
**Bis(terpyridin)ruthenium(II)-Aminosäuren und ihre Konjugate
mit redox- und photoaktiven Bausteinen:**

*Synthese in Lösung und an der Festphase,
Elektronen- und Energietransfer*

INAUGURAL-DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Klaus Hempel
aus Weinheim

- 2009 -

INAUGURAL–DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlich–Mathematischen Gesamtfakultät
der Ruprecht–Karls–Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Diplom–Chemiker Klaus Hempel
aus Weinheim

- 2009 -

Tag der mündlichen Prüfung:

03.04.2009

**Bis(terpyridin)ruthenium(II)-Aminosäuren und ihre Konjugate
mit redox- und photoaktiven Bausteinen:**

*Synthese in Lösung und an der Festphase,
Elektronen- und Energietransfer*

Gutachter: Prof. Dr. Katja Heinze
P.D. Dr. Dirk-Peter Hertel

Kurzfassung in Deutsch:

In dieser Arbeit wird die Synthese verschiedener künstlicher Aminosäuren und deren Ethylester aus Bis(terpyridin)ruthenium-Komplexen beschrieben. So wurden $[(\text{ROOC-tpy})\text{Ru}(\text{tpy-NH}_2)]^{2+}$, $[(\text{ROOC-C}_6\text{H}_4\text{-tpy})\text{Ru}(\text{tpy-NH}_2)]^{2+}$, $[(\text{ROOC-tpy})\text{Ru}(\text{tpy-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)]^{2+}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5$) und $[(\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-tpy})\text{Ru}(\text{tpy-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)]^{2+}$ dargestellt und charakterisiert (MS, NMR, IR). Alle Komplexe lumineszieren bei Raumtemperatur in Lösung, wenn sie mit Licht der Wellenlänge der MLCT-Absorption ($\lambda \approx 500 \text{ nm}$) angeregt werden. Das Verhalten von $[(\text{HOOC-tpy})\text{Ru}(\text{tpy-NH}_2)]^{2+}$ gegenüber Säuren und Basen wurde genauso untersucht, wie seine photophysikalischen und elektronischen Eigenschaften. Dazu wurden UV/Vis-, CV-, Emissions- und Resonanzraman-Spektren gemessen sowie DFT-Modellierungen vorgenommen. Redoxaktive Ferrocenyl-Bausteine wurden über Amidbrücken an $[(\text{HOOC-tpy})\text{Ru}(\text{tpy-NH}_2)]^{2+}$ gebunden und die erhaltenen mehrkernigen Komplexe $[(\text{Fc-NH-CO-tpy})\text{Ru}(\text{tpy-NH}_2)]^{2+}$, $[(\text{ROOC-tpy})\text{Ru}(\text{tpy-NH-CO-Fc})]^{2+}$, $[(\text{ROOC-tpy})\text{Ru}(\text{tpy-NH-CO-Fc-NH-COCH}_3)]^{2+}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5$) und $[(\text{Fc-NH-CO-tpy})\text{Ru}(\text{tpy-NH-CO-Fc})]^{2+}$ wurden elektrochemisch und photophysikalisch vollständig charakterisiert. Die Lumineszenz der Verbindungen mit *N*-substituiertem Ferrocen ist durch Elektronentransfer von der Ferrocenyleinheit zum Rutheniumzentrum gelöscht. Photostrommessungen in einer Grätzel-artigen Zelle mit $[(\text{HOOC-tpy})\text{Ru}(\text{tpy-NH}_2)]^{2+}$ als lichtsammelnden Farbstoff erreichten eine 5 – 10 Mal größere Photostrom-Effizienz (IPCE) als Messungen mit $[(\text{HOOC-tpy})\text{Ru}(\text{tpy-NH-CO-Fc})]^{2+}$ und $[(\text{ROOC-tpy})\text{Ru}(\text{tpy-NH-CO-Fc-NH-COCH}_3)]^{2+}$. Weitere über Amidbindungen verbrückte zweikernige Bis(terpyridin)ruthenium-Komplexe wurden dargestellt: ein Konjugat aus $[(\text{EtOOC-tpy})\text{Ru}(\text{tpy-NH}_2)]^{2+}$ und einem Carbonsäure- und *tert*-Butylgruppe substituierten Bis(terpyridin)ruthenium-Komplex sowie einem „Dimer“ von $[(\text{HOOC-tpy})\text{Ru}(\text{tpy-NH}_2)]^{2+}$. Dafür wurde der Boc-geschützte Komplex $[(\text{OOC-tpy})\text{Ru}(\text{tpy-NHBoc})]^+$ dargestellt und mit $[(\text{EtOOC-tpy})\text{Ru}(\text{tpy-NH}_2)]^{2+}$ umgesetzt, gefolgt von der Entschützung der funktionellen Gruppen. Diese zweikernigen Verbindungen absorbieren im Vergleich zu den Einkernigen mit doppelter Intensität und können elektrochemisch zwei Mal reversibel oxidiert werden ($\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$). Die Oxidation bei niedrigem Potential wurde dem am *N*-Terminus gebundenen Komplex zugeschrieben, die bei höherem Potential dem am *C*-Terminus gebundenen Fragment. Beide zweikernigen Konjugate lumineszieren bei Raumtemperatur. Die Emission des „Dimers“ ist, verglichen mit dem anderen zweikernigen Komplex, bathochrom verschoben, da durch die Aminogruppe des „Dimers“ ein Ligand-Ligand-Charge Transfer (LLCT) möglich wird. Licht sammelnde organische Chromophore (verschiedene Cumarinderivate, Naphthalin, Anthracen) und α -Aminosäuren wurden in Lösung sowie in Festphasenpeptidsynthesen (SPPS) an $[(\text{HOOC-tpy})\text{Ru}(\text{tpy-NH}_2)]^{2+}$ gekuppelt. Dadurch wurden sehr reine Produkte erhalten. So wurden Dyaden mit und ohne Glycinmolekül als Abstandhalter zwischen dem Bis(terpyridin)ruthenium-Komplex und dem organischen Chromophor dargestellt und deren photophysikalische und elektronische Eigenschaften eingehend untersucht. In allen

Verbindungen dieser Reihe mit organischem Chromophor wurde ein Energietransfer vom Chromophor zum Rutheniumkomplex beobachtet. Die Energietransfereffizienz wurde zu 86 – 99% bestimmt.

