reaktionsraum einsetzen zu können, muss dieser in der Lage sein, im Inneren außer Metallen auch geeignete Substrate zu binden. Frühere Untersuchungen in unserer Arbeitsgruppe hinsichtlich der Koordination von CO_2 an Rutheniumbibenzimidazolkomplexen haben gezeigt, dass dieses in einer mit den Stickstoffatomen der sekundären Amin-Funktionen ausgebildeten Carbamat-Struktur fixiert werden kann.^{168,169} Dieses Verhalten sollte prinzipiell in der in Abb. 4.13 dargestellten Weise auf den Ruthenium-Makrocyclus übertragbar sein.

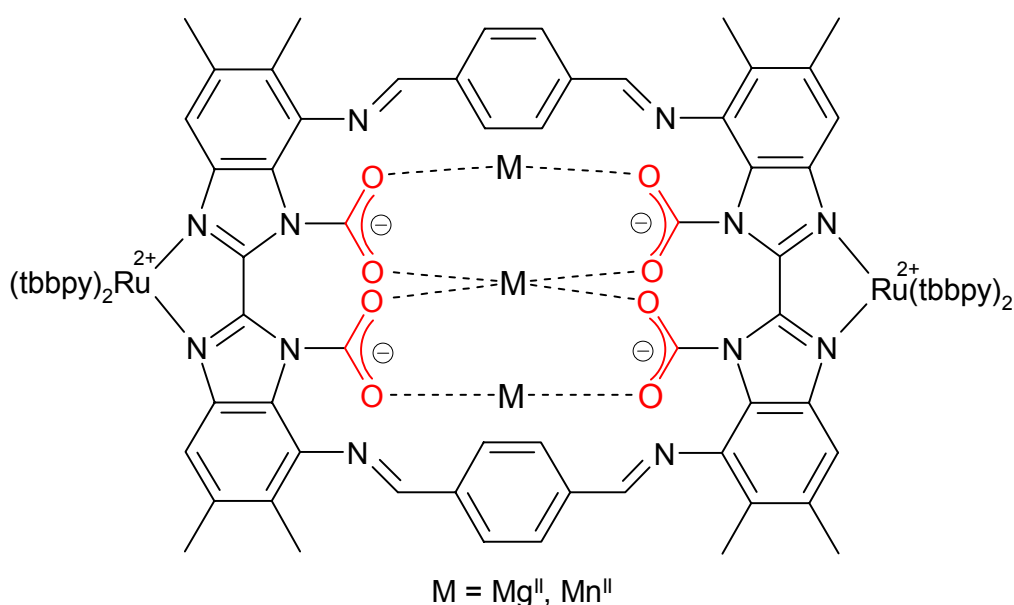


Abb. 4.13 Postulierte CO_2 -Fixierung über endotope Amin-Funktionen

Eine auf dieser Grundlage stattfindende Fixierung im Inneren des makrocyclischen Ligandgerüsts sollte sich - analog zur Koordination von Metallen - in einer Veränderung der photophysikalischen Eigenschaften ausdrücken. Damit könnte der Ruthenium-Makrocyclus als Sensor gegenüber CO_2 dienen, potenziell aber auch als geschlossener, photoaktiver Reaktionsraum zur definierten Fixierung und Aktivierung dieses energiearmen und reaktionsträgen Substrates durch lichtinduzierte Energie- bzw. Elektronentransferprozesse.

In ersten Versuchen wurde der deprotonierte Ruthenium-Makrocyclus **[Ru-MC-Ru]** auf seine Fähigkeit zur endotopen Koordination von CO_2 untersucht. Dazu wurde eine - nach 4.1 - frisch hergestellte Lösung von **[Ru-MC-Ru]** in eine

4. Untersuchungen zur Reaktivität des Ruthenium-Makrocyclus

mit Argon gespülte Quarzküvette mit Teflon-Verschluss gegeben und im UV-vis- sowie Lumineszenzspektrometer vermessen. Anschließend wurde für einige Minuten CO_2 durch die Lösung geleitet - ohne dass sich die Füllhöhe der Küvette erkennbar veränderte - und die spektroskopische Vermessung wiederholt. Die Anregung der Emission erfolgte dabei im längstwelligen Maximum des Absorptionsspektrums.

Als Ergebnis war eine hypsochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums auf 520 nm sowie eine - mit einer Verschiebung auf 715 nm verbundene - moderate Erhöhung der Emissionsintensität zu beobachten.

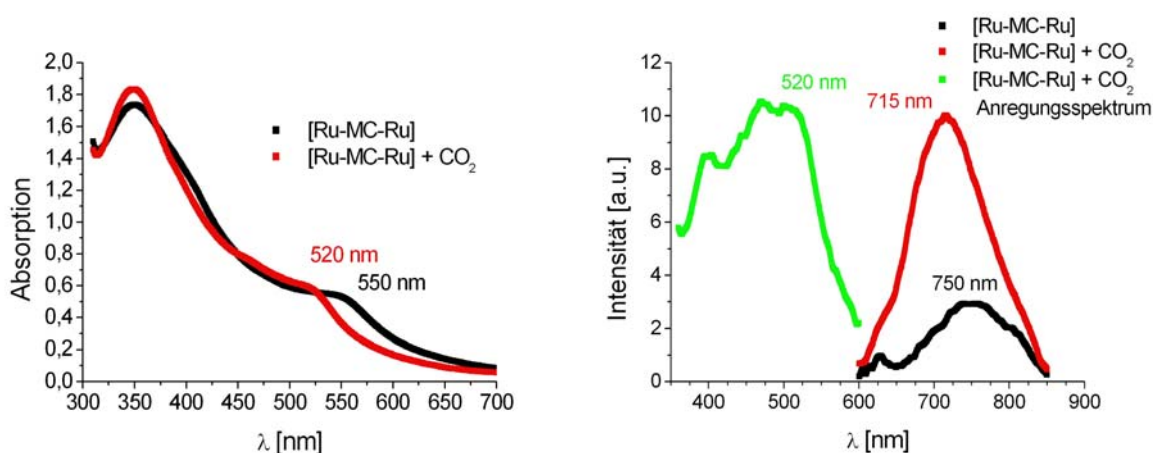


Abb. 4.14 Absorptions- und Emissionsspektrum von **[Ru-MC-Ru]** vor und nach CO_2 -Zugabe

Diese Beobachtungen (Abb. 4.14) bestätigen die erfolgte CO_2 -Fixierung im Inneren des Ruthenium-Makrocyclus. Aufgrund des - durch die Herstellung der **[Ru-MC-Ru]**-Lösung bedingten - ca. 10-fachen LiHMDS-Überschusses je sekundärer Amin-Funktion in der Probe, können die beobachteten spektralen Veränderungen auf die Bildung der in Abb. 4.13 postulierten Carbamat-Struktur mit Li-Spezies als Metallkomponente zurückgeführt werden.

Die beobachtete Erhöhung der Emissionsintensität ist moderat, bietet aber dennoch die Möglichkeit der Verwendung des Ruthenium-Makrocyclus als Sensor. In natürlich vorkommenden Systemen zur CO_2 -Übertragung wie Ribulose-1,5-bisphosphatcarboxylase/oxygenase (Rubisco) oder Biotin, wird dieses durch den Aufbau einer Carbamat-haltigen Koordinationssphäre um zweiwertige Metallzentren wie Mg^{II} und Mn^{II} fixiert und aktiviert. In früheren Untersuchungen in

4. Untersuchungen zur Reaktivität des Ruthenium-Makrocyclus

unserer Arbeitsgruppe konnte dieses Prinzip auf die CO₂-Fixierung an Rutheniumbiphenylkomplexen übertragen werden^{168,169} und sollte somit auch auf den Ruthenium-Makrocyclus anwendbar sein (Abb. 4.13). Der Einfluss der Koordination des Mg^{II}-Zentrums auf die Fähigkeit zur Fixierung von CO₂ ist in Abb. 4.15 dargestellt.

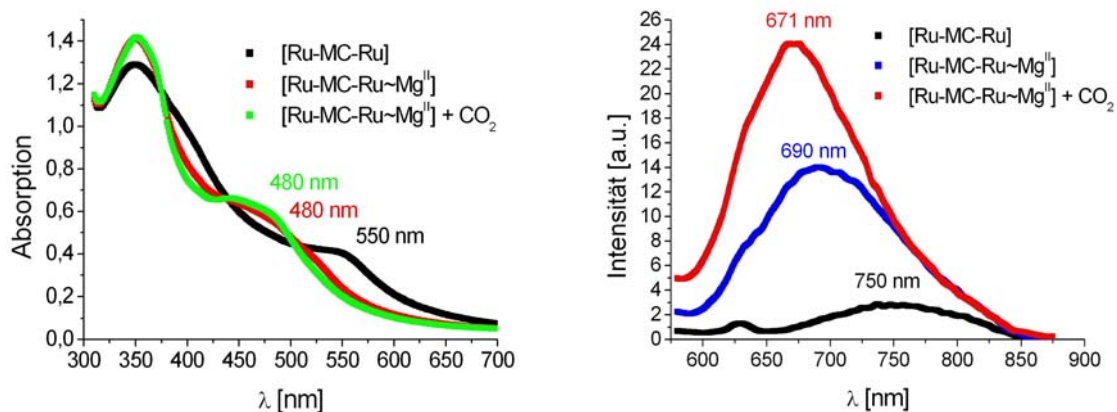


Abb. 4.15 Absorptions- und Emissionsspektrum von **[Ru-MC-Ru-Mg^{II}]** vor und nach CO₂-Zugabe

Die Zugabe von MgBr₂·2THF zu **[Ru-MC-Ru]** führt zu einer hypsochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums auf 480 nm und einer moderat erhöhten Emission bei 690 nm. Die anschließende Umsetzung der **[Ru-MC-Ru-Mg^{II}]**-Spezies mit CO₂ resultiert in einer Verschiebung der Emissionswellenlänge auf 671 nm - verbunden mit einer weiteren Intensitätserhöhung - jedoch in keiner weiteren relevanten Veränderung des Absorptionsspektrums.

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Untersuchungen belegen die Fähigkeit des Ruthenium-Makrocyclus zur endotopen Fixierung von Substraten am Beispiel von CO₂. Der Vergleich der vorgenommenen CO₂-Fixierungen (Tab. 4.2) zeigt, dass bei Zusatz von Mg^{II} eine erhöhte Emissionsintensität bei niedrigerer Wellenlänge sowie eine größere Verschiebung im Absorptionsspektrum beobachtet werden. Daraus kann geschlossen werden, dass die in Abb. 4.13 postulierte Carbamat-Struktur durch Mg^{II}-Spezies stärker stabilisiert wird als durch Li-Spezies. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit früheren Untersuchungen^{168,169} und den natürlichen Vorbildern.

4. Untersuchungen zur Reaktivität des Ruthenium-Makrocyclus

Verbindung	Absorption λ_{\max} (nm)	Emission λ_{em} (nm)
[Ru-MC-Ru] + CO ₂	520	715 (schwach)
[Ru-MC-Ru~Mg ^{II}]	480	690 (schwach)
[Ru-MC-Ru~Mg ^{II}] + CO ₂	480	690 (stärker)

Tab. 4.2 Vergleich der Absorptions- und Emissionsmaxima

Die - analog den natürlichen Systemen ablaufende und potenziell lichtgetriebene - Aktivierung und Übertragung des fixierten CO₂ auf C-H-acide Substrate wurde nicht untersucht. Die verfügbare Substanzmenge des Ruthenium-Makrocyclus **[Ru-H₂MC-Ru]** ist infolge seiner nur in kleinen Ansätzen durchführbaren Synthese und der geringen Ausbeute stark limitiert. Versuche zur Verwendung als geschlossener Reaktionsraum konnten daher nicht durchgeführt werden, diese bleiben in größeren Mengen zugänglichen Metall-Makrocyclen ähnlicher Architektur vorbehalten. Die anhand der Verbindung **[Ru-MC-Ru]** gewonnenen Erkenntnisse über die endotope Koordination von Metallspezies und CO₂ könnten somit als Grundlage für die Entwicklung weiterer geschlossener Reaktionsräume dienen.

5. Untersuchungen zum Aufbau von Heterobimetall-Makrocyclen

Der in den Abschnitten 3.4 und 4 beschriebene und auf seine Fähigkeiten hin untersuchte Ruthenium-Makrocyclus besitzt zwei photoaktive Ru^{II}-Zentren, die zur Kommunikation über das vollständig konjugierte, makrocyclische Ligandgerüst in der Lage sind. Der Austausch eines dieser Zentren gegen ein anderes Metall könnte daher zu Verbindungen führen, deren katalytisch aktives Zentrum durch Anregung des photoaktiven Zentrums in seiner Reaktivität beeinflusst, d.h. „gesteuert“ wird. Die Möglichkeiten zur endotopen Koordination weiterer Spezies sollten von diesem Metallaustausch unberührt bleiben und auch weiterhin die Präfixierung von Substraten und/oder die Katalyse beeinflussender „Steuerreagenzien“ ermöglichen. Der Ersatz eines der beiden photoaktiven Rutheniumzentren durch eine andere, gegenüber dem verbliebenen Rutheniumzentrum als Donor oder Akzeptor wirkende photoaktive Einheit, könnte dagegen in vektoriellen Elektronen- bzw. Energietransferprozessen resultieren. Für den Aufbau solcher heterobimetallischer Makrocyclen erscheint es zweckmäßig, zuerst den in Abb. 5.1 wiedergegebenen, monometallischen Makrocyclus zu synthetisieren. Dessen freier exotoper Diimin-Donorsatz könnte in nachfolgenden Schritten an beliebige azophile Komplexfragmente gebunden werden und so den Zugang zu einer Vielzahl von Heterobimetall-Makrocyclen ermöglichen.

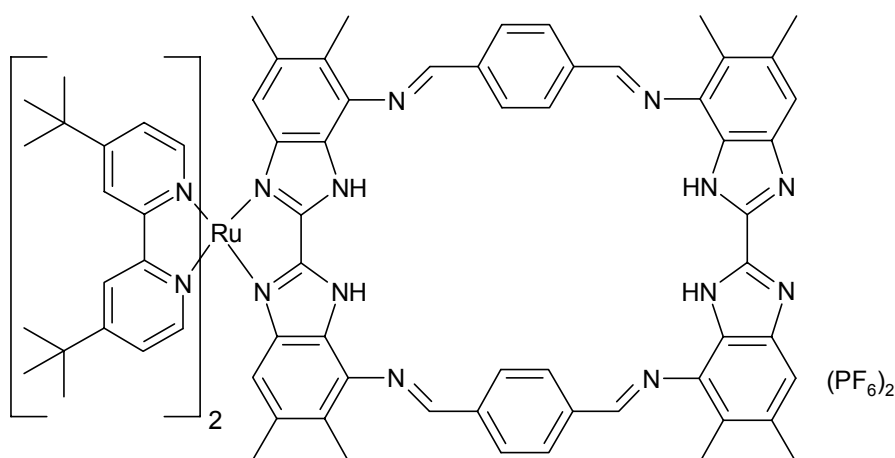


Abb. 5.1 Angestrebte Vorstufe für heterobimetallische Verbindungen

5. Untersuchungen zum Aufbau von Heterobimetall-Makrocyclen

Dieser Makrocyclus könnte prinzipiell auf zwei Wegen erhalten werden. Die Umsetzung des Rutheniumkomplexes **(15)** mit dem in Abschnitt 3.1 vorgestellten 4,4'-Diterephthalimino-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol **(11)** (Route I) wäre ebenso denkbar wie die Kondensation der Rutheniumverbindung **(16)** und des 4,4'-Diamino-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazols **(10)** (Route II).

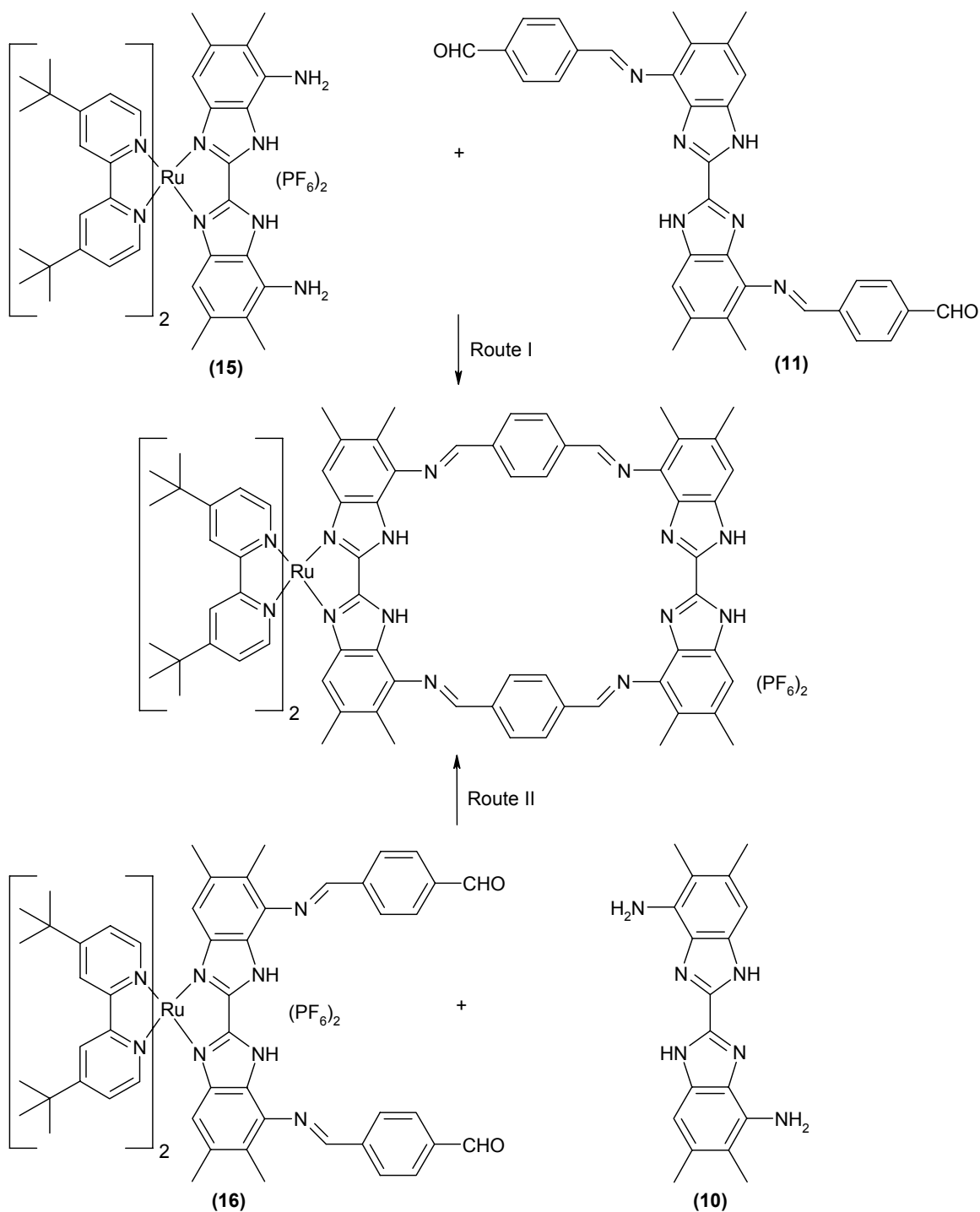


Abb. 5.2 Mögliche Synthesen eines monometallischen Makrocyclus

5. Untersuchungen zum Aufbau von Heterobimetall-Makrocyclen

Beide in Abb. 5.2 skizzierte Synthesewege bieten einen Ansatz zur Synthese eines monometallischen Makrocyclus, der in der Lage ist, in einer nachfolgenden tautomeren Umlagerung der Imidazol-Protonen einen exotopen Diimin-Donorsatz bereitzustellen. Aufgrund des gegenüber **(16)** besseren synthetischen Zugangs zu **(15)** und **(11)** wurden die Versuche zum Aufbau dieses Makrocyclus entlang Route I durchgeführt.

Die Reaktion von **(15)** mit der Bibenzimidazol-Komponente **(11)** im Verhältnis 1:1 wurde aufgrund der schlechten Löslichkeit der Letzteren in siedendem, getrocknetem DMF unter einer Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die nach Entfernung des Lösungsmittels vorgenommene säulenchromatographische Trennung des Rohproduktes (Säulenmaterial SiO₂, Eluent ACN:Toluol 1:2) lieferte eine - anhand der charakteristischen Rotfärbung erkennbare - Ruthenium-haltige Fraktion, welche in einem zweiten Reinigungsschritt erneut der eben beschriebenen Trennung unterworfen wurde.