Abstract in English:

Artificial amino acids and their esters based on bis(terpyridine)ruthenium complexes were synthesised and characterised (MS, NMR, IR). Thus $[(\text{ROOC-tpy})\text{Ru}(\text{tpy-NH}_2)]^{2+}$, $[(\text{ROOC-C}_6\text{H}_4\text{-tpy})\text{Ru}(\text{tpy-NH}_2)]^{2+}$, $[(\text{ROOC-tpy})\text{Ru}(\text{tpy-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)]^{2+}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5$) and $[(\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-tpy})\text{Ru}(\text{tpy-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)]^{2+}$ were obtained. All compounds show room temperature emission in fluid solution when excited with the energy of the MLCT-absorption at $\lambda \approx 500$ nm. The behaviour of $[(\text{HOOC-tpy})\text{Ru}(\text{tpy-NH}_2)]^{2+}$ towards acids and bases was investigated as well as its photophysical and electronic properties by UV/Vis, CV, steady state emission-, resonance raman spectroscopy and DFT calculations. Redox active ferrocenyl building blocks were connected to $[(\text{HOOC-tpy})\text{Ru}(\text{tpy-NH}_2)]^{2+}$ via amide bonds and the resulting dyads $[(\text{Fc-NH-CO-tpy})\text{Ru}(\text{tpy-NH}_2)]^{2+}$, $[(\text{ROOC-tpy})\text{Ru}(\text{tpy-NH-CO-Fc})]^{2+}$, $[(\text{ROOC-tpy})\text{Ru}(\text{tpy-NH-CO-Fc-NH-COCH}_3)]^{2+}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5$) and $[(\text{Fc-NH-CO-tpy})\text{Ru}(\text{tpy-NH-CO-Fc})]^{2+}$ were electrochemically and photophysically characterised. The luminescence of the compounds appended with *N*-substituted ferrocene is quenched due to a photoinduced electron transfer (PET) from the ferrocenyl moiety to the ruthenium centre. Photocurrent measurements of a Grätzel type cell with $(\text{HOOC-tpy})\text{Ru}(\text{tpy-NH}_2)^{2+}$ as light harvesting sensitiser resulted in a 5 – 10 times higher incident photon to current efficiency (IPCE) compared to experiments sensitised by $[(\text{HOOC-tpy})\text{Ru}(\text{tpy-NH-OC-Fc})]^{2+}$ and $[(\text{HOOC-tpy})\text{Ru}(\text{tpy-NH-OC-Fc-NH-COCH}_3)]^{2+}$. Further binuclear compounds linked via amide bridges were synthesised: a conjugate of $[(\text{EtOOC-tpy})\text{Ru}(\text{tpy-NH}_2)]^{2+}$ and a carboxylate- and *tert*-butyl-substituted bis(terpyridine)ruthenium complex was depicted as well as a “dimer” of $[(\text{HOOC-tpy})\text{Ru}(\text{tpy-NH}_2)]^{2+}$. To this aim the Boc-protected complex $[(\text{OOC-tpy})\text{Ru}(\text{tpy-NHBoc})]^+$ was assembled and coupled to $[(\text{EtOOC-tpy})\text{Ru}(\text{tpy-NH}_2)]^{2+}$, followed by deprotection of the functional groups. These binuclear compounds exhibit doubled extinction coefficients compared to the mononuclear complexes and show two reversible oxidation steps ($\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$). At lower potential the complex linked at the *N*-terminus is oxidised, while the other one undergoes oxidation at higher potential. Both binuclear conjugates are luminescent at room temperature. Emission of the “dimer” is red-shifted compared to the other binuclear compound due to LLCT caused by the amino group. Light harvesting organic chromophores (diverse coumarin derivatives, naphthaline, anthracene) and α -amino acid linkers were coupled to $[(\text{HOOC-tpy})\text{Ru}(\text{tpy-NH}_2)]^{2+}$ in solution as well as in solid phase peptide synthesis (SPPS) reaction sequences. Thus very pure products were obtained. Dyads with and without glycine spacers between the ruthenium complex and the organic chromophore were assembled and their photophysical and electronic properties investigated. Energy transfer from the organic chromophores to the ruthenium complex was observed in all dyads of the series. The energy transfer efficiency was estimated to 86 – 99%.

Erklärungen gemäß § 8 (3) b) und c) der Promotionsordnung:

- a) ich erkläre hiermit, dass ich die vorgelegte Dissertation selbst verfasst und mich keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen bedient habe,
- b) ich erkläre hiermit, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt bzw. die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder an einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Prof. Dr. Katja Heinze am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt.

.....
Datum, Unterschrift

Mein Dank gilt

Prof. Dr. Katja Heinze

für die großzügige Unterstützung, die wissenschaftliche und persönliche Betreuung sowie die gewährten Freiheiten bei der Bearbeitung dieses Themas.

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Zielsetzung	4
3	Kenntnisstand	6
3.1	(Polypyridin)ruthenium-Komplexe	6
3.2	Elektronen- und Energietransfer.....	14
3.3	Festphasensynthese.....	25
4	Allgemeiner Teil.....	30
4.1	Synthese der Bis(terpyridin)ruthenium-Aminosäuren.....	31
4.2	Verbindungen der Bis(terpyridin)ruthenium-Metalloaminosäuren.....	67
4.3	Festphasensynthesen.....	113
5	Zusammenfassung	134
5.1	Bis(terpyridin)ruthenium-Aminosäuren	134
5.2	Ferrocenyl-Bis(terpyridin)ruthenium-Konjugate	135
5.3	Mehrkernige Bis(terpyridin)ruthenium-Komplexe	137
5.4	Chromophor-Bis(terpyridin)ruthenium-Konjugate	138
6	Experimenteller Teil.....	142
6.1	Arbeitstechnik und Geräte.....	142
6.2	Synthese der Metalloaminosäuren.....	146
6.3	Synthese der Amide mit Ferrocenylderivaten	161
6.4	Synthese weiterer Amide.....	177
6.5	Festphasensynthese.....	191
7	Kristallstrukturdaten	216
8	Molekülverzeichnis	218
9	Dank	224
10	Publikationsliste	225
11	Literatur	227