Das Massenspektrum des auf diese Weise in geringen Mengen erhaltenen Produktgemisches (Abb. 5.3) weist nur zwei Peaks bei $m/z = 1055,5$ und $m/z = 1473,0$ auf. Der erste Peak entspricht einer doppelt geladenen Spezies und kann - siehe Abschnitt 3.4 - dem Molpeak $[M-2H-4PF_6]^{2+}$ des bimetallichen Ruthenium-Makrocyclus **(17)** zugeordnet werden. Die Betrachtung des komplexen zweiten Peaks bei $m/z = 1473,0$ liefert Aussagen über die Entstehung von zwei Produkten. Aus der keiner Gauß-Kurve entsprechenden Form und dem Abstand der einzelnen Massenpeaks von 0,5 amu ist zu schließen, dass außer dem ursprünglichen Signal, das dem einfach geladenen Molpeak $[M-2PF_6]^+$ des gewünschten, monometallischen Makrocyclus zugeordnet werden kann, eine weitere, doppelt geladene Spezies in der Probe vorhanden ist, deren Massenpeak den ursprünglichen überlagert. Wäre ausschließlich eine doppelt geladene Spezies vorhanden, würde eine Gauß-Kurve mit einem Massenpeakabstand von 0,5 amu zu beobachten sein. Dieses zweite Signal kann dem bei gleichem Masse-Ladungs-Verhältnis auftretenden „Dimer“, d.h. dem 2:2-Kondensationsprodukt des Rutheniumkomplexes **(15)** und des Bibenzimidazols **(11)**, zugeordnet werden.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung lieferte infolge des Vorliegens mehrerer Spezies allerdings keine auswertbaren Spektren.

5. Untersuchungen zum Aufbau von Heterobimetall-Makrocyclen

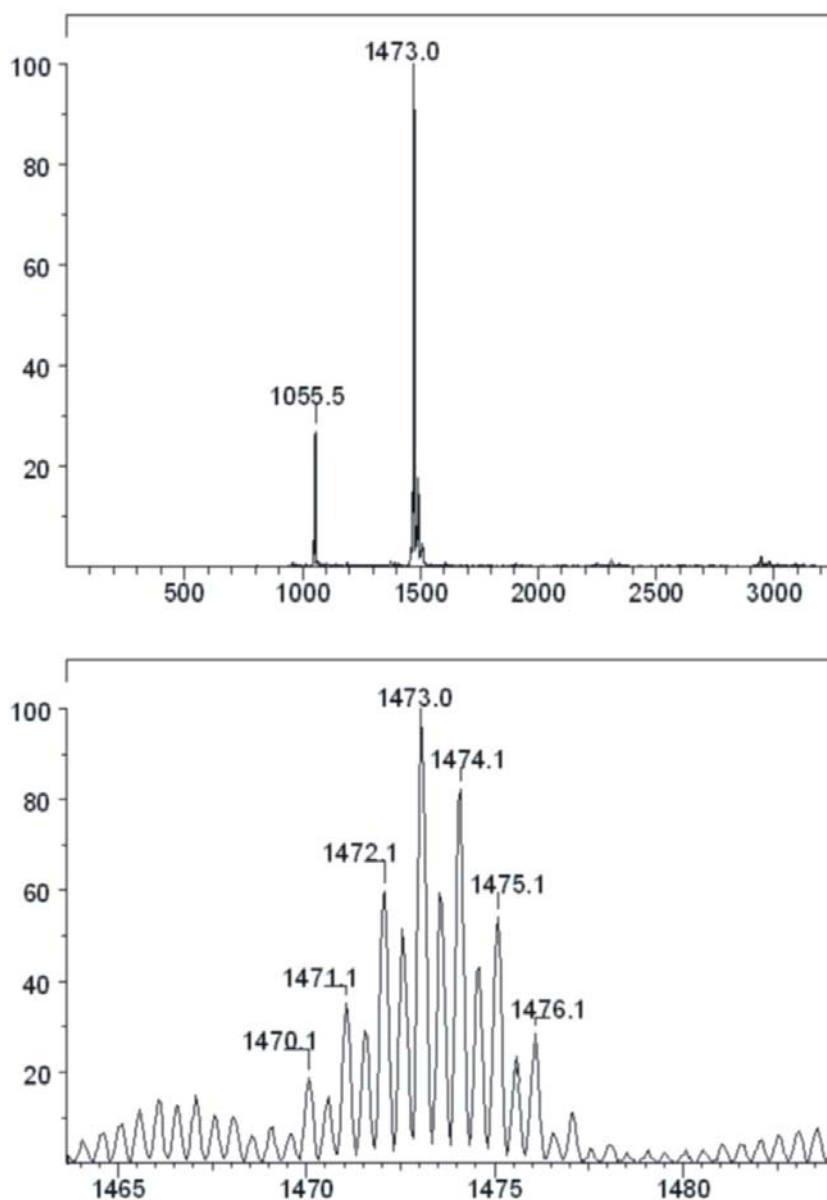


Abb. 5.3 Massenspektrum des über Route I erhaltenen Produktgemisches

Die beschriebenen Beobachtungen zeigen, dass der gewünschte, monometallische Makrocyclus prinzipiell synthetisiert werden kann. Die aufgrund der schlechten Löslichkeit des 4,4'-Diterephthalimino-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazols (**11**) nötigen harschen Reaktionsbedingungen - siedendes DMF - führen jedoch offenbar zu einer teilweisen Zersetzung dieses Eduktes. Der dabei freiwerdende Terephthalaldehyd reagiert anschließend mit dem Rutheniumkomplex (**15**) zum bimetallichen Makrocyclus (**17**). Als weitere Nebenreaktion ist die unerwünschte 2:2-Kondensation der Rutheniumkomponente

5. Untersuchungen zum Aufbau von Heterobimetall-Makrocyclen

(15) und des Bibenzimidazols (11) zu beobachten. Eine Auftrennung dieses Produktgemisches war nicht möglich.

Um dennoch das Potenzial des monometallischen Makrocyclus zur exotopen Koordination weiterer azophiler Komplexrümpfe zu untersuchen, wurde das auf die oben beschriebene Weise erhaltene Produktgemisch sowohl mit $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ als auch mit Bis(4,4'-di-tert.butyl-2,2'-bipyridin)dichloroosmium(II) ($\text{Os}(\text{tbbpy})_2\text{Cl}_2$) in THF umgesetzt. Bei den durchgeführten Versuchen konnten jedoch im Massenspektrum keine Hinweise auf die Bildung der gewünschten heterobimetallischen Verbindungen erhalten werden. Daher und aufgrund der limitierenden Menge an monometallischem Makrocyclus wurde diese Synthesestrategie nicht weiter verfolgt.

Wie die in diesem Abschnitt vorgestellten Untersuchungen belegen, ist ein als Vorstufe für heterobimetallische Makrocyclen dienender monometallischer Makrocyclus prinzipiell synthetisierbar. Um diesen Syntheseweg im präparativen Maßstab zugänglich zu machen, sind jedoch noch weitere Versuche zur Optimierung der Reaktionsbedingungen und der anschließenden Trennung des Produktgemisches notwendig. Die bisher durchgeführten Umsetzungen zu heterobimetallischen Makrocyclen fanden mit geringen Molmengen und einem nicht vollständig getrennten Substanzgemisch, das den monometallischen Makrocyclus enthielt, statt. Einen im präparativen Maßstab zugänglichen, reinen Ausgangsstoff vorausgesetzt, könnten diese Synthesen weiter optimiert werden und so einen Zugang zu den angestrebten heterobimetallischen makrocyclischen Verbindungen ermöglichen.

6. Weitere Untersuchungen zur Fixierung von Kohlendioxid

In unserer Arbeitsgruppe durchgeführte Arbeiten zeigen, dass auch die in Kapitel 2 erwähnten Oxalamidine zur Fixierung von CO₂ unter Ausbildung einer Carbamat-Koordinationssphäre an Mg^{II}-Zentren fähig sind. Auf diese Weise gelang der Aufbau eines ersten Strukturmodells des Rubisco-Zentrums, dessen Identität durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte.¹⁹⁵

Das in Abschnitt 2.2.1 vorgestellte 1,1',4,4',5,5',6,6'-Octahydro-2,2'-bipyrimidin (**5**) kann aufgrund seiner Diimin-Diamin-Struktur als „cyclisches Oxalamidin“ aufgefasst werden und sollte infolge dessen prinzipiell ebenfalls zur Ausbildung einer Carbamat-Koordinationssphäre befähigt sein. Der mit diesem Liganden gebildete Komplex (**6**) - siehe Abschnitt 2.2.2 - stellt den ersten lumineszenten Rutheniumoxalamidinkomplex dar und bietet somit erstmals die Möglichkeit, Umsetzungen am Oxalamidin-Gerüst in Lösung mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie zu verfolgen.

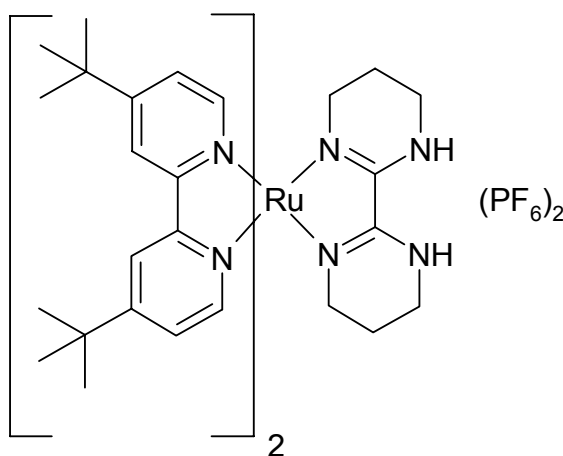


Abb. 6.1 Rutheniumoxalamidinkomplex (**6**)

Die Deprotonierung der sekundären Aminfunktionen und die nachfolgende Umsetzung mit Metallsalzen und CO₂ sollten - nach den vorliegenden Erfahrungen mit dem Ruthenium-Makrocyclus (**17**) - ebenfalls zu Veränderungen der spektralen Eigenschaften führen und auf diese Weise zu verfolgen sein.

Um die zur CO₂-Fixierung vorgenommenen Untersuchungen begrifflich fassen zu können, soll an dieser Stelle eine - dem Ruthenium-Makrocyclus analoge -

6. Weitere Untersuchungen zur Fixierung von Kohlendioxid

erweiterte Nomenklatur eingeführt werden. Verbindung **(6)** und ihre verschiedenen Protonierungsstufen werden als **[Ru-H_nbpym]** bezeichnet, wobei bpym für 1,1',4,4',5,5',6,6'-Octahydro-2,2'-bipyrimidin und n für die Anzahl der sekundären Amin-Protonen steht.

Die Absorptions- und Emissionsspektren der Ausgangsverbindung **[Ru-H₂bpym]** in Acetonitril sind in Abb. 6.2 zusammengefasst. Die Anregung des ¹MLCT-Übergangs im längstwelligen Absorptionsmaximum bei 515 nm ruft demnach eine schwache, aber signifikante Emission bei 705 nm hervor.

Bisherige, aus der Literatur bekannte Rutheniumpolypyridinkomplexe mit Oxalamidinliganden enthalten Oxalamidine mit aromatischen Substituenten und sind nicht lumineszent.^{178,179} Diese überraschende Beobachtung wird auf den Transfer des angeregten Elektrons in das π*-Orbital der aromatischen Substituenten des Oxalamidinliganden anstatt in das π*-Orbital des Bipyridinliganden zurückgeführt. Der Oxalamidinligand ist - im Gegensatz zum Bipyridin - nicht dazu in der Lage, einen langlebigen ³MLCT-Zustand herbeizuführen, sodass keine Emission beobachtet werden kann.¹⁷⁹ Die für den Rutheniumoxalamidinkomplex **(6)** festgestellte Lumineszenz könnte somit durch die fehlenden aromatischen Gruppen am Oxalamidinliganden erklärt werden. Infolge der fehlenden Konkurrenz um das angeregte Elektron wird dieses in das π*-Orbital des Bipyridinliganden transferiert und ein langlebiger ³MLCT-Zustand ausgebildet, dessen strahlende Deaktivierung zum Grundzustand als Emissionslicht beobachtet werden kann.

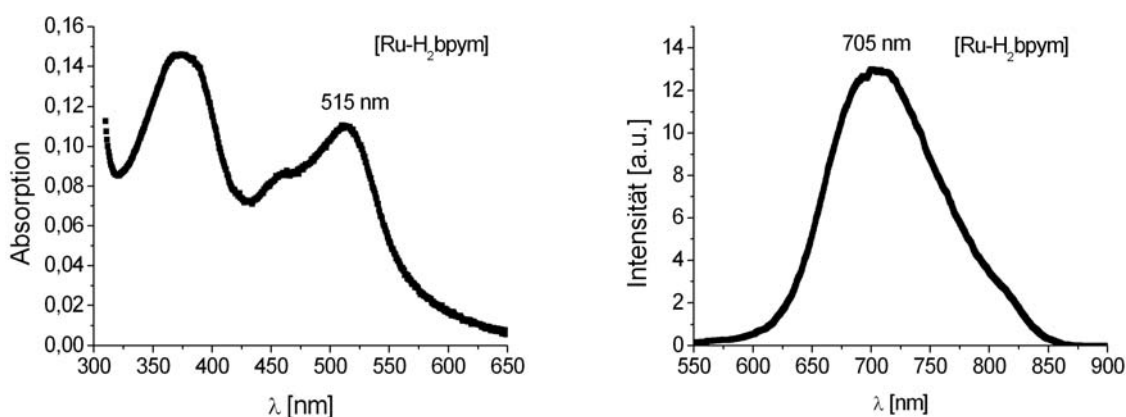


Abb. 6.2 Absorptions- und Emissionsspektrum von **[Ru-H₂bpym]** in ACN

6. Weitere Untersuchungen zur Fixierung von Kohlendioxid

Die der eigentlichen CO₂-Fixierung vorgelagerte Deprotonierung und anschließende Koordination von Mg^{II}-Zentren erfolgte - analog der Vorgehensweise beim Aufbau des Rubisco-Strukturmodells¹⁹⁵ - in einem Schritt durch die unter Schutzgas vorgenommene Umsetzung von **[Ru-H₂bpym]** mit 2,1 Äquivalenten CH₃MgBr in frisch ketyliertem THF. Nach der Aufnahme der Emissions- und Absorptionsspektren dieser Lösung wurde für einige Minuten CO₂ durch die Probe geleitet und die Messung wiederholt.

Wie die in Abb 6.3 dargestellten Absorptionsspektren zeigen, ruft die Bildung der **[Ru-bpym~Mg^{II}]**-Spezies eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums um 85 nm auf 600 nm hervor. Die anschließende Umsetzung mit CO₂ führt dagegen zu einer hypsochromen Verschiebung dieses Maximums auf 520 nm. Ein ähnliches Verhalten kann bei Rutheniumbibenzimidazolkomplexen beobachtet werden.^{168,169}

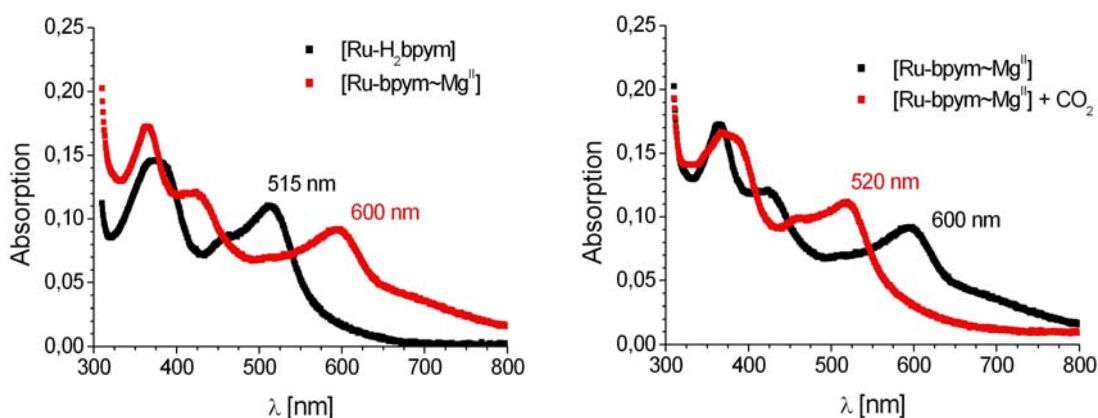


Abb. 6.3 Umsetzung von **[Ru-H₂bpym]** mit CH₃MgBr und CO₂

In Analogie zu der in Abschnitt 4.1 gegebenen Diskussion der photophysikalischen Eigenschaften des Ruthenium-Makrocycus, sollte auch für **[Ru-H₂bpym]** eine Deprotonierung der sekundären Amin-Funktionen zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Rutheniumzentrum und damit zu einer Destabilisierung des Grundzustandes führen. Die daraus resultierende Verringerung der Energiedifferenz zwischen Grundzustand und ¹MLCT-Zustand wäre anhand der bathochromen Verschiebung des längstwelligsten Absorptionsmaximums beobachtbar. Eine anschließende Koordination von elektronenziehenden Metallen

6. Weitere Untersuchungen zur Fixierung von Kohlendioxid

oder Substraten würde diesen Prozess umkehren und eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums bewirken.

Die beträchtliche bathochrome Verschiebung dieses Maximums um 85 nm beim Übergang von **[Ru-H₂bpym]** zu **[Ru-bpym~Mg^{II}]** lässt darauf schließen, dass die Koordination der Mg^{II}-Spezies zu keiner effektiven Absenkung der Elektronendichte am Rutheniumzentrum führt. Erst die anschließende Umsetzung mit CO₂ führt zur Koordination einer stärker elektronenziehenden Spezies und resultiert in einer hypsochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums nahe an den für das Ausgangssystem **[Ru-H₂bpym]** beobachteten Wert. Die erhaltenen Ergebnisse belegen somit die CO₂-Fixierung und könnten sich als einen durch Mg^{II} vermittelten Aufbau der Carbamat-Koordinationssphäre interpretieren lassen. Anhand der Emissionseigenschaften können allerdings keine Aussagen über den Verlauf der CO₂-Fixierung getroffen werden. Die Umsetzung zu **[Ru-bpym~Mg^{II}]** führte, infolge der geringeren Energiedifferenz zwischen ³MLCT- und Grundzustand, zu einer vollständigen Auslöschung der Emission; nach erfolgter CO₂-Zugabe konnte jedoch ebenfalls keine über der Fehlergrenze des Messgerätes liegende Emissionsintensität beobachtet werden.

Um die Reaktionsprodukte und den möglichen Verlauf der CO₂-Fixierung besser charakterisieren zu können, wurde die mit spektroskopischen Mengen durchgeführte Reaktion sowohl mit **[Ru-H₂bpym]** (**6**) als auch mit dem ungebundenen Liganden **H₂bpym** (**5**) im präparativen Maßstab wiederholt. In den IR-Spektren der isolierten Produkte konnten zusätzliche Carbamat-Banden im ersten Fall bei 1658 cm⁻¹ und im zweiten Fall bei 1652 cm⁻¹ festgestellt werden. Ein während der Umsetzung von **[Ru-H₂bpym]** mit CH₃MgBr und CO₂ anfallendes kristallines Nebenprodukt wurde durch Röntgenkristallstrukturanalyse als MgBr₂·4THF identifiziert.

Die Summe der Beobachtungen beweist die Fähigkeit des Rutheniumkomplexes **[Ru-H₂bpym]** (**6**) und seines ungebundenen Liganden **H₂bpym** (**5**) zur Fixierung von CO₂ in Gegenwart von Mg²⁺ und lässt es zu, die in Abb. 6.4 dargestellte Schlussfolgerung auf den möglichen Mechanismus der Fixierung zu ziehen. Aufbauend auf den beobachteten Veränderungen des Absorptionsspektrums, könnte der Komplex **[Ru-H₂bpym]** (**6**) als Grundlage für einen CO₂-Sensor dienen.

6. Weitere Untersuchungen zur Fixierung von Kohlendioxid

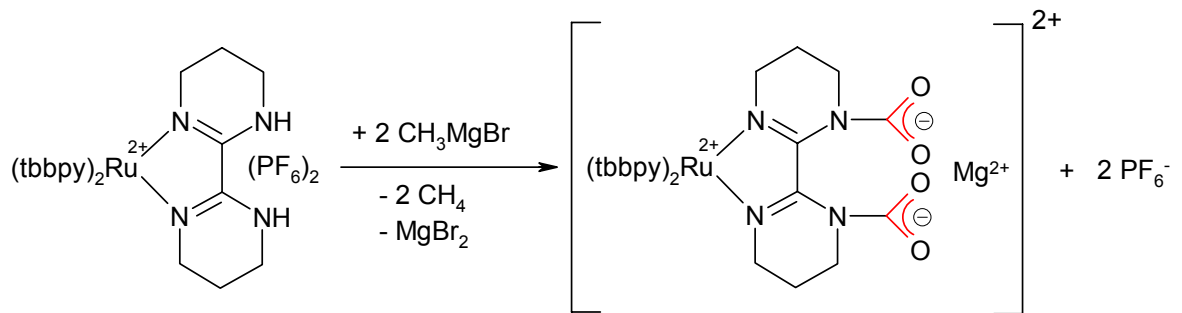


Abb. 6.4 Möglicher Mechanismus der CO_2 -Fixierung

Weitergehende Versuche zur Aktivierung und Übertragung des fixierten CO_2 wurden zugunsten der vertiefenden Untersuchung dieser Problemstellung mit Hilfe des Ruthenium-Makrocyclus (**17**) zurückgestellt.

7. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es - ausgehend von Oxalamidinen bzw. Bibenzimidazolen - makrocyclische, photo-/elektrochemisch aktive Komplexverbindungen mit frei belegbaren endotopen Koordinationsstellen, so genannte *Funktionseinheiten*, aufzubauen und sie hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Koordination weiterer Metallspezies bzw. Substrate zu untersuchen.

1) Der Versuch, ein organisches makrocyclisches Ligandgerüst mit exo- und endotopen Koordinationsstellen aus Aminoalkyloxamiden mit Hilfe eines Ni^{II}-Templates zu erhalten, lieferte die Aminoalkyloxamidoniccolate **(3)** und **(4)**. Diese liegen in der für eine anschließende Cyclisierung erforderlichen s-cis-Konformation vor, sind aber aufgrund ihrer schlechten Löslichkeiten keiner weiteren Umsetzung zugänglich.

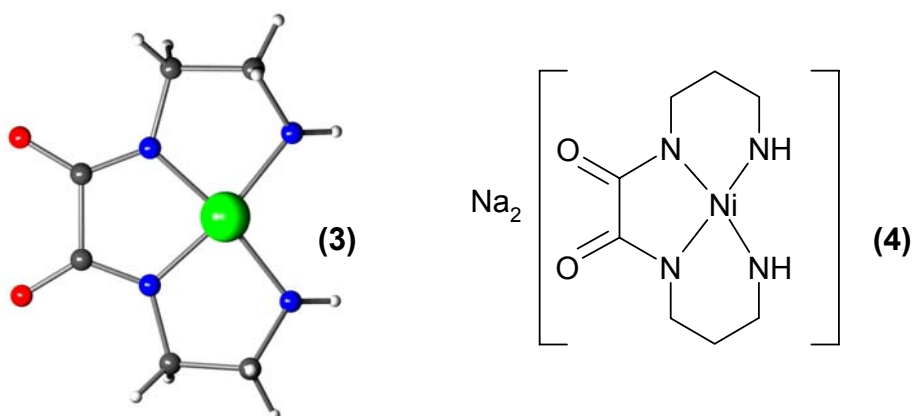


Abb. 7.1 Oxamidoniccolate **(3)** und **(4)** (Molekülstruktur von **(3)** ohne Kationen und Lösungsmittel dargestellt)

2) Die alternativ angestrebte Synthese eines organischen Makrocyclus durch Umsetzung von (p-Tolyl)imidoylchlorid mit α,ω -Diaminen führte nicht zum Ziel. Statt dessen bietet sich auf diesem Weg ein Zugang zu 1,1',4,4',5,5',6,6'-Octahydrobipyrimidin **(5)**, das erstmals durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert werden konnte. Der mit diesem Liganden gebildete Rutheniumkomplex **(6)** gestattet es, die Mg^{II}-vermittelte Fixierung von CO₂ in einer Carbamat-Struktur mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie zu verfolgen.

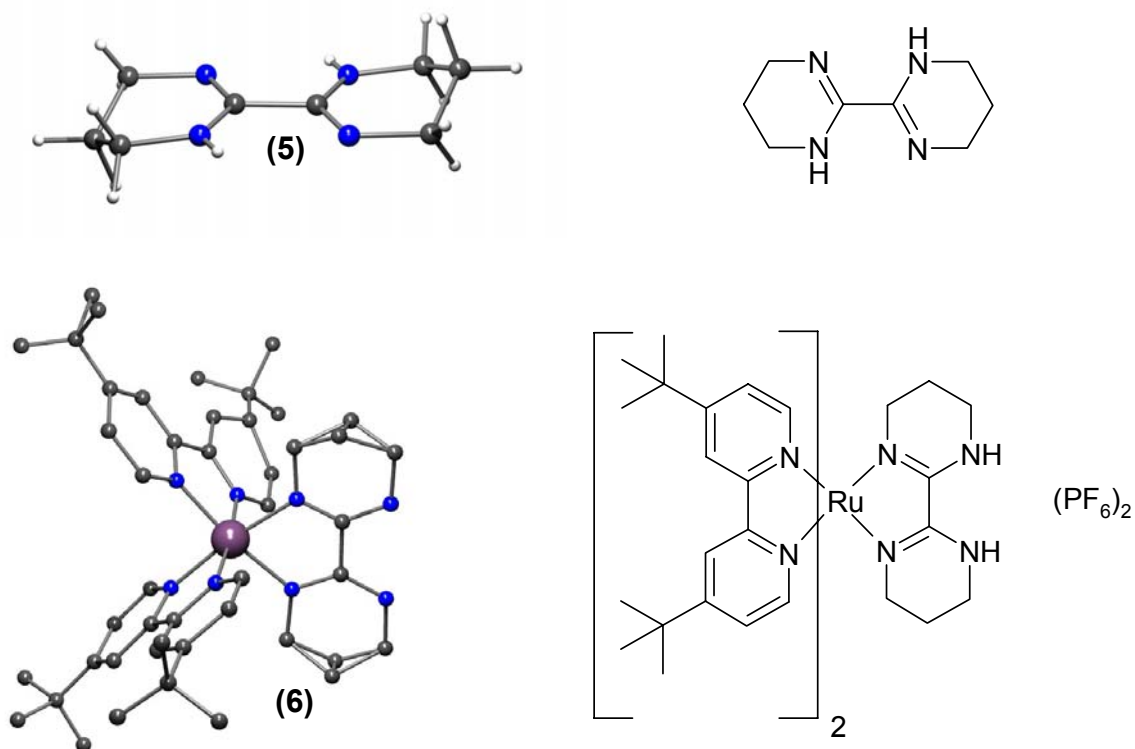
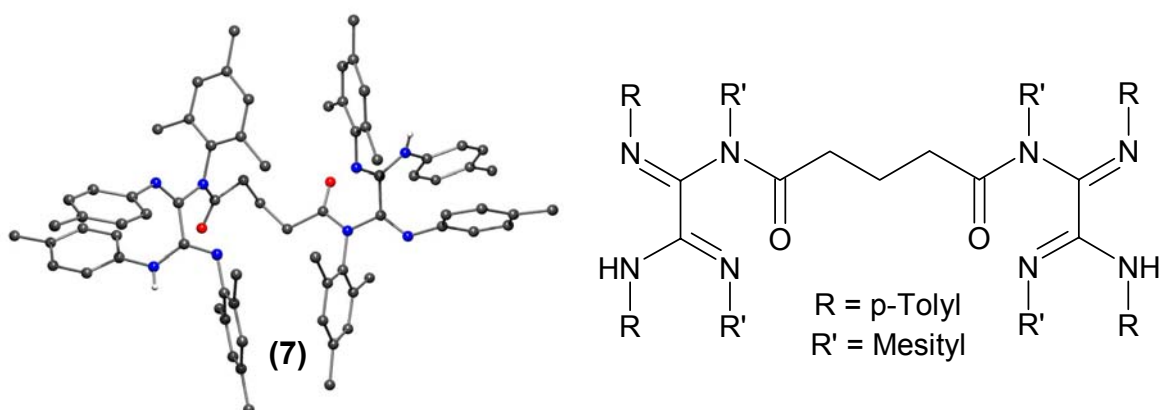


Abb. 7.2 1,1',4,4',5,5',6,6'-Octahydro-2,2'-bipyrimidin **(5)** und korrespondierender Rutheniumkomplex **(6)** (CH₂-Gruppen des Bipyrimidinliganden fehlgeordnet, Protonen und Anionen entfernt)

3) Durch Umsetzung von Bis(mesityl)bis(p-tolyl)oxalamidin und Tetra(p-tolyl)-oxalamidin mit Glutarsäuredichlorid gelang die Synthese der offenkettigen Verbindung **(7)** bzw. des organischen Makrocyclus **(8)**.



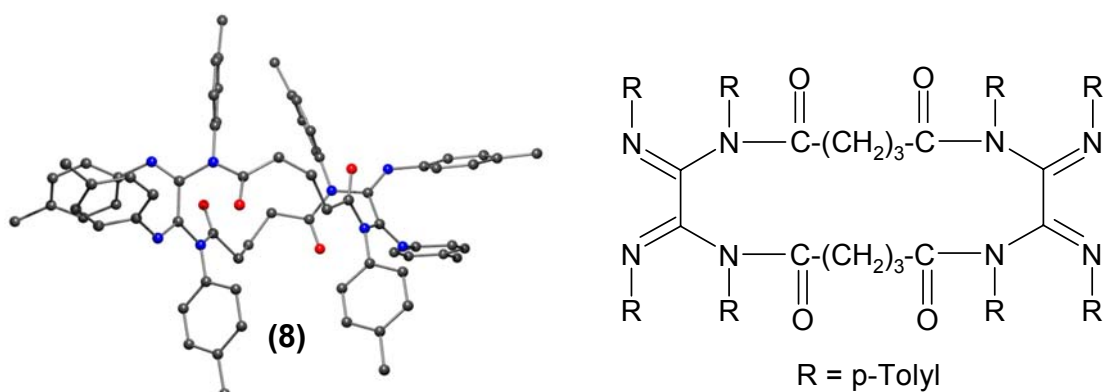


Abb. 7.3 Offenkettiges (7) und makrocyclisches Oxalamidin (8) (Protonen außer -NH entfernt)

4) Verbindung (8) stellt ein makrocyclisches Ligandgerüst mit exo- und endotopen Koordinationsstellen dar, konnte jedoch nicht mit $\text{Ru}(\text{tbbpy})_2\text{Cl}_2$ und $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ zu photoaktiven Ruthenium- bzw. Rheniumkomplexen umgesetzt werden. Der strukturell eng verwandte Rhenium-tetra(p-tolyl)oxalamidinkomplex (9) wurde zu Vergleichszwecken synthetisiert und weist keine Lumineszenz auf.

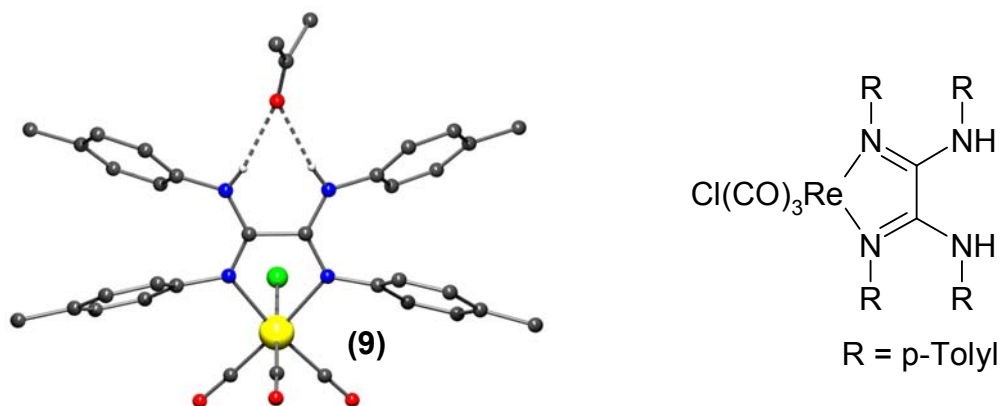


Abb. 7.4 Acetonaddukt des Rheniumoxalamidinkomplexes (9) (Protonen außer -NH entfernt)

Der Aufbau photoaktiver *Funktionseinheiten* erscheint auf diesem Weg daher nicht möglich.

5) Der versuchte Aufbau macrocyclischer Ligandgerüste mit Bibenzimidazol-Untereinheiten lieferte die offenkettige Verbindung (11), deren Cyclisierung bzw. selektive Koordination an Rutheniumkomplexfragmente jedoch nicht gelang,

7. Zusammenfassung

sodass die angestrebten makrocyclischen Komplexverbindungen auf diese Weise nicht synthetisiert werden können.

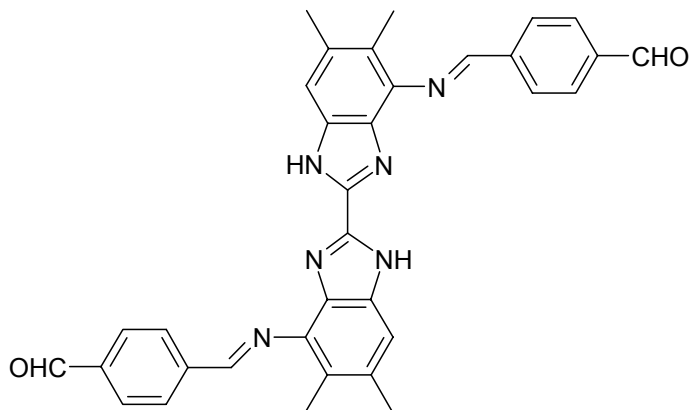
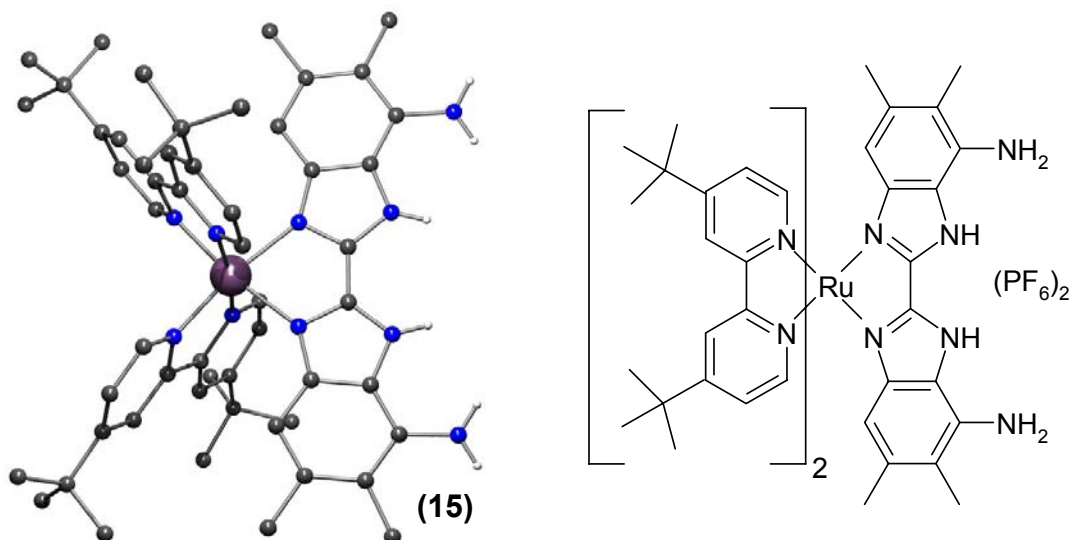


Abb. 7.5 4,4'-Diterephthalimino-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol (**11**)

6) Ausgehend vom Rutheniumdiaminobibenzimidazol (**15**), dessen Festkörperstruktur erstmals einer Röntgenkristallstrukturanalyse zugänglich war, konnte der offenkettige Rutheniumditerephthaliminokomplex (**16**) synthetisiert werden. Dessen Cyclisierung mit einem weiteren Äquivalent des Rutheniumdiaminobibenzimidazols (**15**) führt ebenso wie die in einem Reaktionsschritt stattfindende 2:2-Kondensation des Komplexes (**15**) mit Terephthaldialdehyd zu dem angestrebten Ruthenium-Makrocyclus (**17**).



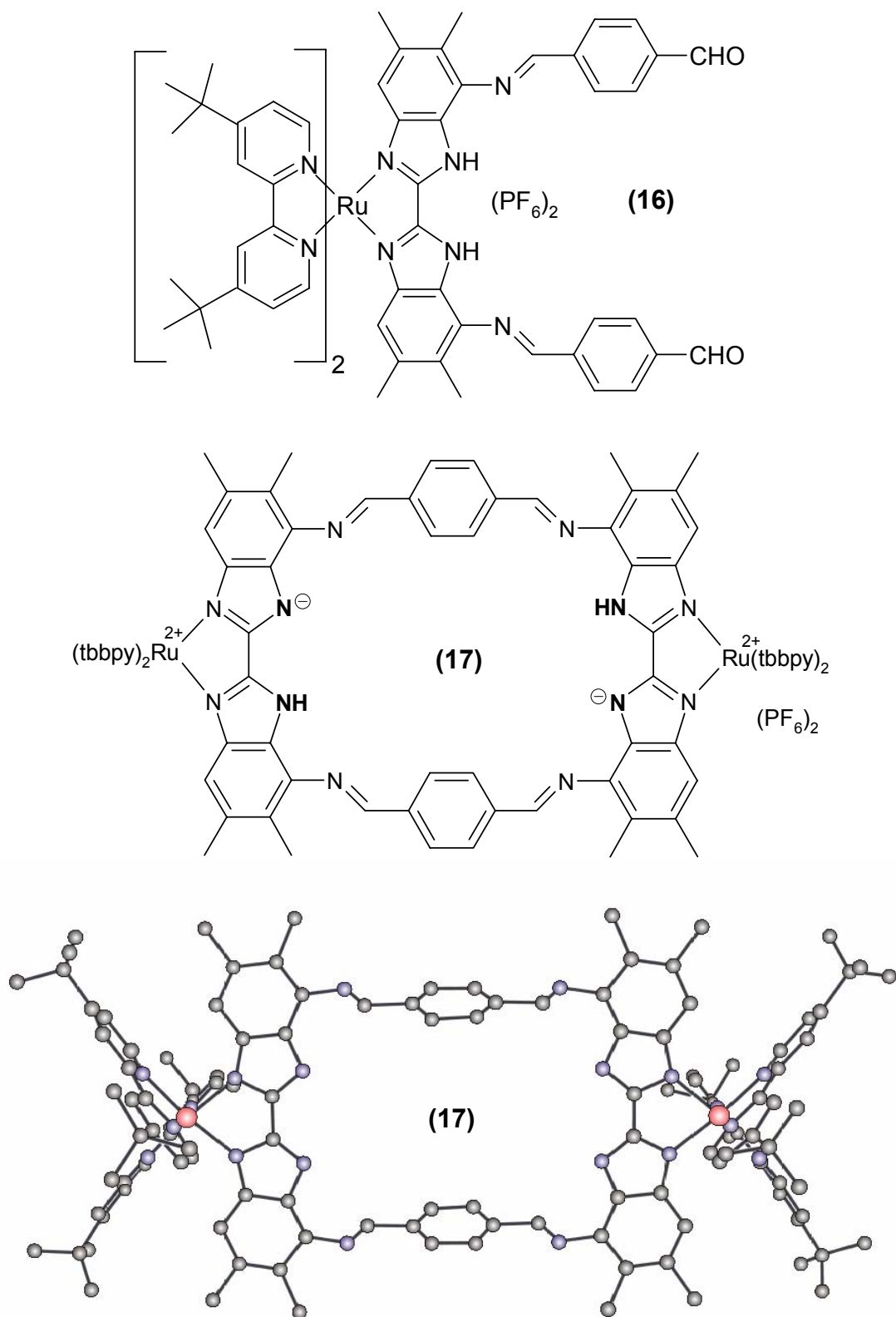


Abb. 7.6 Rutheniumdiaminobenzimidazol (**15**), offenkettiger Rutheniumkomplex (**16**), Ruthenium-Makrocyclus (**17**) (Protonen und Anionen teilweise entfernt)

7. Zusammenfassung

7) Als alternative Synthesebausteine für weitere Metall-Makrocyclen konnten der (p-Cymol)-Rutheniumkomplex **(18)** und das Tetrabrombibenzimidazol **(19)** synthetisiert werden.