Liste der verwendeten Abkürzungen

δ	Chemische Verschiebung (in ppm)
ε	Molarer Extinktionskoeffizient (in $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
λ	Wellenlänge
Φ	Quantenausbeute
τ	Lebensdauer
(Ac) ₂ O	Essigsäureanhydrid
AcOH	Essigsäure
a. u.	Arbitrary Units, willkürliche Einheiten
BAr ^F	Tetrakis(pentafluorophenyl)borat
ber.	Berechnet
(Boc) ₂ O	Di- <i>tert</i> -butyldicarbonat
bpy	2,2'-Bipyridin
Bu	Butyl
Boc	Benzyloxycarbonyl
CN–N∩N'	(4-Isocyanophenyl)pyridin-2-ylmethylenamin
Cp	Cyclopentadien(yl)
CV	Cyclovoltammetrie
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DiPEA	Di- <i>iso</i> -propylethylamin
DMAP	4- <i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid

Abkürzungsverzeichnis

$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
EI	Elektronenstoß-Ionisation
eq.	Äquivalent
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethyl
exp.	Experimentell
FAB	Fast Atom Bombardment
Fc	Ferrocen(yl)
Fmoc	Fluoren-9-ylmethoxycarbonyl
gef.	Gefunden
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
HR-MS	High Resolution Massenspektrometrie
<i>Int</i>	Intensität
<i>IPCE</i>	Incident Photon to Current Efficiency
IR	Infrarotspektroskopie
L	Ligand
LED	Light Emitting Diode, Licht emittierende Diode
LLCT	Ligand-Ligand-Charge-Transfer
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	Metall; Molar
Me	Methyl
MLCT	Metall-Ligand-Charge-Transfer
n.b.	nicht beobachtet
NMR	Kernspinresonanz
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
OAc	Acetat

Abkürzungsverzeichnis

OLED	Organische Licht-emittierende Diode
OTf	Triflat
P ₁ - <i>t</i> Bu	<i>Tert</i> -Butyliminotris(dimethylimino)phosphoran
PEG	Polyethylenglycol
PET	Photoinduzierter Elektronentransfer
Ph	Phenyl
Pr	Propyl
py	Pyridin(yl)
PyBOB	(Benzotriazol-1-yloxy)tripyrrolidinophosphoniumhexafluorophosphat
PyBroP	Bromtripyrrolidinophosphoniumhexafluorophosphat
RT	Raumtemperatur
SCE	Saturated Calomel Electrode
sh	Schulter
SPPS	Solid Phase Peptide Synthesis
SPS	Solid Phase Synthesis
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
tpy	2,2':6',2''-Terpyridin
UV/Vis/NIR	Ultraviolettes/Sichtbares/Nahinfrarotes Licht

Abkürzungsverzeichnis

1 Einleitung

Die Verfügbarkeit fossiler Brennstoffe wie Öl, Erdgas oder Kohle wird sich in Zukunft mehr und mehr verringern. Das liegt zum Einen am begrenzten Vorkommen dieser vor Jahrtausenden entstandenen Energiequellen und zum Anderen an den dadurch in den letzten Jahren immens gestiegenen Rohstoffpreisen, die nicht in allen Teilen der Welt bezahlt werden können. Dadurch wird Energie in armen Ländern zum Luxusgut, aber auch in der sogenannten ersten Welt steigt die Sorge, dass die Abhängigkeit von Erdöl und -gas exportierenden Ländern zu groß wird. Auch die klimaschädigende Wirkung ihrer Verbrennungsprodukte spornt die Wissenschaft weltweit an, nach alternativen Energiequellen zu suchen. Die vielfach diskutierte Rückkehr zur „sauberen und emissionsfreien“ Kernenergie kann nicht die Lösung dieses Problems sein, da auch hier die Ressourcen, nämlich das Uran, begrenzt sind. Uran kommt nicht überall auf der Welt gleich häufig vor, was bei Knappheit zwangsläufig zu Spannungen führen wird, wie es in den letzten Jahren das Ringen um Öl gezeigt hat. Zudem ist die Lagerung der im Reaktor anfallenden radioaktiven Abfälle noch immer nicht geklärt, da noch keine sichere Endlagerstätte gefunden wurde.

Wirklich saubere Alternativen stellen nur die erneuerbaren Energiequellen wie Wind- und Wasserkraft, Geothermie, sowie Solarenergie dar. Die Sonne ist die einzige externe Energiequelle, die uns auf der Erde zur Verfügung steht, und sie ist praktisch unerschöpflich. Zehn Minuten Sonnenschein auf der Erde entsprechen der Energiemenge, die alle Menschen weltweit in einem Jahr konsumieren.^[1]

Das Spektrum des Sonnenlichts hat sein Maximum bei etwa 500 nm und breitet sich bis in den ultravioletten und infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums aus (Abbildung 1.1). Ozon, Wasser und Kohlendioxid absorbieren den größten Teil der ultravioletten und infraroten Strahlung, so dass der Hauptteil der Sonnenenergie, die die Erdoberfläche erreicht, im sichtbaren Bereich des Spektrums liegt. Um diese Energie nutzbar zu machen, benötigt man Stoffe, die einen möglichst großen Teil dieser Strahlung absorbieren, idealer Weise die energiereiche Strahlung von etwa 300 – 900 nm (Abbildung 1.1, blauer Bereich). Halbleiter-Solarzellen auf Siliziumbasis erfüllen diese Voraussetzungen bisher am besten, jedoch sind sie teuer und die Herstellung hochreinen Siliziums erfordert viel Energie, die bis jetzt meist aus konventionellen Quellen stammt.^[2]

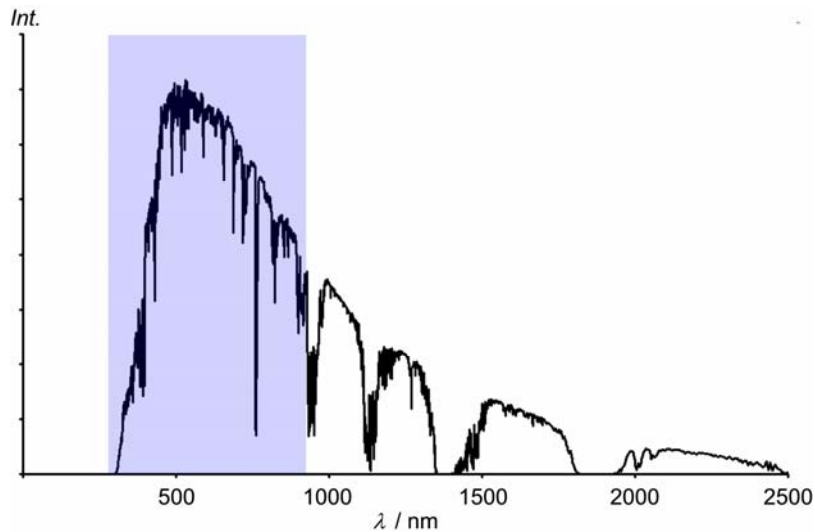


Abbildung 1.1. Emissionsspektrum der Sonne.^[3]

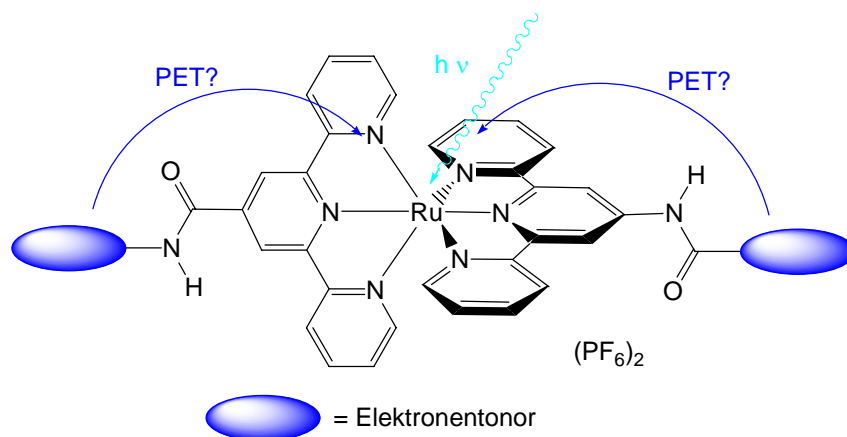
(Polypyridin)ruthenium-Komplexe haben ihr Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums und der größte Teil zeigt Lumineszenz. Aus diesem Grund werden solche Komplexe als Farbstoffe in Farbstoffsolarzellen (DSSCs = Dye Sensitized Solar Cells) verwendet, in denen eine solche Verbindung das Sonnenlicht absorbiert und über einen angeregten Zustand ein Elektron in das Leitungsband eines Halbleiters (meistens TiO_2) injizieren kann. Der oxidierte Farbstoff wird mittels einer Elektrolytlösung reduziert, die wiederum an der Kathode rückreduziert wird, so dass der fließende Strom nutzbar wird.^[1] Diese Technologie ist deutlich günstiger, als die der Siliziumsolarzellen, jedoch ist der Wirkungsgrad bislang geringer. Hierbei liegt der Fokus vor Allem auf der Verbesserung der Farbstoffe, denn der erreichbare Wirkungsgrad hängt direkt von den Eigenschaften der verwendeten Farbstoffe ab.^[4,5]

Neben Farbstoffsolarzellen sind homogene Photokatalysatoren von großem Interesse. So könnten sehr energieaufwändige Prozesse, wie zum Beispiel die Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff, durch Katalysatoren kostengünstig und emissionsfrei möglich werden. Die für die Reaktion benötigte Energie sollte dabei ebenfalls aus Sonnenlicht gewonnen werden. Solche Systeme bestehen aus einem Licht absorbierenden und einem katalytisch aktiven Molekülteil, wobei die aus dem Licht aufgenommene Energie auf den katalytisch aktiven Teil übertragen wird und dadurch die Reaktion ablaufen kann.^[6,7] Wie bei den Farbstoffen für DSSCs eignen sich für den Licht absorbierenden Teil des Katalysators (Polypyridin)ruthenium-Komplexe, da sie gute Absorptionseigenschaften besitzen und zum Energietransfer befähigt sind.^[8,9]

Um die Eigenschaften eines Komplexes zu optimieren, können durch Variation des Ligandensystems bzw. das Verknüpfen mit Substituenten die photophysikalischen Eigenschaften verändert werden. So wird versucht, das Absorptionsspektrum durch Kombination von Liganden mit Donor- bzw. Akzeptoreigenschaften so zu verbreitern, dass es den energetisch relevanten Bereich des Sonnenspektrums möglichst vollständig abdeckt (Ligandtuning).^[1] Substituenten können den gleichen Effekt haben, sie müssen dabei jedoch in der Lage sein, die aufgenommene Energie zum photoaktiven Zentrum des Moleküls zu transferieren, um sie nutzbar zu machen. Ebenso werden die Lumineszenzeigenschaften verändert, denn die Lage des emittierenden Triplettzustands ist essentiell für den Energietransfer, z.B. zwischen dem Licht absorbierenden und dem katalytisch aktiven Teil eines Photokatalysators, oder das Erreichen eines ladungstrennten Zustands, ohne den eine Solarzelle nicht funktionieren kann.^[1,10]