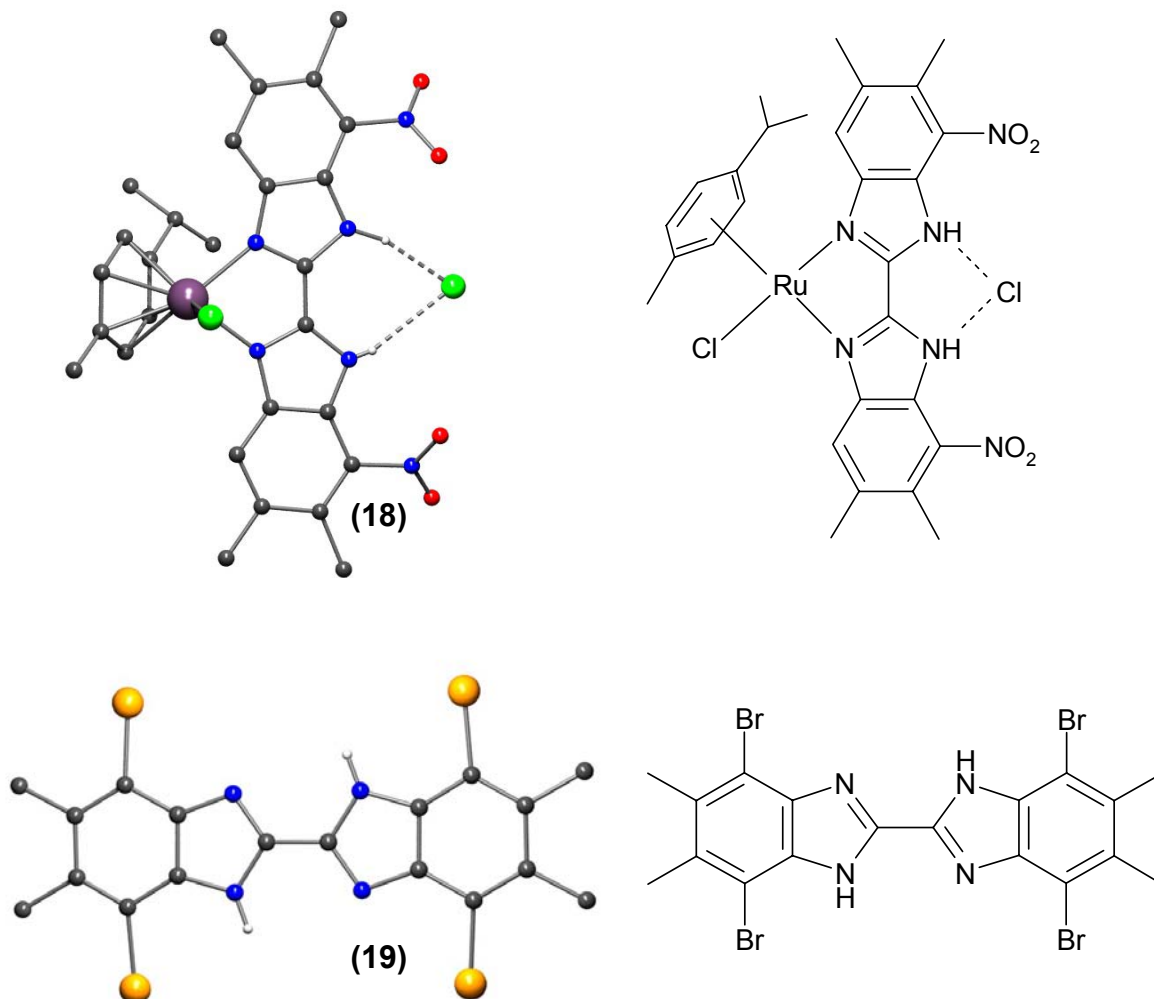


Abb. 7.7 Alternative Synthesebausteine **(18)** und **(19)** (Protonen außer -NH entfernt)

8) Der Ruthenium-Makrocyclus **(17)** konnte strukturell vollständig und eindeutig charakterisiert werden. Die peripheren Rutheniumzentren sind zur wechselseitigen elektronischen Kommunikation über das makrocyclische Ligandgerüst befähigt, wie cyclovoltammetrische Messungen belegen. Verbindung **(17)** ist im zweifach deprotonierten Zustand lumineszent, zeigt aber in der vollständig deprotonierten Form keine Emission.

7. Zusammenfassung

9) Diese Eigenschaft erlaubt es, die endotope Koordination weiterer Metallspezies bzw. Substrate durch Änderung der Absorptions- und Emissionseigenschaften zu verfolgen. Durch Zugabe von Cu^{I} -, Mn^{II} -, Mg^{II} - und Zn^{II} -Verbindungen ist es möglich, die Emission des vollständig deprotonierten Ruthenium-Makrocyclus „anzuschalten“, für $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ wurde eine Steigerung der Emissionsintensität auf das 20-fache des unter der Fehlergrenze des Messgerätes liegenden Ausgangswertes beobachtet.

10) Die endotope Koordination von CO_2 ist ebenfalls möglich, sodass sich hier ein potenzieller Zugang zu dessen lichtaktivierter Umsetzung mit organischen Substraten eröffnet. Aufgrund der Kommunikation zwischen den peripheren Rutheniumzentren und ihrer potenziell vorhandenen Fähigkeit, endotop gebundene Metalle bzw. Substrate elektronisch zu beeinflussen, stellt Verbindung **(17)** eine vielseitig verwendbare *Funktionseinheit* dar.

8. Experimenteller Teil

8.1 Arbeitstechnik

Einige der untersuchten Substanzen sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Deren Präparation und Analyse wurde, soweit erforderlich, mittels Schlenk- und Kanülentechnik unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Die als Lösungsmittel verwendeten Kohlenwasserstoffe sowie Diethylether und Tetrahydrofuran wurden über festem Natriumhydroxid gelagert und anschließend ketylgetrocknet. Halogenierte Kohlenwasserstoffe wurden mit Calciumhydrid getrocknet und destilliert, Alkohole wurden mit Magnesium bzw. Natrium und Phthalsäurediethylester getrocknet.

8.2 Verwendete Reagenzien

Die meisten der verwendeten Ausgangsstoffe wurden über die Handelsfirmen Aldrich, Merck, Fluka, Strem und Acros bezogen und ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt.

N,N'-Bis(2-aminoethyl)oxamid (**1**) und N,N'-Bis(3-aminopropyl)oxamid (**2**),¹⁷⁰ Bis(p-tolyl)imidoylchlorid und die Oxalamidine Bis(mesityl)bis(p-tolyl)oxalamidin H₂BMBTOA und Tetra(p-tolyl)oxalamidin H₂TTOA,^{157,158,196} Bis(4,4'-di-tert.butyl-2,2'-bipyridin)dichlororuthenium(II) (**12**),¹⁶² 5,5',6,6'-Tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol und 4,4'-Dinitro-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol (**13**),¹⁸² sowie 4,4'-Diamino-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol (**10**), Bis(4,4'-di-tert.butyl-2,2'-bipyridin)-7,7'-dinitro-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazolruthenium(II)-hexafluorophosphat (**14**), Bis(4,4'-di-tert.butyl-2,2'-bipyridin)-7,7'-diamino-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazolruthenium(II)-hexafluorophosphat (**15**) und 4,4'-Di-tert.butyl-2,2-bipyridin¹⁶⁹ wurden nach Methoden aus der Literatur synthetisiert.

Die Synthese von Bis(4,4'-di-tert.butyl-2,2'-bipyridin)dichloroosmium(II) erfolgte analog der von *Peek et al.* beschriebenen Synthese des Bis(2,2'-bipyridin)dichloroosmium(II).¹⁹⁷

Das verwendete Kohlendioxid entsprach dem Reinheitsgrad 5.0.

8.3 Analysenmethoden

Die NMR-Spektren wurden an den Geräten AC 200 ($^1\text{H-NMR}$: 200 MHz, $^{13}\text{C-NMR}$: 50,3 MHz) und AC 400 ($^1\text{H-NMR}$: 400 MHz, $^{13}\text{C-NMR}$: 100,6 MHz) der Firma BRUKER im Institut für Anorganische und Analytische Chemie sowie an dem Gerät ^{Unity}Inova 600 ($^1\text{H-NMR}$: 600 MHz, $^{13}\text{C-NMR}$: 150,9 MHz) der Firma VARIAN im Institut für Molekulare Biotechnologie e.V. Jena aufgenommen. Als Standard diente die chemische Verschiebung des jeweiligen deuterierten Lösungsmittels.

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

Zur Aufnahme der IR-Spektren wurde das FT-IR PERKIN-ELMER System 2000 verwendet. Die Proben wurden entweder als Verreibung in Nujol oder als KBr-Pressling vermessen.

Die Röntgenkristallstrukturanalysen wurden unter Verwendung eines Nonius-Kappa CCD-Diffraktometers mit einer Mo- K_α -Quelle mit $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ bei $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Daten wurden mit Lorentz- und Polarisationskorrektur korrigiert¹⁹⁸, eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht. Die Strukturen wurden mittels direkter Methoden gelöst (SHELXS)¹⁹⁹ und die erhaltenen vorläufigen Strukturmodelle im Vollmatrix-LSQ-Verfahren anisotrop gegen F_0^2 verfeinert (Least-Square-Verfahren) (SHELXL-97)²⁰⁰

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

Die Aufnahme der UV-vis-Spektren erfolgte an einem Cary 1 Zweistrahlgerät der Firma VARIAN. Die verwendeten Messküvetten waren vom Typ HELMA QF 110 (Material Quarz, Schichtdicke 10 mm), als Referenz diente das entsprechende Lösungsmittel der Probe.

Emissionsspektren wurden mit dem Gerät LS50B von PERKIN-ELMER, unter Verwendung der Softwareversion 3.0, mit einer Spaltbreite von 15 nm und einer Scangeschwindigkeit von 100 nm/min aufgenommen.

8. Experimenteller Teil

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

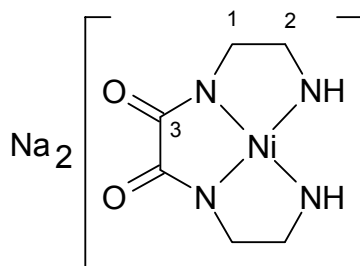
Die elektrochemischen Messungen wurden mit einem computergesteuerten Eigenbauinstrument durchgeführt, welches auf dem DAP-3200a Data Acquisition Board (DATALOG Systems) basiert. Alle Experimente wurden in Dreielektrodenteknik durchgeführt. Als Lösungsmittel diente Acetonitril, dem 0,25 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat zugesetzt wurden. Der zu kompensierende Elektrolytwiderstand wurde anhand von Impedanzmessungen des Grundelektrolyten ermittelt. Zu diesem Zweck wurde das Arbeitspotenzial für die Impedanzmessung so gewählt, dass keine elektrochemischen Prozesse an der zu untersuchenden Verbindung abliefen. Die Grundstromkorrektur wurde durch Subtraktion der Stromkurven des reinen Elektrolyten (mit derselben Konzentration an Leitelektrolyt) durchgeführt. Als Referenzelektrode diente eine Ag/AgCl-Elektrode in Acetonitril mit einer Konzentration von 0,25 M an Tetrabutylammoniumchlorid. Die Kalibrierung der Elektrode erfolgte anhand des Ferrocenstandardpotenzials in Methylenchlorid, für welches ein Wert von 410 mV angenommen wurde.²⁰¹ Als Arbeitselektrode diente eine Platinelektrode von 1,5 mm Durchmesser (Bioanalytical Systems, Inc., West Lafayette, USA).

8.4 Synthesen

8.4.1 Dinatrium[N,N'-bis(2-aminoethyl)oxamidonicolat(II)] (3)

0,5 g N,N'-Bis(2-aminoethyl)oxamid (2,87 mmol) und 0,835 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2,87 mmol) wurden in 100 ml H_2O gelöst. Zu dieser grünen Lösung wurden 0,46 g NaOH (11,7 mmol), gelöst in 20 ml H_2O , langsam zugegeben. Die gelbe Lösung wurde 1,5 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend heiß filtriert und der Rückstand einmal mit heißem H_2O gewaschen. Das Filtrat und die Waschflüssigkeit wurden vereinigt, das Lösungsmittelvolumen am Rotationsverdampfer auf die Hälfte reduziert und die Lösung bei 4 °C aufbewahrt. Die dabei erhaltenen gelben Kristalle wurden abfiltriert, mit Hexan gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 0,448 g (57%)



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz; D_2O): δ [ppm] = 2,86-2,82 (t, $J=5,5$ Hz, 4H, **1**); 2,68-2,62 (t, $J=5,5$ Hz, 4H, **2**)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50,3 MHz; D_2O): δ [ppm] = 166,25 (**3**); 45,02 (**1**); 44,25 (**2**)

IR (KBr-Pressling): ν [cm^{-1}] = 3244 (s, ν_{NH}); 1614 (s, $\nu_{\text{C=O}}$)

MS (ESI positiv MeOH/ H_2O): m/z = 253 (100%; $[\text{M}-\text{Na}+2\text{H}]^+$)

MS (ESI negativ MeOH/ H_2O): m/z = 229 (100%; $[\text{M}-2\text{Na}+\text{H}]^-$)

Die gefundenen Isotopenmuster stimmten mit den berechneten überein.

Kristalldaten:

Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{Na}_2\text{NiO}_4$
Molekulargewicht (ber.)(g/mol)	310,9
a (Å)	7,9202(3)
b (Å)	7,6118(3)
c (Å)	21,0413(8)
α (°)	90,0
β (°)	90,0

8. Experimenteller Teil

γ (°)	90,0
V (Å ³)	1268,52(8)
Messtemperatur (K)	183(2)
Z	4
Dichte (ber.) (g*cm ⁻³)	1,628
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pna2 ₁
Kristallfarbe	gelb
Absorptionskoeffizient (cm ⁻¹)	16,04
min.-max. Transmission	0,7379-0,9841
gemessener Bereich	2,85° < Θ < 27,48°
gemessene Reflexe	2661
unabhängige Reflexe	2661 ($R_{\text{int}}=0,0$)
beob. Reflexe $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$	2415
verf./fixe Parameter	155/1
GOOF	1,097
$R1_{\text{obs}}$	0,0594
$wR2_{\text{obs}}$	0,1321
Vollständigkeit Θ_{max} (%)	99,2
$R1_{\text{all}}$	0,0695
$wR2_{\text{all}}$	0,1364
Restelektronendichte	
(max/min) (eÅ ⁻³)	0,556/-0,846

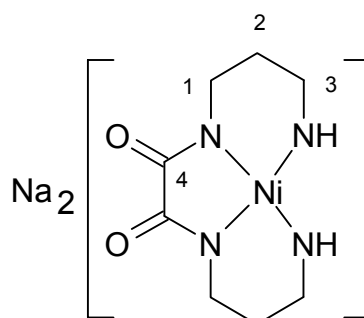
N,N'-Bis(2-aminoethyl)oxamid (**1**):

¹ H-NMR (200 MHz; D ₂ O):	δ [ppm] = 3,36-3,30 (t, J=6,4 Hz, 4H, 1); 2,79-2,72 (t, J=6,4 Hz, 4H, 2)
¹³ C-NMR (50,3 MHz; D ₂ O):	δ [ppm] = 161,08 (3); 41,51 (1); 39,37 (2)
IR (KBr-Pressling):	ν [cm ⁻¹] = 3365 + 3294 (s, ν_{NH_2}); 1651 (s, $\nu_{\text{C=O}}$)
MS (DEI):	m/z = 175 (68%; [M+H] ⁺); 145 (100%; [M-CH ₂ -NH ₂ +H] ⁺)

8.4.2 Dinatrium[N,N'-bis(3-aminopropyl)oxamidonicolat(II)] (4)

Zu einer Lösung von 0,5 g N,N'-Bis(3-aminopropyl)oxamid (2,47 mmol) und 0,72 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2,47 mmol) in 100 ml H_2O wurden 0,396 g NaOH (9,9 mmol) in 50 ml H_2O über 4 h zugetropft. Anschließend wurde 30 min unter Rückfluss erhitzt, heiß filtriert und das Filtrat bei 4 °C aufbewahrt. Der ausgefallene orange Feststoff wurde anschließend abfiltriert, mit Hexan gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 0,167 g oranges Pulver (22%)



Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung konnte kein ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen werden.

^1H -NMR δ [ppm] = 2,65-2,59 (t, $J=5,7$ Hz, 4H, **1**); 2,23-2,18 (200 MHz; D_2O) (t, $J=5,4$ Hz, 4H, **3**); 1,51-1,4 m, 4H, **2**)

IR (Nujol): ν [cm^{-1}] = 3170 (s, ν_{NH}); 1592 (s, $\nu_{\text{C=O}}$)

MS (ESI positiv in MeOH): m/z = 281 (100%; $[\text{M}-\text{Na}+2\text{H}]^+$); 259 (71%; $[\text{M}-\text{Na}+3\text{H}]^+$)

MS (ESI negativ): m/z = 257 ($[\text{M}-2\text{Na}+\text{H}]^-$)

Die gefundenen Isotopenmuster stimmten mit den berechneten überein.

N,N'-Bis(3-aminopropyl)oxamid (**2**):

^1H -NMR δ [ppm] = 3,32-3,25 (t, $J=6,9$ Hz, 4H, **1**); 2,63-2,56 (t, $J=6,9$ Hz, 4H, **3**); 1,72-1,58 (m, $J=6,9$ Hz, 4H, **2**) (200 MHz; D_2O)

^{13}C -NMR: δ [ppm] = 160,77 (**4**); 37,74 (**1**); 36,98 (**3**); 30,83 (**2**) (50,3 MHz; D_2O)

IR (KBr-Pressling): ν [cm^{-1}] = 3337 + 3297 (s, ν_{NH_2}); 1650 (s, $\nu_{\text{C=O}}$)

MS (DEI): m/z = 203 (83%; $[\text{M}+\text{H}]^+$); 159 (100%; $[\text{M}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2+\text{H}]^+$)

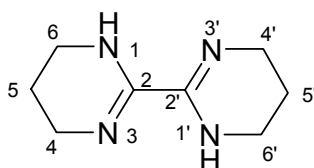
8. Experimenteller Teil

8.4.3 1,1',4,4',5,5',6,6'-Octahydro-2,2'-bipyrimidin (5)

Unter inerten Bedingungen wurde eine Lösung von 1,4 g Bis(p-tolyl)oxalylchlorid (4,6 mmol) in 15 ml Toluol innerhalb von 4 h bei 0 °C zu einer Lösung von 15,5 ml 1,3-Diaminopropan (184 mmol) und 6,5 ml Et₃N (46,2 mmol) in 15 ml Toluol getropft. Anschließend wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt und der entstandene weiße Niederschlag abfiltriert. Die weiteren Arbeiten erforderten keine inerten Bedingungen. Das Filtrat wurde mit einem Überschuss an Heptan versetzt und bei -18 °C gelagert. Dabei bildete sich ein 2-Phasensystem, dessen ölige Phase vom Boden des Schlenkgefäßes mit einer Saugpipette aufgenommen wurde. Diese Phase wurde in 100 ml H₂O gelöst und mit 50 ml CHCl₃ extrahiert. Nach erfolgter Trocknung über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer vollständig entfernt und das weiße, pulverförmige Produkt im Hahnleistenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,556 g (73%)

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Überschichten einer Toluol-Lösung mit Heptan und anschließender Aufbewahrung bei -18°C erhalten werden.



¹H-NMR: δ [ppm] = 6,4-5,6 (s, 2H, **1,1'**); 3,35-3,30 (t, J=5,7 Hz, 8H, **4,4'+6,6'**); 1,77-1,65 (m, J=5,7 Hz, 4H, **5,5'**)

¹³C-NMR: δ [ppm] = 149,31 (**2,2'**); 41,27 (**4,4'+6,6'**); 20,41 (**5,5'**)
(50,3 MHz; CDCl₃)

IR (KBr-Pressling): ν [cm⁻¹] = 3242 (s, ν_{NH}); 1611 (s, ν_{C=N})

MS (DCI mit H₂O): m/z = 167 ([M+H]⁺)

Elementaranalyse: C₈H₁₄N₄: ber. C: 57,80%; H: 8,49%; N: 33,71%
gef. C: 57,65%; H: 8,22%; N: 33,68%

Kristalldaten:

Summenformel C₈H₁₄N₄

Molekulargewicht (ber.)(g/mol) 166,23

a (Å) 10,1608(6)

b (Å) 9,3455(9)

8. Experimenteller Teil

c (Å)	8,9745(8)
α (°)	90,0
β (°)	92,067(6)
γ (°)	90,0
V (Å ³)	851,6(1)
Messtemperatur (K)	183(2)
Z	4
Dichte (ber.) (g*cm ⁻³)	1,296
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Kristallfarbe	farblos
Absorptionskoeffizient (cm ⁻¹)	0,84
min.-max. Transmission	0,990-0,9916
gemessener Bereich	5,17° < Θ < 25,33°
gemessene Reflexe	2485
unabhängige Reflexe	1498 (R _{int} =0,0404)
beob. Reflexe $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$	1210
verf./fixe Parameter	165/0
GOOF	1,148
R _{1obs}	0,0828
wR _{2obs}	0,2366
Vollständigkeit Θ_{\max} (%)	95,8
R _{1all}	0,0978
wR _{2all}	0,2480
Restelektronendichte	
(max/min) (eÅ ⁻³)	0,409/-0,251

8.4.4 Bis(4,4'-di-tert.butyl-2,2'-bipyridin)-1,1',4,4',5,5',6,6'-octahydro-2,2'-bipyrimidinruthenium(II)-hexafluorophosphat (6)

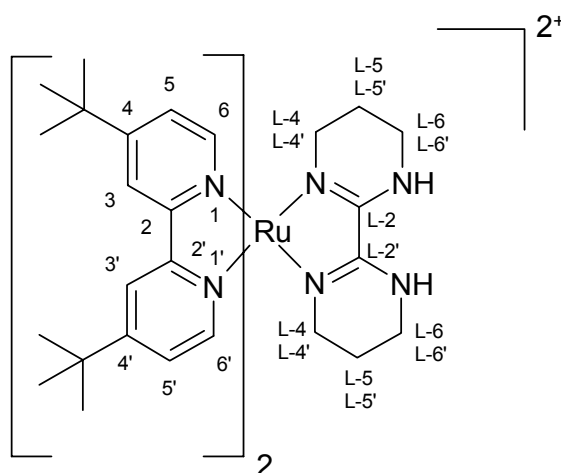
0,35 g Bis(4,4'-di-tert.butyl-2,2'-bipyridin)-dichlororuthenium(II) (0,49 mmol) und 0,082 g 1,1',4,4',5,5',6,6'-Octahydro-2,2'-bipyrimidin (0,49 mmol) wurden in einem Gemisch aus 40 ml Ethanol und 10 ml H₂O für 8,5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Einengen der weinroten Lösung auf die Hälfte des Ausgangsvolumens am

8. Experimenteller Teil

Rotationsverdampfer, wurde das Produkt mit einem großen Überschuss einer wässrigen NH_4PF_6 -Lösung gefällt. Nach Abfiltration, Waschen mit Et_2O und Trocknung an der Luft lieferte die Umkristallisation aus Aceton: H_2O (50:50) das Produkt als rotes Pulver.