2 Zielsetzung

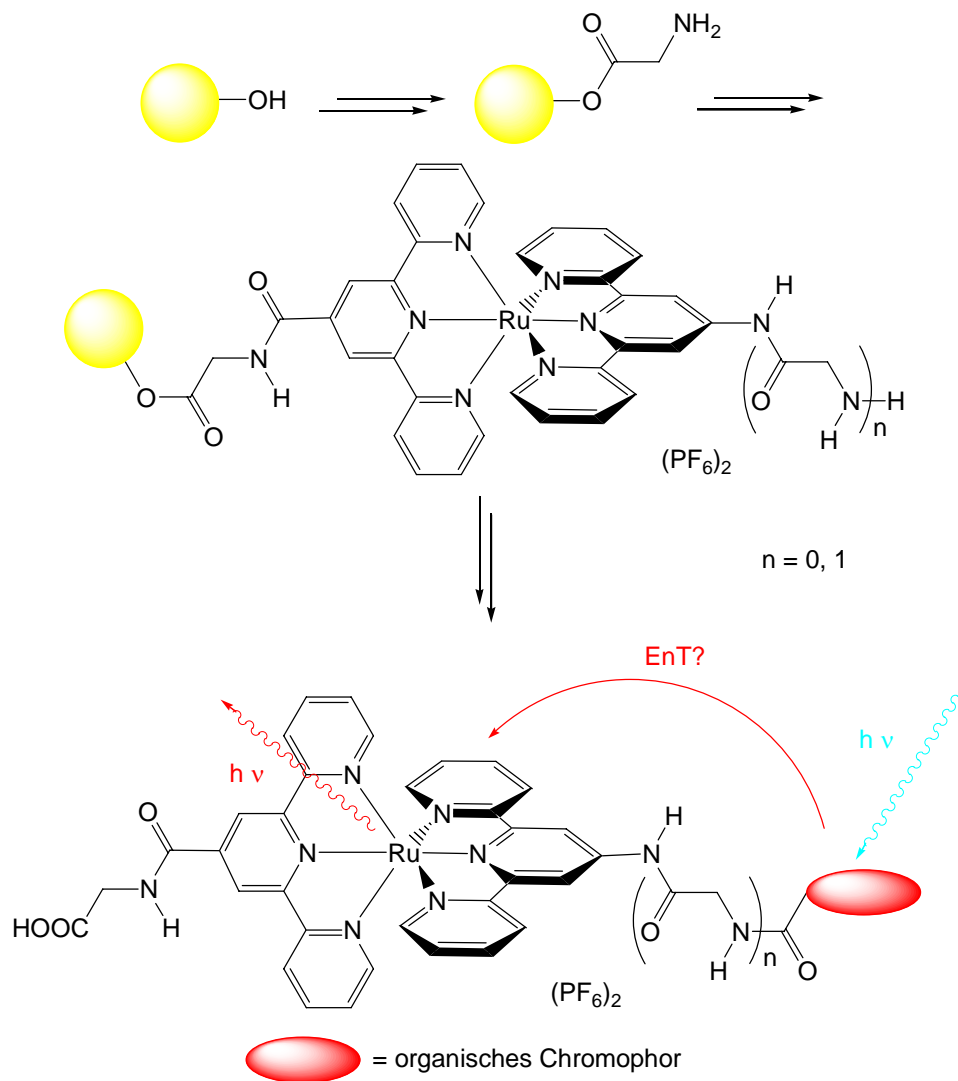
Ziel dieser Arbeit war es, verschiedene Metalloaminosäuren, also Koordinationsverbindungen, die sowohl eine Carbonsäure- als auch eine Aminogruppe tragen, auf $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ -Basis zu synthetisieren, sie zu charakterisieren und Möglichkeiten zu ihrer Funktionalisierung zu entwickeln. Dabei sollte die Substitution am Komplex selbst stattfinden, um seine Verwendung als Baustein in Oligoamiden zu etablieren. Die elektronischen und photophysikalischen Eigenschaften dieser Rutheniumkomplexe sollten studiert werden. Des Weiteren sollten Verbindungen aus $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ -Fragmenten und redox- bzw. photoaktiven Komponenten, d. h. Elektronendonoren bzw. Chromophoren, dargestellt und auf ihre Eigenschaften bezüglich Elektronen- und Energietransfer untersucht werden.



Schema 2.1. Metalloaminosäure mit redoxaktiven Bausteinen.

Schließlich sollte der Aufbau multifunktionaler Verbindungen an der Festphase entwickelt werden, wobei Metalloaminosäuren als Bausteine verwendet werden. Dabei sollten Methoden der SPPS (Solid Phase Peptide Synthesis) angewendet werden.

Zielsetzung



Schema 2.2. Aufbau multifunktionaler Systeme an der Festphase: Metalloaminosäure und organische Chromophore als Bausteine.

3 Kenntnisstand

3.1 (Polypyridin)ruthenium-Komplexe

(Polypyridin)ruthenium-Komplexe besitzen sehr interessante photophysikalische Eigenschaften und sind deshalb in den letzten Jahren immer stärker in den Blickpunkt der Forschung gerückt.^[11,12]

3.1.1 (Bipyridin)ruthenium-Komplexe

$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = 2,2'-Bipyridin) und seine Derivate sind die wohl am Besten erforschten Substanzen dieser Stoffklasse, denn sie besitzen einen langlebigen emittierenden Triplettzustand, wie er für Anwendungen z.B. in Farbstoffsolarzellen nötig ist. Das Absorptionsmaximum von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ befindet sich bei 460 nm ($^1\text{MLCT}$) und das Emissionsmaximum bei 588 nm ($^3\text{MLCT}$).^[13] Somit liegt die Absorption im kürzerwelligen Bereich als das Emissionsmaximum der Sonnenstrahlung (Abbildung 1.1).

Deshalb werden große Anstrengungen unternommen, um die MLCT-Absorptionsbande zu verbreitern und das Maximum bathochrom zu verschieben. So kann die energetische Lage der höchsten besetzten und der niedrigsten unbesetzten Orbitale (HOMOs und LUMOs) durch Variation der Donor- bzw. Akzeptoreigenschaften der Liganden oder deren Substituenten, angehoben bzw. abgesenkt und dadurch die Absorptions- und Emissionseigenschaften beeinflusst werden (Ligandtuning). Ein elektronenschiebender oder nichtaromatischer Ligand hebt das HOMO des Komplexes an (t_{2g} -Tuning) und verschiebt so das Absorptionsmaximum zu größeren Wellenlängen. So liegt das Absorptionsmaximum des Rutheniumkomplexes **A1** bei 500 nm, durch Austausch des Bipyridinliganden durch zwei weitere anionische Isothiocyanatliganden erhält man eine bathochrome Verschiebung, so dass das Absorptionsmaximum des Trisothiocyanatkomplexes **A2** bei 570 nm zu finden ist. Ebenso können elektronenziehende Substituenten oder ein weit ausgedehntes π -System am benachbarten Liganden das LUMO absenken (π^* -Tuning). Werden in 4-, 4'- und 4''-Stellung des Terpyridinliganden des Komplexes **A2** drei Carboxylgruppen eingeführt, erfährt das Absorptionsmaximum eine zusätzliche Verschiebung um 50 nm, der Tricarboxylkomplex **A3** absorbiert also bei 620 nm (Abbildung 3.1).^[14]

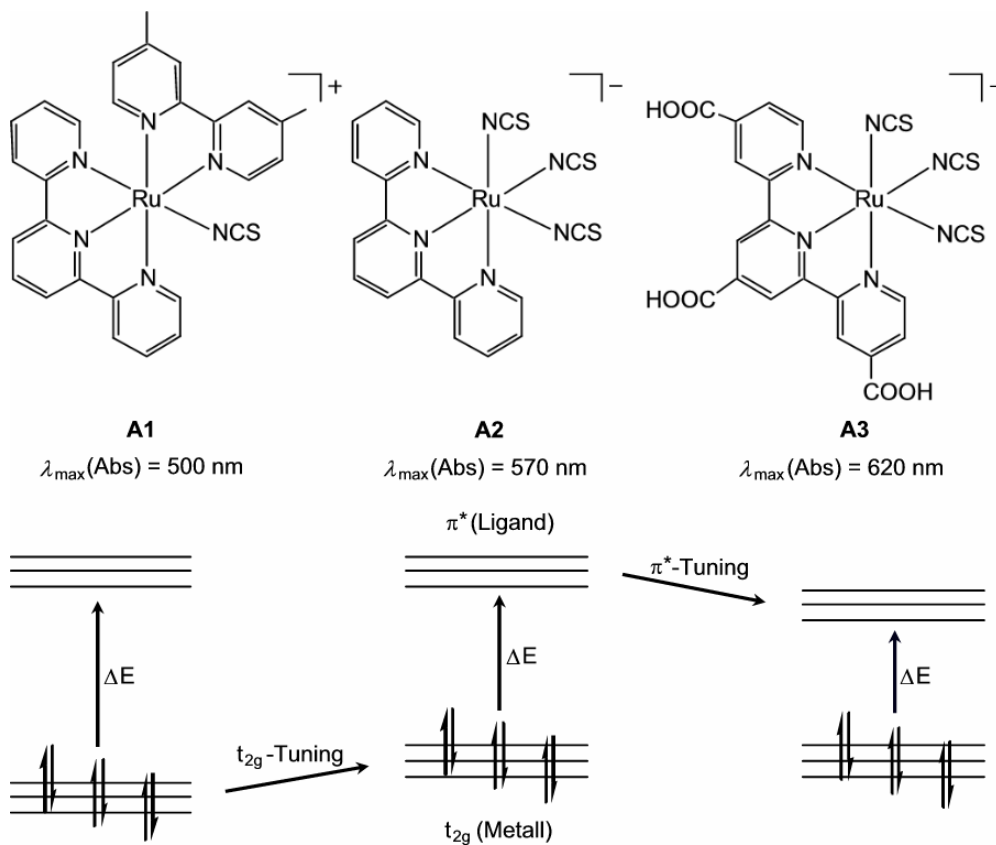
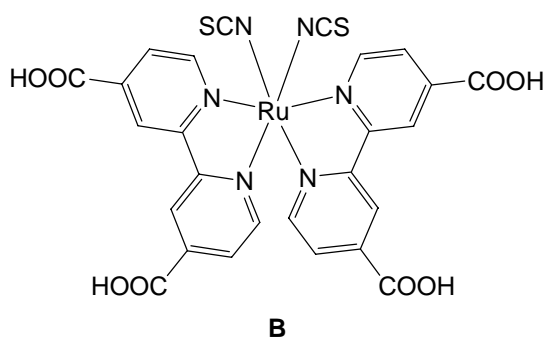


Abbildung 3.1. Bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums durch Ligandentuning.

Moderne Farbstoffe in DSSCs erreichen heute Wirkungsgrade zwischen 6% und 11%, abhängig von Elektrolyt, Farbstoff und der Oberflächenbeschaffenheit des TiO₂. Der bisher beste Farbstoff für solche Solarzellen ist der (Bipyridin)rutheniumkomplex **B**, der einen Wirkungsgrad von 11.2% erreicht (Schema 3.1).^[14]



Schema 3.1. Der bisher beste Farbstoff für DSSCs, der über 11% Wirkungsgrad erreicht.

[Ru(bpy)₃]²⁺-Komplexe besitzen helikale Chiralität, d.h. es gibt zwei Enantiomere. Diese Eigenschaft macht das Verständnis der elektronischen und energetischen Eigenschaften und Übergänge mehrkerniger Systeme aufgrund der dann vorliegenden Diastereomere schwierig. Die Synthese enantiomerenreiner Verbindungen ist sehr anspruchsvoll, besonders wenn mehrere chirale Bausteine verbunden werden sollen, da die Anzahl von Diastereomeren

exponentiell mit der Zahl der Bausteine steigt. Diese Nachteile können durch die Verwendung von 2,2':6',2''-Terpyridin (tpy) statt 2,2'-Bipyridin-Liganden umgangen werden.

3.1.2 Bis(terpyridin)ruthenium-Komplexe

Bis(terpyridin)ruthenium-Komplexe sind achiral und durch die dreizähligen Liganden sehr stabil, auch gegenüber Bestrahlung mit sichtbarem und UV-Licht. Im Gegensatz zu $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ist der unsubstituierte $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ -Komplex bei Raumtemperatur nahezu nicht lumineszierend und die Lebensdauer des $^3\text{MLCT}$ -Zustands ist mit 0.25 ns sehr kurz.^[15] Das liegt daran, dass der emittierende $^3\text{MLCT}$ -Zustand in den niedrig liegenden metallzentrierten ^3MC -Zustand übergehen kann, aus dem das angeregte Molekül strahlungslos in den Grundzustand zurückkehrt und somit die Emission vermindert wird.^[16] Werden die Terpyridinliganden in 4'-Stellung mit Donor- bzw. Akzeptorgruppen substituiert, wird der ^3MC -Zustand destabilisiert und der $^3\text{MLCT}$ -Zustand stabilisiert, so dass der Übergang erschwert wird und das Molekül luminesziert.^[17]

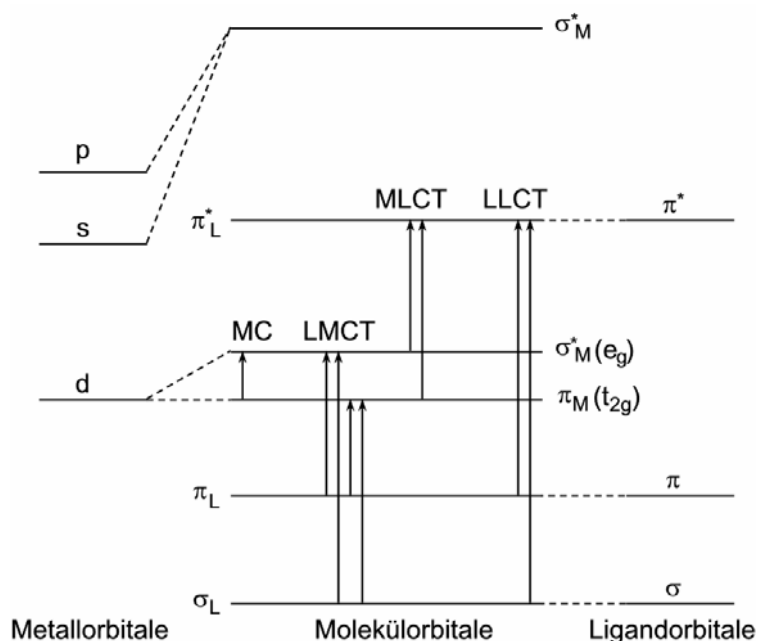
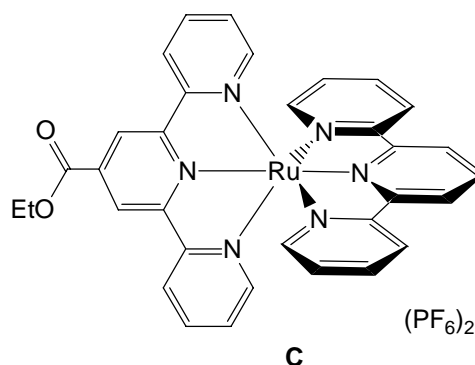