Ausbeute: 0,24 g (44%)

Der Röntgenkristallstrukturanalyse zugängliche Einkristalle konnten aus Aceton: H_2O (50:50) durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels gewonnen werden.



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] = 8,43-8,42 (d, $J=1,8$ Hz, 2H, **3**); 8,33-8,32 (m, 4H, **3'+6**); 7,70-7,68 (d/d, $J_1=5,8$ Hz, $J_2=1,8$ Hz, 2H, **5**); 7,41-7,40 (d, $J=5,8$ Hz, 2H, **6'**); 7,22-7,20 (d/d, $J_1=5,8$ Hz, $J_2=1,8$ Hz, 2H, **5'**); 6,42 (s, 2H, **NH**); 3,39 (m, 2H) + 3,21 (m, 2H) + 2,97-2,93 (m, 2H) + 2,32- 2,28 (m, 2H) + 1,79 (m, 2H) (**L-4, L-4', L-5, L-5', L-6, L-6'**); 1,50 (m, 20H, **4-tert.butyl+((L-4, L-4', L-5, L-5', L-6, L-6'))**); 1,33 (s, 18H, **4'-tert.butyl**)

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] = 207,54 (**L-2+L-2'**); 161,91 (**2**); 158,69 (**4**); 158,26 (**2'**); 154,57 (**4'**); 52,65 (**6**); 151,65 (**6'**); 125,51 (**5**); 124,89 (**5'**); 121,63 (**3+3'**); 47,13 (**L-4+L-4'**); 39,06 (**L-6+L-6'**); 36,10 (**tert.butyl quart.**); 30,92 (**tert.butyl CH₃**); 21,17 (**L-5+L-5'**)

IR (KBr-Pressling): ν [cm^{-1}] = 3445 (s, ν_{NH}); 1606 (s, $\nu_{\text{C=N}}$); 838 (s, ν_{CH} (pyridin))

MS (FAB): m/z = 803 (100%; $[\text{M}-2\text{PF}_6]^+$); 949 (18%; $\text{M}-\text{PF}_6]^+$)

Elementaranalyse: $\text{C}_{44}\text{H}_{62}\text{N}_8\text{RuP}_2\text{F}_{12}$:

ber. C: 47,41%; H: 5,31%; N: 10,53%

gef. C: 47,12%; H: 5,31%; N: 10,70%

UV-vis (in EtOH) [nm] : 515 (MLCT)

8. Experimenteller Teil

Emission (in EtOH) [nm]:	705
Kristalldaten:	
Summenformel	$C_{48,5}H_{62}N_8F_{12}P_2RuO$
Molekulargewicht (ber.)(g/mol)	1164,07
a (Å)	13,147(14)
b (Å)	21,0074(8)
c (Å)	22,0856(8)
α (°)	116,244(1)
β (°)	96,795(2)
γ (°)	91,913(3)
V (Å ³)	5407,3(3)
Messtemperatur (K)	183(2)
Z	4
Dichte (ber.) (g*cm ⁻³)	1,43
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Kristallfarbe	rot-braun
Absorptionskoeffizient (cm ⁻¹)	4,34
min.-max. Transmission	0,9579-0,9829
gemessener Bereich	1,04°< Θ <27,49°
gemessene Reflexe	51956
unabhängige Reflexe	24068 ($R_{int}=0,116$)
beob. Reflexe $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$	11672
verf./fixe Parameter	1194/0
GOOF	1,211
$R1_{obs}$	0,1334
$wR2_{obs}$	0,3496
Vollständigkeit Θ_{max} (%)	96,9
$R1_{all}$	0,2196
$wR2_{all}$	0,3972
Restelektronendichte	
(max/min) (eÅ ⁻³)	5,156/-1,477

8.4.5 Glutaryldi(bis(mesityl)bis(p-tolyl)oxalamidin) (7)

Die Synthese erfolgte unter inerten Bedingungen.

0,529 g Bis(mesityl)bis(p-tolyl)oxalamidin (1,05 mmol), gelöst in 20 ml Toluol, wurden über 5 h zu einer Lösung von 0,15 ml Glutarsäuredichlorid (1,17 mmol) und 1,0 ml Et₃N (7,11 mmol) in 20 ml Toluol getropft, anschließend wurde 12 h bei RT gerührt.

Die weitere Aufarbeitung erfolgte unter Atmosphärenbedingungen.

Der entstandene weiße Niederschlag wurde abfiltriert und verworfen, das Filtrat am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Kristallisation aus Aceton/Heptan lieferte das Produkt in farblosen Einkristallen, die der Röntgenkristallstrukturanalyse zugänglich waren.

Ausbeute: 0,193 g (33%)

NMR: Durch die in Lösung vorliegende große Anzahl von Konformationsisomeren ist eine Zuordnung der im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum beobachteten Vielzahl der Signale nicht möglich.

IR (KBr-Pressling): ν [cm⁻¹] = 3285 (s, ν_{NH} (mesityl)); 3245 (s, ν_{NH} (tolyl)); 3021 (m, ν_{CH} (aryl)); 1883 (w, OS γ_{CH} (aryl)); 1691 (s, $\nu_{\text{C=O}}$); 1640 (s, $\nu_{\text{C=N}}$); 1606 (s) + 1505 (s) ($\nu_{\text{C=C}}$ (aryl)); 1517 (s, δ_{NH}); 891 (m) + 853 (s) (γ_{CH} (mesityl: tetrasubst. Aromat)); 809 (m, γ_{CH} tolyl: 1,4-disubst. Aromat))

MS (APCI in Toluol): m/z = 1101 ([M+H]⁺)

Elementaranalyse: C₇₃H₈₀N₈O₂:
ber. C: 79,60%; H: 7,32%; N: 10,17%
gef. C: 80,50%; H: 7,50%; N: 10,53%

Kristalldaten:

Summenformel	C ₈₅ H ₁₀₄ N ₈ O ₆
Molekulargewicht (ber.)(g/mol)	1333,76
a (Å)	34,8946(8)
b (Å)	13,7634(5)
c (Å)	16,3785(5)
α (°)	90,0
β (°)	95,589(2)

8. Experimenteller Teil

γ (°)	90,0
V (Å ³)	7828,7(4)
Messtemperatur (K)	183(2)
Z	4
Dichte (ber.) (g*cm ⁻³)	1,132
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Kristallfarbe	farblos
Absorptionskoeffizient (cm ⁻¹)	0,71
min.-max. Transmission	0,9929-0,9936
gemessener Bereich	2,50°< Θ <27,49°
gemessene Reflexe	15326
unabhängige Reflexe	8707 ($R_{\text{int}}=0,0345$)
beob. Reflexe $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$	5690
verf./fixe Parameter	444/0
GOOF	1,014
$R1_{\text{obs}}$	0,082
$wR2_{\text{obs}}$	0,2213
Vollständigkeit Θ_{max} (%)	97
$R1_{\text{all}}$	0,1226
$wR2_{\text{all}}$	0,2557
Restelektronendichte	
(max/min) (eÅ ⁻³)	0,569/-0,426

8.4.6 *cyclo*(Bis(glutaryl)bis(tetra(p-tolyl)oxalamidin)) (8)

Die Synthese erfolgte unter inerten Bedingungen.

Zu einer Lösung von 0,36 ml Glutarsäuredichlorid (2,81 mmol) und 1,0 ml Et₃N (7,1 mmol) in 30 ml Toluol wurde über einen Zeitraum von 2 h eine Lösung von 0,63 g Tetra(p-tolyl)oxalamidin (1,41 mmol) in 30 ml Toluol zugetropft. Der Reaktionsansatz wurde für 45 min gerührt, bevor weitere 0,63 g Tetra(p-tolyl)oxalamidin (1,41 mmol) in 30 ml Toluol innerhalb von 2 h zugetropft wurden. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde für 12 h bei RT gerührt und der

8. Experimenteller Teil

entstandene Niederschlag anschließend mittels einer G4-Fritte abfiltriert und verworfen.

Die weitere Aufarbeitung des Filtrates fand unter Atmosphärenbedingungen statt. Das vollständige Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer lieferte einen gelben Feststoff, der einer säulenchromatographischen Reinigung (Säulenmaterial Silicagel, Eluent Toluol:Aceton (10:1)) unterzogen wurde. Das Einengen der ersten von drei erhaltenen Fraktionen bis zur Trockne und anschließende Umkristallisation aus Aceton lieferte das Produkt als weißes Pulver.

Ausbeute: 0,32 g (10%)

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Kristallisation aus Aceton/Heptan erhalten werden.

NMR: Durch die in Lösung vorliegende große Anzahl von Konformationsisomeren ist eine Zuordnung der im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum beobachteten Vielzahl der Signale nicht möglich.

IR (KBr-Pressling): ν [cm^{-1}] = 3029 (s, ν_{CH} (tolyl)); 1891 (w, OS ν_{CH} (tolyl)); 1697 (s, $\nu_{\text{C=O}}$); 1633 (s, $\nu_{\text{C=N}}$); 1606 (m) + 1510 (s) ($\nu_{\text{C=C}}$ (tolyl)); 816 (s, γ_{CH} (tolyl: 1,4-disubst. Aromat))

MS (APCI in Toluol): m/z = 1085 ($[\text{M}+\text{H}]^+$)

Elementaranalyse:

$\text{C}_{70}\text{H}_{68}\text{N}_8\text{O}_4$:

ber. C: 77,46%; H: 6,31%; N: 10,32%

gef. C: 77,43%; H: 6,35%; N: 10,18%

Kristalldaten:

Summenformel	$\text{C}_{70}\text{H}_{68}\text{N}_8\text{O}_4$
Molekulargewicht (ber.)(g/mol)	1085,32
a (Å)	15,0680(9)
b (Å)	16,9500(15)
c (Å)	27,6490(15)
α (°)	90,0
β (°)	111,904(4)
γ (°)	90,0
V (Å ³)	6551,8(8)

8. Experimenteller Teil

Messtemperatur (K)	183(2)
Z	4
Dichte (ber.) (g*cm ⁻³)	1,1
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Kristallfarbe	farblos
Absorptionskoeffizient (cm ⁻¹)	0,69
min.-max. Transmission	0,9945-0,9959
gemessener Bereich	2,52°<Θ<19,26°
gemessene Reflexe	9341
unabhängige Reflexe	5358 (R _{int} =0,0703)
beob. Reflexe F ₀ ² > 2σ (F ₀ ²)	3401
verf./fixe Parameter	739/0
GOOF	1,121
R _{1obs}	0,1015
wR _{2obs}	0,2615
Vollständigkeit Θ _{max} (%)	98
R _{1all}	0,1603
wR _{2all}	0,3214
Restelektronendichte (max/min) (eÅ ⁻³)	1,054/-0,321

8.4.7 (Tetra(p-tolyl)oxalamidin)tricarbonylrhenium(I)-chlorid (9)

Die Synthese erfolgte unter inerten Bedingungen.

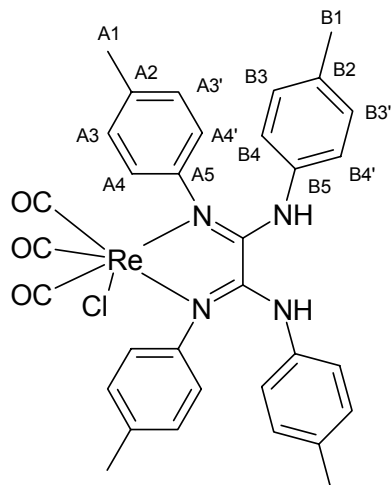
Zu einer Lösung von 0,181g Rhenium(I)pentacarbonylchlorid (0,5 mmol) in 20 ml Toluol wurden 0,224 g Tetra(p-tolyl)oxalamidin (0,5 mmol) als Feststoff zugegeben. Die resultierende orange Lösung wurde für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Dabei wurde anfänglich eine starke Gasentwicklung beobachtet, die gegen Ende der Reaktionsdauer zum Erliegen kam. Die Aufbewahrung der so erhaltenen klaren, roten Lösung bei -18 °C lieferte einen gelb-orangen Niederschlag, der über eine G4-Fritte abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 0,218 g (58%)

8. Experimenteller Teil

Der Röntgenkristallstrukturanalyse zugängliche Einkristalle konnten aus einer Aceton-Lösung durch Aufbewahrung bei 4 °C gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; DMSO- d_6): δ [ppm] = 9,68 (s, 2H, **NH**); 6,94-6,92 (d, $J=8,3$ Hz, 4H) + 6,90-6,87 (d, $J=8,3$ Hz, 4H) (**A3,A3'** + **A4,A4'**); 6,81-6,79 (d, $J=8,1$ Hz, 4H) + 6,65-6,63 (d, $J=8,1$ Hz, 4H) (**B3,B3'** + **B4,B4'**); 2,14 (s, 6H) + 2,10 (s, 6H) (**A1** + **B1**)



$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] = 197,97 + 190,40 (**CO**); 156,62 (**C=N**); 145,78 (**A5**); 134,72 + 134,57 (**A2+B2**); 133,29 (**B5**); 128,65 + 128,32 + 122,71 + 122,26 (**A3,A3',A4,A4'** + **B3,B3',B4,B4'**); 20,39 (**A1+B1**)

IR (KBr-Pressling): ν [cm^{-1}] = 3373 (s, ν_{NH}); 3029 (w, ν_{CH} (tolyl)); 2016 (s, $\nu_{\text{C=O}}$); 1905 (s, $\nu_{\text{C=O}}$); 1874 (s, $\nu_{\text{C=O}}$); 1589 (s, $\nu_{\text{C=N}}$); 1512 (s, $\nu_{\text{C=C}}$ (tolyl)); 814 (s, γ_{CH} (tolyl: 1,4-disubst. Aromat))

MS (ESI in MeOH): m/z = 1469 (100%; $[\text{2M-Cl}]^+$); 749 (95%; $[\text{M-Cl+MeOH}]^+$)

Die gefundenen Isotopenmuster stimmten mit den berechneten überein.

Elementaranalyse: $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_4\text{ReCl}$:
(mit einem Molekül Aceton ber. C: 53,36%; H: 4,48%; N: 6,91%
im Kristallgitter): gef. C: 53,44%; H: 4,56%; N: 6,94%

UV-vis (in THF) [nm] : 410

Kristalldaten:

Summenformel $\text{C}_{34,5}\text{H}_{33}\text{ClN}_4\text{O}_{3,5}\text{Re}$

Molekulargewicht (ber.)(g/mol) 781,3

a (Å) 6,4493(6)

b (Å) 11,674(2)

c (Å) 12,774(1)

8. Experimenteller Teil

α (°)	106,99(1)
β (°)	92,13(1)
γ (°)	101,49(1)
V (Å ³)	896,6(2)
Messtemperatur (K)	183(2)
Z	1
Dichte (ber.) (g*cm ⁻³)	1,447
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P1
Kristallfarbe	orange
Absorptionskoeffizient (cm ⁻¹)	35,01
min.-max. Transmission	0,3399-1,0
gemessener Bereich	2,87°< Θ <27,5°
gemessene Reflexe	4298
unabhängige Reflexe	4298 (R _{int} =0,0)
beob. Reflexe $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$	4298
verf./fixe Parameter	395/3
GOOF	1,059
R _{1obs}	0,0248
wR _{2obs}	0,0639
Vollständigkeit Θ_{\max} (%)	99,3
R _{1all}	0,0248
wR _{2all}	0,0639
Restelektronendichte	
(max/min) (eÅ ⁻³)	1,426/-0,856

8.4.8 4,4'-Diterephthalimino-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol (11)

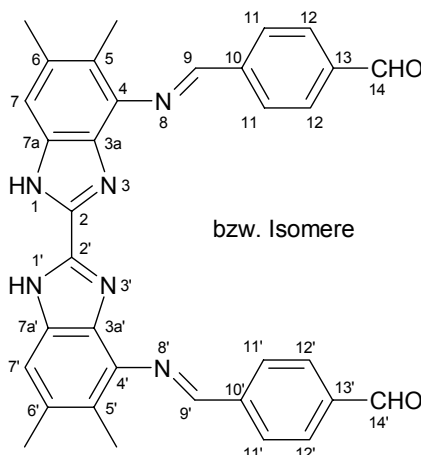
Die Synthese erforderte keine inerten Bedingungen.

1,495 g 4,4'-Diamino-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol (4,67 mmol) wurden in 100 ml DMF suspendiert, mit 4 Tropfen Eisessig versetzt und unter Rühren zum Sieden erhitzt. Zu dieser Lösung wurden 2,511 g (18,7 mmol) Terephthaldialdehyd, gelöst in 30 ml 2-Methoxyethanol, gegeben und die

8. Experimenteller Teil

Reaktionsmischung für 70 min am Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Suspension wurde über eine G4-Fritte filtriert, der erhaltene orange Feststoff mehrfach mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,822 g (71%)



Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung konnte kein ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen werden.

^1H -NMR (200 MHz; DMF- d_7): δ [ppm] = 13,34 (s, 2H, **NH**); 10,19 (s, 2H, **CHO**); 9,88 (s, 2H, **9 + 9'**); 8,27 (d, $J=7,5$ Hz, 4H, **12 + 12'**); 8,14 (d, $J=7,5$ Hz, 4H, **11 + 11'**); 7,36 (s, 2H, **7 + 7'**); 2,55 (s, 6H, **5-CH₃ + 5'-CH₃**); 2,46 (s, 6H, **6-CH₃ + 6'-CH₃**)

IR (KBr-Pressling): ν [cm^{-1}] = 3221 (s, ν_{NH}); 1698 (s, $\nu_{\text{C=O}}$); 1610 (s, $\nu_{\text{C=N}}$)

MS (DCI in H_2O): m/z = 553 ($[\text{M}+\text{H}]^+$)

Elementaranalyse: $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_2$:

ber. C: 73,90%; H: 5,11%; N: 15,71%

gef. C: 70,13%; H: 5,37%; N: 15,21%

8.4.9 Bis(4,4'-di-tert.butyl-2,2'-bipyridin)-7,7'-diterephthalimino-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazolruthenium(II)-hexafluorophosphat (16)

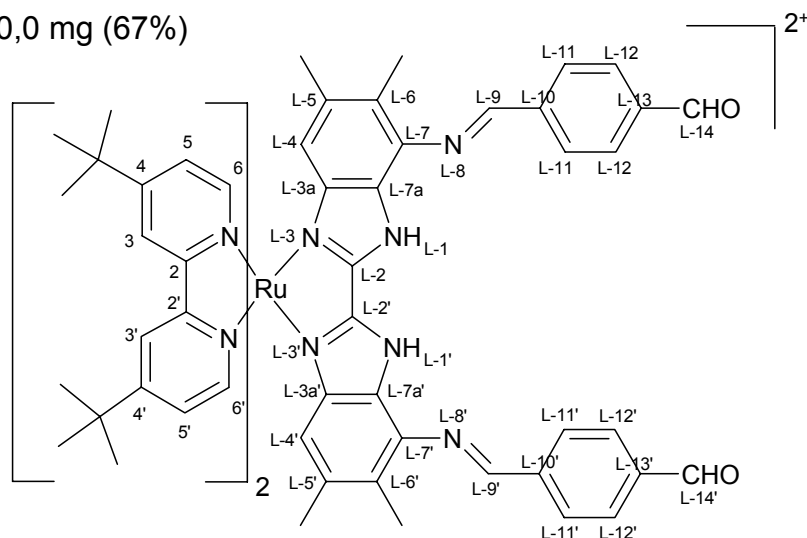
Die Synthese erforderte inerte Bedingungen.

550 mg Terephthaldialdehyd (4,1 mmol) wurden mit einer Spatelspitze BaO in 20 ml DMF gelöst. Anschließend wurde bei 120 °C eine Lösung von 100 mg Bis(4,4'-di-tert.butyl-2,2'-bipyridin)-7,7'-diamino-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazolruthenium(II)-hexafluorophosphat ($8,01 \cdot 10^{-2}$ mmol) in 20 ml DMF über einen Zeitraum von 2 h zugetropft und eine weitere Stunde bei 120 °C gerührt.

8. Experimenteller Teil

Nach Filtration und der vollständigen Entfernung des Lösungsmittels durch eine Kälte-destillation erfolgte die weitere Aufarbeitung unter Atmosphärenbedingungen. Das Rohprodukt wurde in 60 ml Et₂O für 40 min im Ultraschallbad suspendiert, anschließend filtriert und getrocknet. Der so erhaltene Rückstand wurde in einem weiteren Reinigungsschritt in 10 ml THF gelöst und zu 30 ml heftig gerührtem Et₂O gegeben. Das dabei ausfallende Produkt wurde filtriert und getrocknet.