Abbildung 3.2. Schematisches Energiediagramm eines oktaedrisch koordinierten Übergangsmetallkomplexes. Die möglichen elektronische Übergänge markieren die Pfeile.^[10]

Die Substitution eines Wasserstoffatoms in 4'-Stellung des $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ -Komplexes durch eine elektronenziehende Carbonsäureestergruppe stabilisiert die ligandzentrierten π^* -Orbitale, so dass der $^3\text{MLCT}$ -Zustand nun energetisch niedriger liegt und so die thermische Population des ^3MC -Zustands stark vermindert wird. Dadurch zeigt Komplex **C** (Schema 3.2) Emission

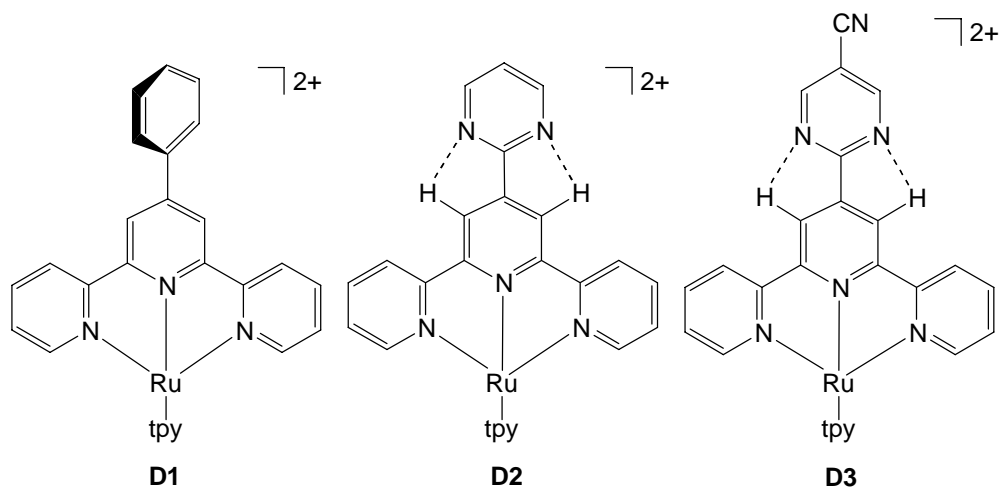
bei Raumtemperatur mit einem Maximum bei 667 nm. Die Lebensdauer des $^3\text{MLCT}$ beträgt 32 ns ($\Phi = 2.7 \times 10^{-4}$).^[18]



Schema 3.2. $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]$ -Komplex **C** mit Lumineszenz bei Raumtemperatur.

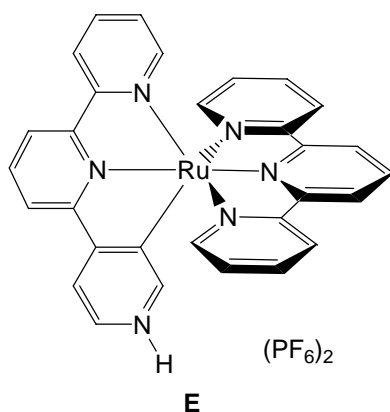
Eine weitere Möglichkeit, die photophysikalischen Eigenschaften von $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ -Komplexen zu verändern, ist die Erweiterung des π -Systems der Liganden. Die einfachste Möglichkeit hierfür ist das Einfügen einer Phenylgruppe in 4'-Stellung des Liganden. Tatsächlich luminesziert $[\text{Ru}(\text{tpy-Ph})_2]^{2+}$ **D1** (Schema 3.3) bei Raumtemperatur mit einer Lebensdauer von etwa 4 ns. Der Grund hierfür ist, dass der $^3\text{MLCT}$ -Zustand stärker stabilisiert wird, als der $^1\text{MLCT}$ -Zustand, denn im Grundzustand ist der Phenylring aus der Ebene des Terpyridinliganden heraus gedreht, weil sich die *ortho*-ständigen Wasserstoffatome des mittleren Pyridin- und des Phenylrings abstoßen. Im angeregten Zustand ändert sich der Diederwinkel zwischen den beiden Ringen und es kommt zu einer coplanaren Konformation. Aus diesem Grund verschiebt sich das Emissionsmaximum ($\lambda_{\text{max}} = 715$ nm) stärker zu niedrigerer Energie, als das Absorptionsmaximum ($\lambda_{\text{max}} = 481$ nm).^[17] Um den Liganden im Grundzustand in eine coplanare Konformation zu zwingen, ersetzten Hanan und Campagna die Phenylgruppe durch eine Pyrimidingruppe, die in der Lage ist, Wasserstoffbrücken von den Pyrimidin-Stickstoffatomen zu den *ortho*-ständigen Wasserstoffatomen zu bilden und so eine Rotation des Rings zu verhindern (**D2**, Schema 3.1). Diese Anordnung erhöht den energetischen Abstand zwischen $^3\text{MLCT}$ - und ^3MC -Zustand. Im Gegensatz zu **D1** wird bei **D2** nicht nur der $^3\text{MLCT}$ -Zustand, sondern auch der $^1\text{MLCT}$ -Zustand stabilisiert, so dass das Absorptionsmaximum leicht zu niedrigerer Energie verschoben wird ($\lambda_{\text{max}} = 486$ nm), die Energie des angeregten MC-Zustands jedoch hoch bleibt. Die Emission hat daher ihr Maximum bei 675 nm mit einer Lebensdauer von 8 ns und einer Quantenausbeute von $\Phi = 2.0 \times 10^{-4}$. Werden am Pyrimidinring zusätzlich elektronenziehende Gruppen, z. B. CN-

Gruppen, eingeführt, steigt die Emissionslebensdauer auf 200 ns ($\Phi = 8.9 \times 10^{-4}$, **D3**) (Schema 3.3).^[19]



Schema 3.3. Bis(terpyridin)ruthenium-Komplexe mit erweitertem π -System.