Ausbeute: 80,0 mg (67%)



¹H-NMR: δ [ppm] = 10,02 (s, 2H, **L-14 + L-14'**); 8,95 (s, 2H, **L-9 + L-9'**); 8,28 (s, 2H, **3**); 8,20 (s, 2H, **3'**); 8,07-8,05 (m, 4H, **L-12 + L-12'**); 7,88-7,87 (m, 8H, **L-11 + L-11' + 6 + 6'**); 7,47-7,46 (d, J=6,2 Hz, 2H, **5**); 7,28-7,27 (d, J=6,2 Hz, 2H, **5'**); 5,23 (s, 2H, **L-4 + L-4'**); 2,27 (s, 6H, **L-6-CH₃ + L-6'-CH₃**); 2,05 (s, 6H, **L-5-CH₃ + L-5'-CH₃**); 1,50 (s, 18H, **4-tert.butyl**); 1,35 (s, 18H, **4'-tert.butyl**)

¹³C-NMR: δ [ppm] = 192,01 (**L-14 + L-14'**); 152,40 + 151,96 (**6,6'**); (100,6 MHz; CD₂Cl₂) 130,18 (**L-11 + L-11'**); 129,28 (**L-12 + L-12'**); 124,98 (**5'**); 124,22 (**5**); 120,19 (**3**); 120,18 (**3'**); 112,34 (**L-4 + L-4'**); 35,79 + 35,58 (**4-tert.butyl quart. + 4'-tert.butyl quart.**); 30,67 + 30,48 (**4-tert.butyl CH₃ + 4'-tert.butyl CH₃**); 21,35 (**L-5-CH₃ + L-5'-CH₃**); 14,26 (**L-6-CH₃ + L-6'-CH₃**); 159,57 + 157,66 (**C quart.**)

MS (ESI in THF): m/z = 1189 ([M-2PF₆]⁺)

Das gefundene Isotopenmuster stimmte mit dem berechneten überein.

UV-vis (in THF) [nm] : 520 (MLCT)

Emission (in THF) [nm]: 700 (293K)

8.4.10 Synthese des Ruthenium-Makrocyclus [Ru-H₂MC-Ru] (17)

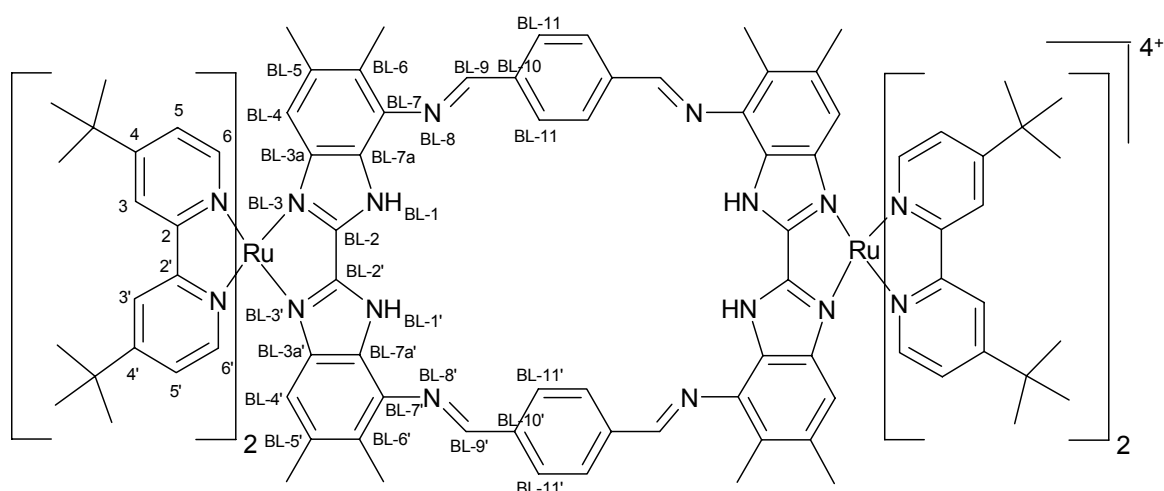
Die Synthese erfordert keine inerten Bedingungen, allerdings wurde zur Verminderung des Wassergehaltes in der Reaktionsmischung ketyliertes THF verwendet.

In einer typischen Synthese wurden 100 mg Bis(4,4'-di-tert.butyl-2,2'-bipyridin)-7,7'-diamino-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazolruthenium(II)-hexafluorophosphat ($8,01 \cdot 10^{-2}$ mmol) und 11,3 mg Terephthaldialdehyd ($8,42 \cdot 10^{-2}$ mmol) in 50 ml ketyliertem THF gelöst und mit einem Tropfen in THF verdünntem Eisessig versetzt. Diese dunkelrote Lösung wurde in einem geschlossenen Einhalskolben für 12 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer vollständig entfernt und das so erhaltene Rohprodukt einer säulenchromatographischen Aufarbeitung (Säulenmaterial Al₂O₃, Eluent Acetonitril:Toluol 1:2) unterzogen. Als zweckmäßiges Säulenmaterial erwies sich hierbei Al₂O₃, alternativ kann aber auch Silicagel verwendet werden. Weiterhin wurde darauf geachtet, eine Säulenlänge von 15 cm nicht zu überschreiten.

Der überschüssige Terephthaldialdehyd, erkennbar an seiner gelben Farbe, eluierte als erste Fraktion und wurde verworfen. Eine Separation in weitere Banden war nicht zu erkennen, sodass kein Produktband identifiziert werden konnte. Um dennoch das Produkt zu isolieren, wurden im Folgenden solange kleine Fraktionen genommen, bis an der deutlichen Aufhellung des Eluats zu erkennen war, dass die Trennung beendet war. Eine Überprüfung der Reinheit der einzelnen Fraktionen mittels Dünnschicht-Chromatographie war nicht möglich, da dabei ebenfalls keine Separation in einzelne Banden beobachtet werden konnte. Daher wurden die erhaltenen Fraktionen in 3 Aliquote geteilt, die unabhängig voneinander am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt, im Hahnleistenvakuum getrocknet und in CD₂Cl₂ NMR-spektroskopisch vermessen wurden. Mindestens eine dieser Fraktionen enthielt das Produkt in sauberer Form. Ausbeute: ca. 10 mg (ca. 5%)

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch langsames Verdampfen einer THF/Acetonitril/Toluol-Lösung erhalten.

8. Experimenteller Teil



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] = 8,83 (s, 4H, **BL-9 + BL-9'**); 8,27 (d, $J=1,8$ Hz, 4H, **3**); 8,20 (d, $J=1,8$ Hz, 4H, **3'**); 8,03 (s, 8H, **BL-11 + BL-11'**); 7,92-7,90 (d, $J=6,2$ Hz, 8H, **6+6'**); 7,46-7,44 (d/d, $J_1=6,2$ Hz, $J_2=1,8$ Hz, 4H, **5'**); 7,29-7,27 (d/d, $J_1=6,2$ Hz, $J_2=1,8$ Hz, 4H, **5**); 5,20 (s, 4H, **BL-4 + BL-4'**); 2,21 (s, 12H, **BL-6-CH₃ + BL-6'-CH₃**); 1,97 (s, 12H, **BL-5-CH₃ + BL-5'-CH₃**); 1,50 (s, 36H, **4-tert.butyl**); 1,38 (s, 36H, **4'-tert.butyl**);

$^{13}\text{C-NMR}$: δ [ppm] = 164,0 (**BL-9 + BL-9'**); 161,79 (**2**); 160,88 (**2'**); 160,04 (**4**); 158,08 (**4'**); 152,92 (**6**); 152,42 (**6'**); 150,93 (**BL-2 + BL-2'**); 143,35 (**BL-7a + BL-7a'**); 139,65 (**BL-7 + BL-7'**); 139,46 (**BL-10 + BL-10'**); 133,22 + 123,62 (**BL-5, BL-5', BL-6, BL-6'**); 132,17 (**BL-3a + BL-3a'**); 129,77 (**BL-11 + BL-11'**); 125,35 (**5**); 124,86 (**5'**); 120,52 (**3**); 120,36 (**3'**); 111,95 (**BL-4 + BL-4'**); 35,76 (**4-tert.butyl quart.**); 35,56 (**4'-tert.butyl quart.**); 30,68 (**4-tert.butyl CH₃**); 30,49 (**4'-tert.butyl CH₃**); 21,24 (**BL-5-CH₃ + BL-5'-CH₃**); 14,06 (**BL-6-CH₃ + BL-6'-CH₃**)

IR (KBr-Pressling): ν [cm^{-1}] = 3460 (s, ν_{NH}); 1614 (s, $\nu_{\text{C=N}}$); 839 (s, ν_{CH} (pyridin))

MS (ESI in THF): m/z = 1055 (100%; $[\text{M}-2\text{H}-4\text{PF}_6]^{2+}$)

Das gefundene Isotopenmuster stimmte mit dem berechneten überein.

UV-vis (in THF) [nm] : 520 (MLCT)

8. Experimenteller Teil

Emission (in THF) [nm]:	725 (293 K)
τ (in ACN) [ns]:	37 (293 K)
ε [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]:	42800 (520 nm)
$\varepsilon_{\text{deprotoniert}}$ [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]:	38300 (550 nm)
Kristalldaten:	
a (Å)	15,3214(5)
b (Å)	16,2199(6)
c (Å)	19,2048(8)
α (°)	74,2618(15)
β (°)	88,8348(17)
γ (°)	67,7014(15)
V (Å ³)	4231,9(3)
Messtemperatur (K)	183(2)
Kristallfarbe	rot
gemessener Bereich	1,00° < Θ < 27,48°
gemessene Reflexe	49781
unabhängige Reflexe	18974 ($R_{\text{int}}=0,137$)

8.4.11 (η^6 -p-Cymol)chloro-7,7'-dinitro-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazolruthenium(II)-chlorid (18)

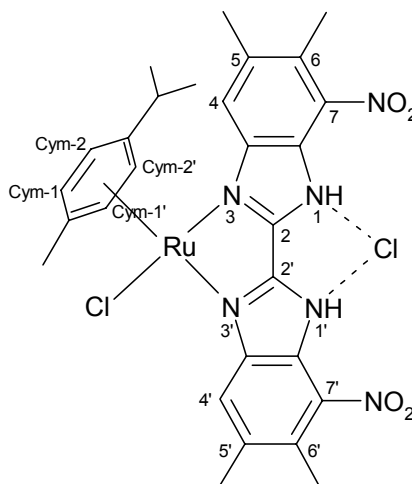
Die Synthese erforderte teilweise inerte Bedingungen.

1,5 g Di- μ -chlorobis-[(p-cymol)-chlororuthenium(II)] (2,45 mmol) und 1,86 g 4,4'-Dinitro-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol (4,9 mmol) wurden in 130 ml ketyliertem Toluol suspendiert und unter inerten Bedingungen 8 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Suspension über eine G4-Fritte filtriert und - nunmehr unter Atmosphärenbedingungen - der Rückstand zur Entfernung des überschüssigen Liganden mit CH_2Cl_2 extrahiert. Anschließendes Waschen mit einem Gemisch aus Toluol und Methanol (2:1) diente der Abtrennung des nicht umgesetzten Ruthenium-Ausgangskomplexes. Das so erhaltene Produkt wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,755 g (52%)

8. Experimenteller Teil

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer CH_2Cl_2 -Lösung gewonnen werden.



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] = 7,82 (s, 2H, **4,4'**); 6,11 (d, $J=6,0$ Hz, 2H) + 5,91 (d, (200 MHz; CD_2Cl_2) $J=6,0$ Hz, 2H) (**Cym-1, Cym-1', Cym-2, Cym-2'**); 2,7 (s, 6H) + 2,6 (s, 6H) (**5-CH₃, 5'-CH₃, 6-CH₃, 6'-CH₃**); 2,37 (m, 4H, **i-propyl-H + p-cymol-CH₃**); 0,96 (d, $J=6,9$ Hz, 6H, **i-propyl-CH₃**)

IR (KBr-Pressling): ν [cm^{-1}] = 3438(s, ν_{NH}); 1634 (s, $\nu_{\text{C=N}}$) 1534 ($\nu_{\text{C=C}}$ (p-cymol)); 889 (s, ν_{CH} (p-cymol))

MS (FAB): m/z = 651 ($[\text{M}-\text{Cl}]^+$), 615 ($[\text{M}-\text{Cl}-\text{HCl}]^+$)

Die gefundenen Isotopenmuster stimmten mit den berechneten überein.

Elementaranalyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Ru}$:
ber. C: 49,0%; H: 4,4%; N: 12,2%
gef. C: 47,8%; H: 4,54%; N: 11,55%

Kristalldaten:

Summenformel $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{O}_5\text{Ru}$

Molekulargewicht (ber.)(g/mol) 704,57

a (Å) 18,7889(8)

b (Å) 7,7487(4)

c (Å) 21,6978(9)

α (°) 90,0

β (°) 109,652(2)

γ (°) 90,0

V (Å³) 2975,0(2)

Messtemperatur (K) 183(2)

8. Experimenteller Teil

Z	4
Dichte (ber.) (g*cm ⁻³)	1,573
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
Kristallfarbe	rotbraun
Absorptionskoeffizient (cm ⁻¹)	7,55
min.-max. Transmission	0,9632-0,9777
gemessener Bereich	1,76°<Θ<27,15°
gemessene Reflexe	10244
unabhängige Reflexe	6400 (R _{int} =0,0575)
beob. Reflexe F ₀ ² > 2σ (F ₀ ²)	4083
verf./fixe Parameter	355/0
GOOF	1,064
R _{1obs}	0,0808
wR _{2obs}	0,1739
Vollständigkeit Θ _{max} (%)	97,2
R _{1all}	0,1389
wR _{2all}	0,2
Restelektronendichte	
(max/min) (eÅ ⁻³)	0,987/-0,777

8.4.12 4,4',7,7'-Tetrabrom-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol (19)

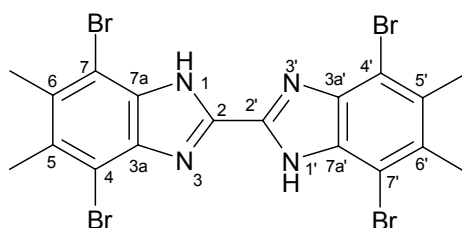
Die Synthese erforderte keine inerten Bedingungen.

0,3 g 5,5',6,6'-Tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol (1,03 mmol) wurden in 250 ml Eisessig suspendiert. Anschließend wurden bei 0 °C 5 ml Brom (98,2 mmol) zugegeben und 24 h im offenen Kolben bei RT gerührt. Das Rohprodukt wurde abfiltriert und mit H₂O so lange gewaschen, bis das Filtrat eine klare gelbe Farbe annahm. Eine anschließende Umkristallisation aus THF/Hexan lieferte das Produkt als gelbes Pulver.

Ausbeute: 0,333 g (53%)

Der Röntgenkristallstrukturanalyse zugängliche Einkristalle wurden durch langsames Eindampfen einer THF-Lösung erhalten.

8. Experimenteller Teil



$^1\text{H-NMR}$: δ [ppm] = 2,61 (s, 12H, **5-CH₃**, **5'-CH₃**, **6-CH₃**, **6'-CH₃**)

(200 MHz; THF- d_8)

Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung konnte kein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum aufgenommen werden.

IR (KBr-Pressling): ν [cm^{-1}] = 3145 (s, ν_{NH}); 1619 (s, $\nu_{\text{C=N}}$); 835 (s, ν_{aryl})

MS (DCI mit H_2O): m/z = 607 ($[\text{M}+\text{H}]^+$)

Das Isotopenmuster stimmte mit dem berechneten überein.

Kristalldaten:

Summenformel $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{N}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Molekulargewicht (ber.)(g/mol) 642,0

a (Å) 14,1085(7)

b (Å) 4,5070(4)

c (Å) 17,1663(9)

α (°) 90,0

β (°) 109,727(3)

γ (°) 90,0

V (Å³) 1027,49(12)

Messtemperatur (K) 183(2)

Z 2

Dichte (ber.) ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 2,075

Kristallsystem monoklin

Raumgruppe $P2_1/n$

Kristallfarbe gelb

Absorptionskoeffizient (cm^{-1}) 78,56

min.-max. Transmission 0,7440-0,7985

gemessener Bereich $3,07^\circ < \Theta < 27,47^\circ$

gemessene Reflexe 3762

unabhängige Reflexe 2331 ($R_{\text{int}}=0,0399$)

8. Experimenteller Teil

beob. Reflexe $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$	1618
verf./fixe Parameter	139/0
GOOF	1,031
$R1_{\text{obs}}$	0,0482
$wR2_{\text{obs}}$	0,1045
Vollständigkeit Θ_{max} (%)	99,1
$R1_{\text{all}}$	0,0830
$wR2_{\text{all}}$	0,1207
Restelektronendichte	
(max/min) ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$)	0,489/-0,882

8.4.13 Kristallisation von Bis(4,4'-di-tert.butyl-2,2'-bipyridin)-7,7'-diamino-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazolruthenium(II)-hexafluorophosphat (**15**)

Bei dem Versuch, den Ruthenium-Makrocyclus (**17**) durch langsames Verdampfen einer 1,2-Dichlorethan-Lösung zu kristallisieren, wurde dieser zersetzt und stattdessen Bis(4,4'-di-tert.butyl-2,2'-bipyridin)-7,7'-diamino-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazolruthenium(II)-hexafluorophosphat (**15**) einkristallin erhalten.

Kristalldaten:

Summenformel	$\text{C}_{63}\text{H}_{70}\text{N}_{10}\text{F}_5\text{O}_2\text{ClPRu}$
Molekulargewicht (ber.)(g/mol)	1261,78
a (Å)	12,3975(4)
b (Å)	13,9677(5)
c (Å)	18,6982(7)
α (°)	97,983(2)
β (°)	102,530(2)
γ (°)	94,594(2)
V (Å ³)	3109,70(19)
Messtemperatur (K)	183(2)
Z	2
Dichte (ber.) ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1,348
Kristallsystem	triklin

8. Experimenteller Teil

Raumgruppe	P-1
Kristallfarbe	rot-braun
Absorptionskoeffizient (cm ⁻¹)	3,87
min.-max. Transmission	0,9885-0,9923
gemessener Bereich	3,92° < Θ < 27,50°
gemessene Reflexe	20047
unabhängige Reflexe	13559 ($R_{\text{int}}=0,0564$)
beob. Reflexe $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$	10096
verf./fixe Parameter	732/0
GOOF	1,096
$R1_{\text{obs}}$	0,1754
$wR2_{\text{obs}}$	0,4379
Vollständigkeit Θ_{max} (%)	95,0
$R1_{\text{all}}$	0,2120
$wR2_{\text{all}}$	0,4624
Restelektronendichte (max/min) (eÅ ⁻³)	4,483/-1,441

8.5 Präparative Umsetzungen mit Kohlendioxid

8.5.1 Umsetzung von 1,1',4,4',5,5',6,6'-Octahydro-2,2'-bipyrimidin (**5**)

Die Synthese erfolgte unter inerten Bedingungen.

0,166 g 1,1',4,4',5,5',6,6'-Octahydro-2,2'-bipyrimidin (**5**) (1,0 mmol) wurden in einem Schlenkgefäß in 40 ml THF gelöst und mit 0,7 ml einer 3 M CH₃MgI-Lösung in Et₂O (2,1 mmol) versetzt. Nach Abkühlen dieser Lösung auf -10 °C wurde die Argonatmosphäre im Schlenkgefäß gegen CO₂ ausgetauscht und der gesamte Ansatz für 2 h bei RT geschüttelt. Der entstandene weiße Niederschlag wurde auf einer G4-Fritte gesammelt und im Hahnleistenvakuum vorsichtig getrocknet.

Das IR-Spektrum des Produkts wies gegenüber 1,1',4,4',5,5',6,6'-Octahydro-2,2'-bipyrimidin (**5**) eine zusätzliche schwache Carbamat-Bande bei 1652 cm⁻¹ auf.

8.5.2 Umsetzung von Bis(4,4'-di-tert.butyl-2,2'-bipyridin)-1,1',4,4',5,5',6,6'-octahydro-2,2'-bipyrimidinruthenium(II)-hexafluorophosphat (6)

Die Synthese erforderte inerte Bedingungen.

0,08 g Bis(4,4'-di-tert.butyl-2,2'-bipyridin)-1,1',4,4',5,5',6,6'-octahydro-2,2'-bipyrimidinruthenium(II)-hexafluorophosphat **[Ru-H₂bpym] (6)** ($7,32 \cdot 10^{-5}$ mol) wurden in 3 ml THF gelöst und mit 0,16 ml einer 1 M CH₃MgBr-Lösung in THF ($1,6 \cdot 10^{-4}$ mol) versetzt. Anschließend wurde die Lösung auf -10 °C abgekühlt, die Argonatmosphäre gegen CO₂ ausgetauscht und der Ansatz für 15 min unter CO₂ gerührt. Die Aufbewahrung bei +4 °C lieferte das Produkt als rotes Pulver, das auf einer G4-Fritte gesammelt und im Hahnleistenvakuum vorsichtig getrocknet wurde.

Das IR-Spektrum des Produkts wies eine zusätzliche Carbamat-Bande bei 1658 cm⁻¹ auf, ein als farblose Kristalle anfallendes Nebenprodukt konnte durch Röntgenkristallstrukturanalyse als MgBr₂·4THF identifiziert werden.

Die spektroskopischen Umsetzungen erfolgten analog durch Einleiten des CO₂-Stroms in die zur Messung benutzte Küvette, die Ergebnisse sind in Tab. 8.1 zusammengestellt.

Verbindung	Absorption λ_{\max} (nm)	Emission λ_{em} (nm)
[Ru-H ₂ bpym]	515	705 (schwach)
[Ru-bpym~Mg ^{II}]	600	-
[Ru-bpym~Mg ^{II}] + CO ₂	520	-

Tab. 8.1 Spektroskopische Daten der Umsetzung mit CH₃MgBr und CO₂

8.6 Spektroskopische Untersuchungen des Ruthenium-Makrocyclus (17)

Unter inerten Bedingungen und Verwendung frisch ketylierter Lösungsmittel wurden 64,2 mg ($3,84 \cdot 10^{-4}$ mol) Lithiumhexamethyldisilazid in 10 ml THF gelöst. Von dieser Lösung wurden 5 ml abgenommen, zu einer Lösung von 11,2 mg ($4,16 \cdot 10^{-6}$ mol) des Ruthenium-Makrocyclus **[Ru-H₂MC-Ru] (17)** in ca. 50 ml THF

8. Experimenteller Teil

gegeben und auf ca. 100 ml aufgestockt. Die Konzentration der so hergestellten Lösung des deprotonierten Ruthenium-Makrocyclus **[Ru-MC-Ru]** wurde durch Absorptionsmessungen zu $c = 4,42 \cdot 10^{-5}$ M bestimmt, das Verhältnis zwischen **[Ru-MC-Ru]** und Lithiumhexamethyldisilazid betrug 1:46. Alle Messungen und Umsetzungen wurden mit dieser Stammlösung bzw. daraus hergestellten Lösungen durchgeführt.

Für die Umsetzungen mit Zweitmetallen wurde 1 ml der Stammlösung mit 3 ml der jeweiligen gesättigten Metallhalogenid-Lösung versetzt und anschließend in einer mit Argon gespülten Quarzküvette mit Teflon-Verschluss unter inerten Bedingungen vermessen.

Die Umsetzung mit ZnEt_2 erfolgte analog durch Zugabe von 0,2 ml einer 1,1 M ZnEt_2 -Lösung in Toluol ($2,2 \cdot 10^{-4}$ mol ZnEt_2) zu einer - bereits in der Küvette befindlichen - $2,21 \cdot 10^{-8}$ mol **[Ru-MC-Ru]** enthaltenden THF-Lösung.

Die ZnCl_2 -Titration wurde durch die in $2\mu\text{l}$ -Schritten erfolgte Zugabe einer 0,215 M ZnCl_2 -Lösung in THF zu 3 ml einer $1,1686 \cdot 10^{-5}$ M **[Ru-MC-Ru]**-Lösung durchgeführt. Eine Probe der verwendeten ZnCl_2 -Charge wurde in der Glovebox als Verreibung mit über Natrium getrocknetem Nujol präpariert und zwischen CaF_2 -Platten IR-spektroskopisch vermessen. Dabei konnte keine Wasser-Bande festgestellt werden.

Die Protonierungsexperimente erfolgten durch Zugabe von Eisessig zu der beschriebenen Stammlösung.

Umsetzungen mit Kohlendioxid wurden mit der Stammlösung bzw. mit der nach obiger Methode hergestellten **[Ru-MC-Ru~Mg^{II}]**-Lösung durchgeführt. Dazu wurde in die entsprechende Lösung für etwa 2 min Kohlendioxid eingeleitet, wobei der Gasstrom eine gleichmäßige, schwache Blasenbildung hervorrief und überschüssiges Gas durch eine Kanüle abgeleitet wurde.

In Tab. 8.2 sind die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen zusammengefasst.

8. Experimenteller Teil

Verbindung	Absorption λ_{\max} (nm)	Emission λ_{em} (nm)
[Ru-H ₂ MC-Ru]	520	725 (schwach)
[Ru-MC-Ru]	550	750 (vernachlässigbar)
[Ru-MC-Ru~Ni ^{II}]	600	750 (vernachlässigbar)
[Ru-MC-Ru~Pt ^{II}]	535	750 (vernachlässigbar)
[Ru-MC-Ru~Co ^{II}]	nicht interpretierbar	750 (vernachlässigbar)
[Ru-MC-Ru~Pd ^{II}]	nicht interpretierbar	750 (vernachlässigbar)
[Ru-MC-Ru~Cu ^I]	515	688 (schwach)
[Ru-MC-Ru~Mn ^{II}]	515	683 (schwach)
[Ru-MC-Ru~Zn ^{II}]	525	712 (stark)
[Ru-MC-Ru~ZnEt ₂]	520	720 (schwach)
[Ru-MC-Ru] + CO ₂	520	715 (schwach)
[Ru-MC-Ru~Mg ^{II}]	480	690 (schwach)
[Ru-MC-Ru~Mg ^{II}] + CO ₂	480	690 (stärker)

Tab. 8.2 Zusammenfassung der spektroskopischen Untersuchungen

8.7 Synthese des monometallischen Makrocyclus

Die Synthese erforderte inerte Bedingungen.

100 mg Bis(4,4'-di-tert.butyl-2,2'-bipyridin)-7,7'-diamino-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazolruthenium(II)-hexafluorophosphat (**15**) ($8,01 \cdot 10^{-2}$ mmol) und 43,4 mg 4,4'-Diterephthalimino-5,5',6,6'-tetramethyl-2,2'-bibenzimidazol (**11**) ($7,86 \cdot 10^{-2}$ mmol) wurden in 20 ml getrocknetem DMF für 3 h am Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel durch eine Kälteedestillation vollständig entfernt und das Rohprodukt einer säulenchromatographischen Reinigung (Säulenmaterial SiO₂, Eluent ACN:Toluol 1:2) unterzogen. Eine erste, gelbe Fraktion wurde verworfen und die Ruthenium-haltige, rot gefärbte Fraktion erneut der chromatographischen Trennung unterzogen.

Ausbeute: 10 mg (Produktgemisch)

MS (ESI in THF): 1055,5 (Molpeak [M-2H-4PF₆]²⁺ [Ru-H₂MC-Ru] (**17**))

1473,0 ([M-2PF₆]⁺ 1:1-Produkt; [M-4PF₆]²⁺ 2:2-Produkt)

Literaturverzeichnis

- 1 J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, New York, **1995**
- 2 F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, B.G. Teubner, Stuttgart, **1992**
- 3 J.W. Steed, J.L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, **2000**
- 4 C.J. Pedersen, *Aldrichimica Acta* **1971**, 4, 1
- 5 C.J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7017
- 6 J.S. Bradshaw, J.Y.K. Hui, *J.Heterocycl. Chem* **1974**, 11, 649; C.McDaniel, J.S. Bradshaw, R.M. Izatt, *Heterocycles* **1990**, 30, 665
- 7 G.W. Gokel, D.M. Dishong, R.A. Schultz, V.J. Gatto, *Synthesis* **1982**, 997
- 8 D.St.C.Black, A.J. Hartshorn, *Coord.Chem.Rev.* **1972**, 9, 219
- 9 F. Vögtle, E.Weber, *Angew. Chem.* **1997**, 91, 813
- 10 E. Weber, F. Vögtle, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2415
- 11 J.-M. Lehn, *Acc.Chem.Res.* **1978**, 11, 49
- 12 J.-M. Lehn, *Pure Appl.Chem.* **1978**, 50, 871
- 13 W. Saenger, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 343
- 14 S. Kamitori, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J.Am.Chem.Soc.* **1987**, 109, 2409
- 15 C.D. Gutsche, *Calixarenes, Monographs in Supramolecular Chemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge **1989**
- 16 W. Schlenk Jr., *Chem. in uns. Zeit* **1969**, 3, 120
- 17 H. M. Powell, *J. Chem. Soc.* **1948**, 61
- 18 M. Shiga, M. Takagi, K. Ueno, *Chem.Lett.* **1980**, 1021
- 19 S. Shinkai, T. Ogawa, Y. Kusano, O. Manabe, *Chem.Lett.* **1980**, 283
- 20 J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vögtle, J.M. Lehn, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Pergamon, Oxford **1996**
- 21 D.S. Lawrence, T.Jiang, M. Levett, *Chem.Rev.* **1995**, 95, 2229
- 22 S. Leininger, B. Olenyuk, P.J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 853
- 23 G.F. Swiegers, T.J. Malefetse, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3483
- 24 L.F. Lindoy, I.M. Atkinson, *Self-Assembly in Supramolecular Systems*, Royal Society of Chemistry, Cambridge **2000**
- 25 B.J. Holliday, C.A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2076

- 26 R. Hoss, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 389
- 27 R. Vilar, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1498
- 28 K.J.C. van Bommel, A. Friggeri, S. Shinkai, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1010
- 29 J.-M. Lehn, *Science* **2002**, *295*, 2400
- 30 C .J. Jones, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 289
- 31 M. Fujita, S. Nagao, M. Iida, K. Ogata, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1574
- 32 M. Fujita, F. Ibukuro, H. Hagihara, K. Ogura, *Nature* **1994**, *367*, 720
- 33 M. Fujita, M. Aoyagi, F. Ibukuro, K. Ogura, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 611
- 34 R. Schneider, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, A. D. Cian, J. Fischer, *Chem. Commun.* **1998**, 1625
- 35 M. Fujita, O. Sasaki, T. Mitsuhashi, T. Fujita, J. Yazaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Chem. Commun.* **1996**, 1535
- 36 R.-D. Schnebeck, L. Randaccio, E. Zangrando, B. Lippert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 128
- 37 R.-D. Schnebeck, E. Freisinger, F. Glahé, B. Lippert, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1381
- 38 M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 417
- 39 R. V. Slone, K. D. Benkstein, S. Bélanger, J. T. Hupp, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 221
- 40 S. M. AlQasi, K. J. Galat, M. Chai, D. G. Ray III, P. L. Rinaldi, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12149
- 41 K. D. Benkstein, J. T. Hupp, C. L. Stern, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5404
- 42 K. D. Benkstein, J. T. Hupp, C. L. Stern, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3013
- 43 S. M. Woessner, J. B. Helms, Y. Shen, B. P. Sullivan, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5406
- 44 M. Fujita, N. Fujita, K. Ogura, K. Yamaguchi, *Nature* **1999**, *400*, 52
- 45 S. Hiraoka, Y. Kubota, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2000**, 1509
- 46 M. Hong, Y. Zhao, W. Su, R. Cao, M. Fujita, Z. Zhou, A. S. C. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4819

- 47 M. Hong, Y. Zhao, W. Su, R. Cao, M. Fujita, Z. Zhou, A. S. C. Chan, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2586
- 48 K. Umemoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7150
- 49 D. L. Caulder, K. N. Raymond, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1185
- 50 D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 975
- 51 A. W. Maverick, M. L. Ivie, J. H. Waggenspack, F. R. Fronczek, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2403
- 52 M. A. Houghton, A. Bilyk, M. M. Harding, P. Turner, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2725
- 53 B. J. McNelis, L.C. Nathan, C. J. Clark, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1831
- 54 M. Albrecht, M. Schneider, H. Röttele, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 512
- 55 E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 977
- 56 P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, K. Rissanen, *Chem. Commun.* **1997**, 1323
- 57 R. W. Saalfrank, V. Seitz, D. L. Caulder, K. N. Raymond, M. Teichert, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1313
- 58 E. Lindner, R. Veigel, K. Ortner, C. Nachtigal, M. Steimann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 959
- 59 T. N. Parac, M. Scherer, K.N. Raymond, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1288
- 60 R. W. Saalfrank, R. Burak, S. Reihs, N. Löw, F. Hampel, H.-D. Stachel, J. Lentmaier, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1085
- 61 E. Breuning, M. Ruben, J.-M. Lehn, F. Renz, Y. Garcia, V. Ksenofontov, P. Gütllich, E. Wegelius, K. Rissanen, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2563
- 62 A. Bader, E. Lindner, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *108*, 27
- 63 J. R. Farrell, A. H. Eisenberg, C. A. Mirkin, I. A. Guzei, L. M. Liable-Sands, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, C. L. Stern, *Organometallics* **1999**, *18*, 4856
- 64 J. R. Farrell, C. A. Mirkin, I. A. Guzei, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 484
- 65 B. J. Holliday, J. R. Farrell, C. A. Mirkin, K.-C. Lam, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6316

- 66 F. M. Dixon, A. H. Eisenberg, J. R. Farrell, C. A. Mirkin, L. M. Liable-Sands,
A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3432
- 67 A. H. Eisenberg, F. M. Dixon, C. A. Mirkin, C. L. Stern, C. D. Incarvito, A. L.
Rheingold, *Organometallics* **2001**, *20*, 2052
- 68 J. R. Farrell, C. A. Mirkin, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem.*
Soc. **1998**, *120*, 11834
- 69 D. J. Cram, *Nature* **1992**, *356*, 29
- 70 J. A. Bryant, M. T. Blanda, M. Vincenti, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**,
112, 2167
- 71 J. C. Sherman, C. B. Knobler, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*,
2194
- 72 D. J. Cram, M. E. Tanner, C. B. Knobler, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8901
- 73 D. J. Cram, M. E. Tanner, R. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1991**, *30*,
1024
- 74 F. Hof, S. L. Craig, C. Nuckolls, J. Rebek Jr., *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1556
- 75 A. E. Rowan, J. A. A. W. Elemans, R. J. M. Nolte, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*,
995
- 76 J. Rebek Jr., *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 278
- 77 C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, B. A. Helfrich, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3340
- 78 T. Martin, U. Obst, J. Rebek Jr., *Science* **1998**, *281*, 1842
- 79 J. Scheerder, J. P. M. van Duynhoven, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt,
Angew. Chem. **1996**, *108*, 1172
- 80 O. Mogck, V. Böhmer, W. Vogt, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 8489
- 81 J. J. González, R. Ferdani, E. Albertini, J. M. Blasco, A. Arduini, A. Pochini,
P. Prados, J. de Mendoza, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 73
- 82 K. Murayama, K. Akoi, *Chem. Commun.* **1998**, 607
- 83 A. Shivanyuk, K. Rissanen, E. Kolehmainen, *Chem. Commun.* **2000**, 1107
- 84 K. N. Rose, L. J. Barbour, G. W. Orr, J. L. Atwood, *Chem. Commun.* **1998**,
407
- 85 T. Heinz, D. M. Rudkevich, J. Rebek Jr., *Nature* **1998**, *394*, 764
- 86 O. D. Fox, N. K. Dalley, R. G. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7111

- 87 O. D. Fox, N. K. Dalley, R. G. Harrison, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5860
- 88 O. D. Fox, N. K. Dalley, R. G. Harrison, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 620
- 89 O. D. Fox, J. F. Y. Leung, J. M. Hunter, N. K. Dalley, R. G. Harrison, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 783
- 90 G. W. Orr, L. J. Barbour, J. L. Atwood, *Science* **1999**, *285*, 1049
- 91 J. Kang, J. Rebek Jr., *Nature* **1997**, *385*, 50
- 92 H. Ito, T. Kusakawa, M. Fujita, *Chem. Lett.* **2000**, 598
- 93 T. Heinz, D. M. Rudkevich, J. Rebek Jr., *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1206
- 94 T. Kusakawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1397
- 95 S. K. Korner, F. C. Tucci, D. M. Rudkevich, T. Heinz, J. Rebek Jr., *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 187
- 96 J. S. Kilby, *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 482
- 97 G. E. Moore, *Electronics* **1965**, *38*, 114
- 98 G. E. Moore, *Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet.* **1975**, 1113
- 99 R. L. Carroll, C. B. Gorman, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4556
- 100 A. Aviram, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5687
- 101 R. Dembinski, T. Bartik, B. Bartik, M. Jaeger, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 810
- 102 M. J. Crossley, P. L. Burn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1569
- 103 M. J. Crossley, P. L. Burn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 39
- 104 J. R. Reimers, L. E. Hall, M. J. Crossley, N. S. Hush, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4385
- 105 D. L. Pearson, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1376
- 106 L. Jones, J. S. Schumm, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1388
- 107 M. T. Cygan, T. D. Dunbar, J. J. Arnold, L. A. Bumm, N. F. Shedlock, T. P. Burgin, L. Jones II, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2721
- 108 L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science* **1996**, *271*, 1705
- 109 M. S. Doescher, J. M. Tour, A. M. Rawlett, M. L. Myrick, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 105

- 110 B. L. Feringa, *Molecular Switches*, Wiley-VCH, Weinheim **2001**
- 111 S. J. Trans, A. R. M. Verschueren, C. Dekker, *Nature* **1998**, 393, 49
- 112 T. Sato, H. Ahmed, D. Brown, B. F. G. Johnson, *J. Appl. Phys.* **1997**, 82, 696
- 113 C. Joachim, J. K. Gimzewski, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 265, 353
- 114 B. L. Feringa, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 504
- 115 R. A. Bissell, E. Cordova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, 369, 133
- 116 A. Credi, V. Balzani, S. J. Langford, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**,
119, 2679
- 117 T. Rueckes, K. Kim, E. Joselevich, G. Y. Tseng, C. L. Cheung, C. M. Lieber,
Science **2000**, 289, 94
- 118 Y. K. Kwon, D. Tomanek, S. Iijima, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 1470
- 119 K. M. Roth, N. Dontha, R. B. Dabke, D. T. Gryko, C. Clausen, J. S. Lindsey,
D. F. Bocian, W. G. Kuhr, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2000**, 18, 2359
- 120 S. Kawata, Y. Kawata, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1777
- 121 E. Breuning, M. Ruben, J.-M. Lehn, F. Renz, Y. Garcia, V. Ksenofontov, P.
Gütlich, E. Wegelius, K. Rissanen, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2563
- 122 A. R. Pease, J. O. Jeppesen, J. F. Stoddart, Y. Luo, C. P. Collier, J. R.
Heath, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 433
- 123 V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Supramolecular Science: Where It is and
Where It is Going*, Kluwer, Dordrecht **1999**
- 124 V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2000**, 112,
3486
- 125 V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 5525
- 126 A. Harada, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 456
- 127 C. A. Schalley, K. Beizai, F. Vögtle, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 465
- 128 J.-P. Collin, C. Dietrich-Buchecker, P. Gavina, M. C. Jimenez-Molero, J.-P.
Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 477
- 129 A. N. Shipway, I. Willner, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 421
- 130 R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, M. Venturi, *Acc. Chem.
Res.* **2001**, 34, 445
- 131 T. R. Kelly, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 514

- 132 A. Livoreil, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9399; A. Livoreil, J.-P. Sauvage, N. Armaroli, V. Balzani, L. Flamigni, B. Ventura, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12114
- 133 P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, K. R. Dess, E. Ishow, C. J. Kleverlaan, O. Kocian, J. A. Preece, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Venturi, S. A. Wenger, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3558
- 134 R. Planr, J. Hunt, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3343
- 135 A. Adamson, A. Sporer, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3865
- 136 A. Juris, V. Balzani, F. Barigelleti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85
- 137 V. Balzani, V. Carassiti, *Photochemistry of coordination compounds*, Academic, New York, **1970**
- 138 E. Seddon, K. Seddon, *The chemistry of the Ruthenium*, Elsevier, Amsterdam, **1984**
- 139 V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 759
- 140 V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, Chichester, **1991**
- 141 V. Balzani, A. Juris, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *211*, 97
- 142 P. Beer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 689
- 143 P. Beer, F. Szemes, V. Balzani, C. Sala, M. Drew, S. Dent, M. Maestri, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11864
- 144 M. Grätzel, *Nature* **2001**, *414*, 338
- 145 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
- 146 L. Sun, L. Hammarström, B. Åkermark, S. Styring, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 36
- 147 D. Burdinski, E. Bothe, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 105
- 148 E. Kimura, S. Wada, M. Shionoya, Y. Okazaki, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 770
- 149 D. Walther, T. Döhler, N. Theyssen, H. Görls, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2049

- 150 T. Döhler, H. Görls, D. Walther, *Chem. Commun.* **2000**, 945
- 151 D. Walther, M. Stollenz, L. Böttcher, H. Görls, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1560
- 152 L. Böttcher, D. Walther, H. Görls, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1208
- 153 K. Lamm, M. Stollenz, M. Meier, H. Görls, D. Walther, *Journal of Organometallic Chemistry* **2003**, 681, 24
- 154 R. Bauer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, 40, 2650
- 155 C. C. Price, B. H. Velzen, *J. Org. Chem.* **1947**, 12, 386
- 156 P. Feeling, M. Döring, F. Knoch, R. Beckert, H. Görls, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 405
- 157 D. Lindauer, R. Beckert, M. Döring, P. Fehling, H. Görls, *J. prakt. Chem.* **1995**, 337, 143
- 158 D. Lindauer, R. Beckert, T. Billert, M. Döring, H. Görls, *J. prakt. Chem.* **1995**, 337, 508
- 159 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
- 160 S. Rau, L. Böttcher, S. Schebesta, M. Stollenz, H. Görls, D. Walther, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2800
- 161 S. Rau, T. Büttner, C. Temme, M. Ruben, H. Görls, D. Walther, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 1621
- 162 S. Rau, M. Ruben, T. Büttner, C. Temme, S. Dautz, H. Görls, M. Rudolph, D. Walther, A. Brodkorb, M. Duati, C. O'Connor, J. G. Vos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3649
- 163 M. Haga, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 75, 29
- 164 A. M. Bond, M. Haga, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4507
- 165 D. Carmona, J. Ferrer, A. Mendoza, F. J. Lahoz, L. A. Oro, F. Viguri, J. Reyes, *Organometallics* **1995**, 14, 2066
- 166 M. Haga, T. Matsumura-Inoue, S. Yamabe, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 4148
- 167 D. P. Rillema, R. Sahai, P. Matthews, A. K. Edwards, R. J. Shaverand, L. Morgan, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 167
- 168 S. Rau, *Dissertation*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, **2000**

- 169 S. Schebesta, *Dissertation*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, **2003**
- 170 H. J. Chang, O. Vogl, *Journal of Polymer Science* **1977**, *15*, 311
- 171 H. Ojima, K. Nonoyama, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *92*, 85
- 172 F. Lloret, J. Sletten, R. Ruiz, M. Julve, J. Faus, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.* **1993**, *31*, 778
- 173 Y. Journaux, J. Sletten, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 439
- 174 Z. N. Chen, W. X. Tang, *Polyhedron* **1994**, *13*, 873
- 175 Z.-C. Zhu, Z. Xu, X.-Y. Huang, *Jiegou Huaxue (Chin.) (J. Struct. Chem.)* **1999**, *18*, 131
- 176 C.-D. Wu, D.-M. Wu, C.-Z. Lu, J.-S. Huang, *Acta Crystallogr., Sect. E (Struct. Rep. Online)* **2001**, *57*, m253
- 177 M. G. Burnett, V. McKee, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 1492
- 178 A. Skirl, *Diplomarbeit*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, **1997**
- 179 M. Ruben, S. Rau, A. Skirl, K. Krause, D. Walther, J. G. Vos, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *303*, 206
- 180 A. Scholz, *Diplomarbeit*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, **2003**
- 181 M. A. Bennett, G. Wilkinson, *Chem. Ind.* **1959**, 1516
- 182 E. Müller, G. Bernardinelli, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5979
- 183 M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *10*, 247
- 184 M. Haga, M. M. Ali, S. Koseki, K. Fujimoto, A. Yoshimura, K. Nozaki, T. Ohno, K. Nakajima, D. J. Stufkens, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3335
- 185 M. Haga, T. Takasugi, A. Tomie, M. Ishizuya, T. Yamada, M. D. Hossain, M. Inoue, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2003**, 2069
- 186 J.-J. Lagref, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, A. de Cian, J. Fischer, *Chem. Commun.* **1999**, 2155
- 187 C. Kaes, M. W. Hosseini, A. de Cian, J. Fischer, *Tetrahedron Letters* **1997**, *38*, 3901
- 188 C. Kaes, M. W. Hosseini, A. de Cian, J. Fischer, *Chem. Commun.* **1997**, 2229

- 189 N. Kornblum, L. Cheng, R. C. Kerber, M. M. Kestner, B. N. Newton, H. W. Pinnick, R. G. Smith, P. A. Wade, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1560
- 190 E. Psillakis, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1645
- 191 R. Kaplonek, G. Fechtel, *Z. anorg. allg. Chemie* **1992**, *617*, 161
- 192 L. E. Cheruzel, M. S. Pometun, M. R. Cecil, M. S. Mashuta, R. J. Wittebort, R. M. Buchanan, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5610
- 193 B. Heyn, B. Hipler, G. Kreisel, H. Schreer, D. Walther, *Anorganische Synthesechemie*, Springer, Berlin, **1990**
- 194 F. Barigelletti, L. Flamigni, G. Calogero, L. Hammarström, J.-P. Sauvage, J.-P. Collin, *Chem. Commun.* **1998**, 2333
- 195 M. Ruben, D. Walther, R. Knake, H. Görls, R. Beckert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1055
- 196 D. Lindauer, J. Atzrodt, R. Beckert, H. Görls, *Liebigs Annalen* **1995**, *1*, 199
- 197 B. M. Peek, G. T. Ross, S. E. Edwards, G. J. Meyer, T. J. Meyer, B. W. Erickson, *Int. J. Pept. Protein Res.* **1991**, *38*, 114
- 198 Z. Otwinowsky, W. Minor, *Processing of X-Ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode*, in *Methods in Enzymology*, Vol. 276, Macromolecular Crystallography, Part A, Academic Press, San Diego, **1997**, 307
- 199 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467
- 200 G. M. Sheldrick, SHELXL-97, University of Göttingen, Germany, **1993**
- 201 W. H. Morrison, S. Krogsrud, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1998

Anhang

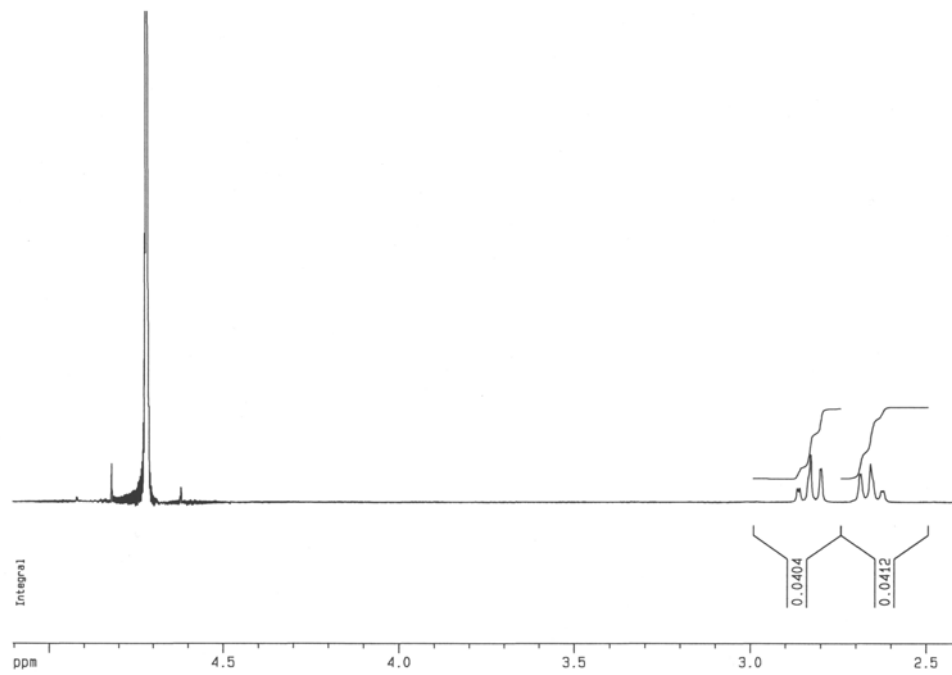


Abb. A1 200-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **(3)** in D_2O

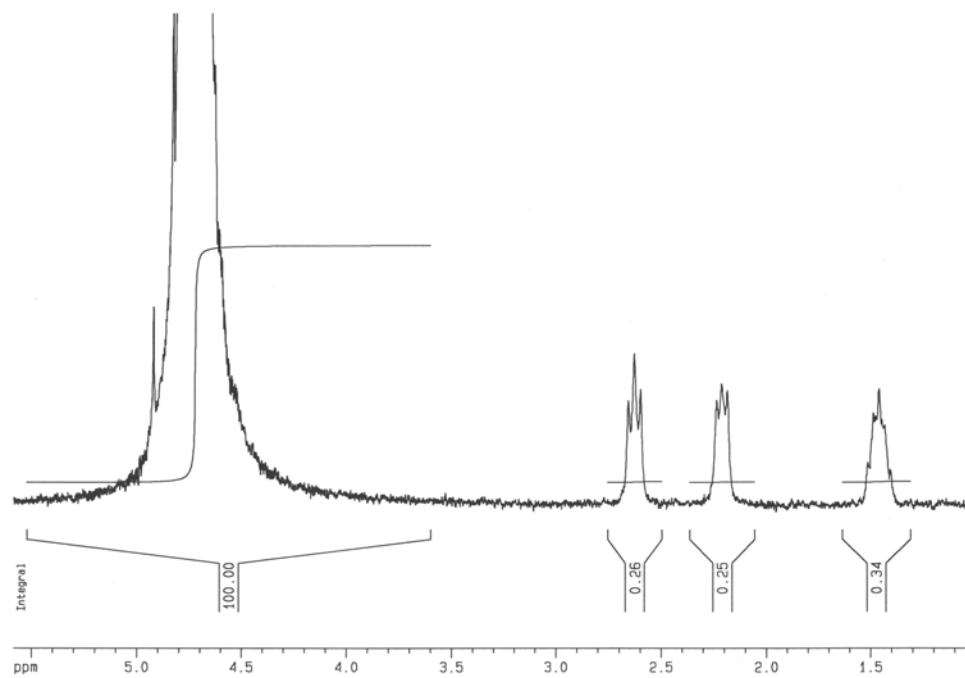


Abb. A2 200-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **(4)** in D_2O

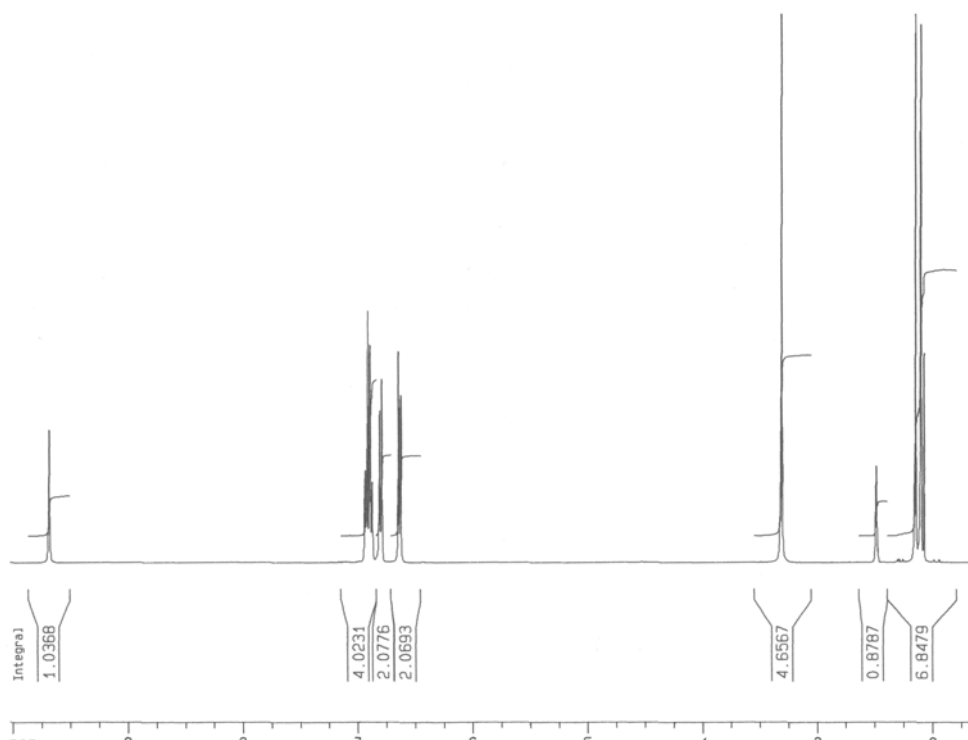


Abb. A3 400-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von (9) in DMSO-d_6

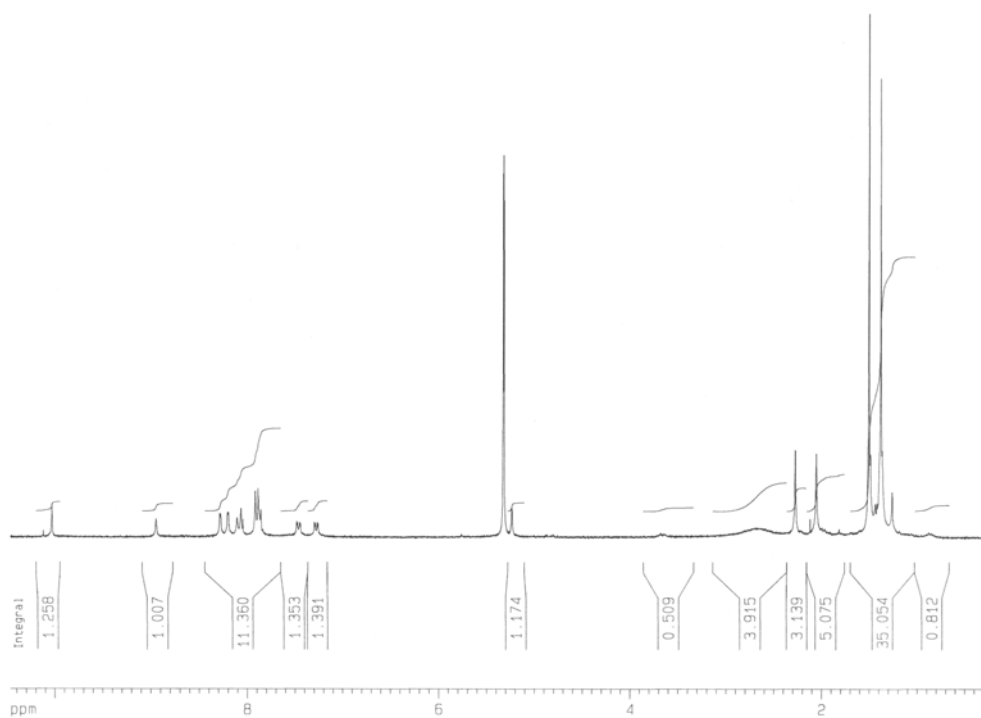


Abb. A4 200-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von (16) in CD_2Cl_2

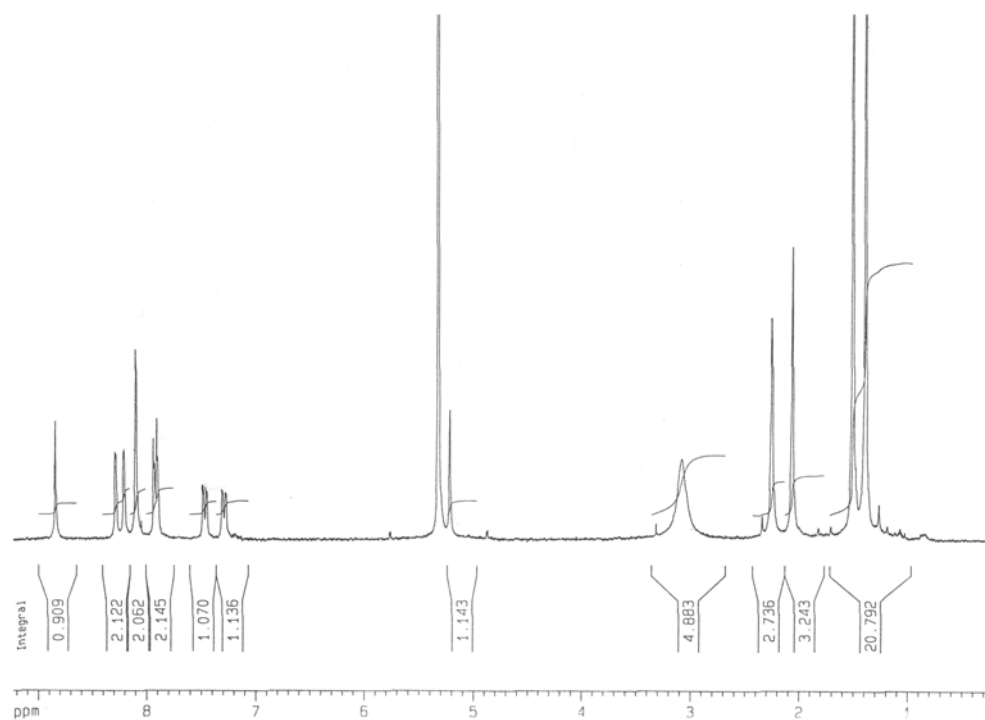


Abb. A5 200-MHz- ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **(17)** in CD_2Cl_2

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
ACN	Acetonitril
amu	atomare Masseneinheit
APCI	atmospheric pressure chemical ionisation (Ionisierungsmethode MS)
a.u.	arbitrary unit (einheitenlose Zählmenge)
ber.	berechnet
bpy	2,2'-Bipyridin
BMBTOA	Bis(mesityl)bis(p-tolyl)oxalamidinat
COD	Cycloocta-1,5-dien
d	Dublett (NMR)
d/d	Dublett von Dubletts (NMR)
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	N,N'-Dimethylformamid
DNS	Desoxyribonukleinsäure
δ	chemische Verschiebung (NMR), Deformationsschwingung (IR)
Δ	Differenz, Enantiomer
EI	electron impact (Ionisierungsmethode MS)
ESI	electro spray ionisation (Ionisierungsmethode MS)
et al.	et alii
ϵ	molarer Absorptionskoeffizient
FAB	fast atom bombardement (Ionisierungsmethode MS)
gef.	gefunden
γ	Gerüstschwingung (IR)
H ₂ BMBTOA	Bis(mesityl)bis(p-tolyl)oxalamidin
H ₂ TTOA	Tetra(p-tolyl)oxalamidin
H _n bpym	Protonierungsstufen des 1,1',4,4',5,5',6,6'-Octahydrobipyrimidins
H _n MC	Protonierungsstufen des makrocyclischen Ligandgerüsts
HOMO	highest occupied molecular orbital
IR	Infrarotspektrometrie
isc	intersystem crossing
J	Kopplungskonstante (NMR)
k _r	Geschwindigkeitskonstante der strahlenden Deaktivierung

k_{nr}	Geschwindigkeitskonstante der strahlungslosen Deaktivierung
LC	ligand centred
LiHMDS	Lithiumhexamethyldisilazid
LMCT	ligand to metal charge transfer
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
λ	Wellenlänge, Enantiomer
m	Multiplett (NMR), mittelstarke Bande (IR)
M	Molarität
MC	metal centred
MLCT	metal to ligand charge transfer
MO	Molekülorbital
mol	Stoffmenge
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse-Ladungs-Verhältnis (MS)
nm	Nanometer
NMR	Kernresonanzspektrometrie
ns	Nanosekunde
η^n	n-zähliger Ligand
OS	Oberschwingung (IR)
p	para
ppm	parts per million
ps	Picosekunde
quart.	quartär
RT	Raumtemperatur
Rubisco	Ribulose-1,5-biphosphatcarboxylase/oxygenase
s	Singulett (NMR), starke Bande (IR)
t	Triplett (NMR)
Tab.	Tabelle
tbbpy	4,4'-Di-tert.butyl-2,2'-bipyridin
tert.	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
UV-vis	Spektrometrie im ultravioletten und sichtbaren Bereich des Lichts
XOR	exklusives ODER (logische Operation)

Danksagung

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

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

Frau S. Schönau, Frau M. Heineck und Dr. W. Poppitz für die Aufnahme und Diskussion der Massenspektren, Dr. H. Görls für die röntgenkristallographischen Untersuchungen, Dr. M. Rudolph für die Durchführung der elektrochemischen Messungen, Frau A. Blayer, Frau B. Rambach und Dr. M. Friedrich für die Aufnahme der NMR-Spektren, Dr. R. Ramachandran, Dr. M. Görlach und Dr. O. Ohlenschläger vom Institut für Molekulare Biotechnologie Jena für die Durchführung der Messungen am 600-MHz-NMR-Gerät, Frau C. Haroske und Frau H. Naumann für die Aufnahme der IR-Spektren und Frau R. Suxdorf, Frau H. Schönfeld und Frau B. Lentvogt für die Durchführung der Elementaranalysen.

Besonders bedanken möchte ich mich bei der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. G. Vos an der Dublin City University für die Messung der Lebensdauer, bei Frau Dr. H. Schreer, Dr. S. Rau und Dr. S. Schebesta für die allzeit gewährte Hilfestellung, und nicht zuletzt bei Dr. L. Böttcher, Diplomchemiker A. Scholz, Herrn J. Blumhoff, Frau C. Agthe und allen anderen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe für die vertrauensvolle und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre.

Der „Studienstiftung des deutschen Volkes“ danke ich für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Der größte Dank gilt jedoch Katja und meiner Familie, deren Unterstützung, Zuspruch und Ermunterung mir immer Ansporn war.

Curriculum vitae

Name: André Grüßing
Geburtsdatum: 07.05.1976
Geburtsort: Meiningen

Ausbildung

1982-1990 Besuch der Polytechnischen Oberschule „Ernst Thälmann“ in Oepfershausen
1990-1994 Erwerb der allgemeinen Hochschulreife an der Goethe-Schule Ilmenau - Gymnasium mit Spezialklassen mathematisch-naturwissenschaftlich-technischer Richtung
1994-1995 Wehrdienst
1995-1999 Chemie-Studium an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
1999-2000 Anfertigung der Diplomarbeit in den Arbeitsgruppen von Prof. J.G. Vos an der Dublin City University und Prof. D. Walther an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
19.07.2000 Hochschulabschluss (Diplom) an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
2000-2004 Anfertigung der Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof. D. Walther am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena
2000-2003 Förderung durch die „Studienstiftung des deutschen Volkes“

Jena, den 30.01.2004

André Grüßing

Selbständigkeitserklärung

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

Jena, den 30.01.2004

André Grüßing