Wird ein Ligand mit stärkeren σ -Donoreigenschaften koordiniert, führt das zu einer stärkeren Ligandenfeldaufspaltung, die eine Anhebung des 3MC -Zustands zur Folge hat. Dies kann beispielsweise erreicht werden, indem ein Pyridinring eines tpy-Liganden nicht über ein Stickstoff-, sondern über ein carbanionisches Kohlenstoffatom koordiniert (N,N,C -Koordination). Bei 2,2':6',2''-Terpyridin ist das allerdings synthetisch sehr anspruchsvoll, da genau ein Stickstoffatom durch Quarternisierung geschützt werden muss. Geschickter ist es, 2,2':6',4''-Terpyridin zu verwenden, da hier keine N,N,N -Koordination möglich ist. So zeigt der heteroleptische Bisterpyridinkomplex **E** (Schema 3.4) bei Raumtemperatur schwache Lumineszenz bei 790 nm.^[20]

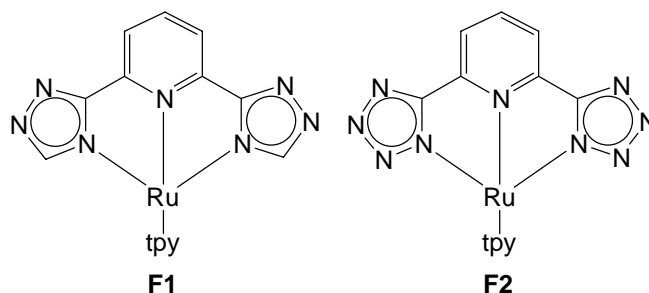


Schema 3.4. Heteroleptischer Rutheniumkomplex mit 2,2':6',2''- und 2,2':6',4''-Terpyridinliganden.

Durch den stärkeren σ -Donorcharakter des koordinierten anionischen Kohlenstoffatoms wird das HOMO destabilisiert, was zu einer Abnahme der MLCT-Energie führt, da das LUMO auf

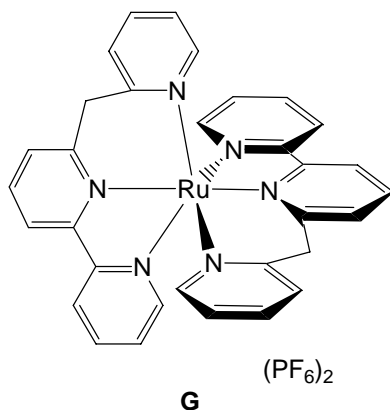
dem *N,N,N*-koordinierten tpy-Liganden lokalisiert ist. Aus diesem Grund ist der energetische Abstand zwischen Grund- und ³MLCT-Zustand klein, wodurch strahlungslose Relaxation ermöglicht wird.^[20]

Vos und Ward zeigten, dass die Lumineszenzlebensdauer von Ru(tpy)₂-Komplexen um zwei Größenordnungen erhöht werden kann, wenn die beiden äußeren Pyridylringe eines tpy-Liganden durch Triazolyl- oder Tetrazolylringe ersetzt werden. Durch die stärkeren σ-Donoreigenschaften des Liganden steigt die Ligandenfeldaufspaltung, d.h. der ³MC-Zustand wird energetisch erhöht und der Energieunterschied zwischen ³MLCT- und ³MC-Zustand vergrößert. Das führt dazu, dass **F1** und **F2** (Schema 3.5) Lumineszenz bei Raumtemperatur mit Maxima bei 692 bzw. 680 nm und Lebensdauern von 70 bzw. 42 ns zeigen. Durch Protonieren der Stickstoffatome der Liganden wird die Lumineszenz fast vollständig unterdrückt, da der σ-Donorcharakter dadurch deutlich abnimmt. Gleichzeitig verschiebt sich das Emissionsmaximum zu kürzeren Wellenlängen, da die Destabilisierung des Grundzustands durch die negative Ladung des Liganden abnimmt.^[21]



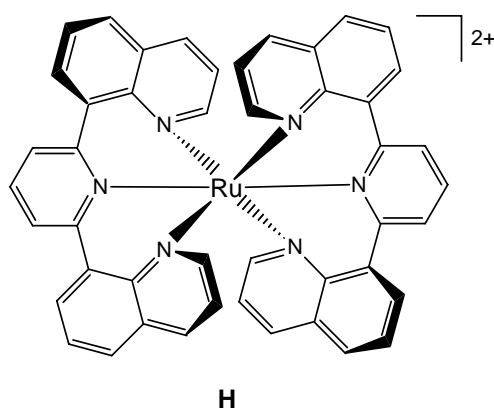
Schema 3.5. Verlängerung der Lumineszenzlebensdauer durch starke σ-Donorliganden.

Eine weitere Möglichkeit, den ³MC-Zustand energetisch anzuheben, besteht darin, den Bisswinkel des Liganden zu verändern, um durch den Abbau von Spannung die Ligandenfeldaufspaltung zu maximieren. Hammarström führte eine Methylengruppe zwischen zwei Pyridinringe des Terpyridins ein und machte den Liganden damit flexibler, so dass der homoleptische Komplex **G** (Schema 3.6) sein Absorptionsmaximum bei 477 nm besitzt und bei 655 nm mit einer Lebensdauer von 15 ns emittiert.^[22]



Schema 3.6. Größere Ligandenfeldaufspaltung durch Optimierung des Bisswinkels der Liganden.

Dieser Ansatz wurde von der gleichen Arbeitsgruppe noch verbessert, indem sie 2,6-Bis(8'-chinoliny)pyridin (Bqp) als tridentate Liganden einsetzten (Schema 3.7). Der unsubstituierte homoleptische Ru-Komplex **H** besitzt ein nahezu perfekt oktaedrisch koordiniertes Rutheniumzentrum, was bei Raumtemperatur zu Emission bei 700 nm mit einer Lumineszenzlebensdauer von 3 μ s und einer Quantenausbeute von 0.02 führt. Das Absorptionsmaximum liegt bei 490 nm. Diese Lebensdauer übertrifft sogar die des [Ru(bpy)₃]²⁺ und die 4'-Position des Komplexes ist noch substituierbar, wodurch ähnlich den Bisterpyridinkomplexen lineare Moleküle synthetisiert werden können.^[23,24]



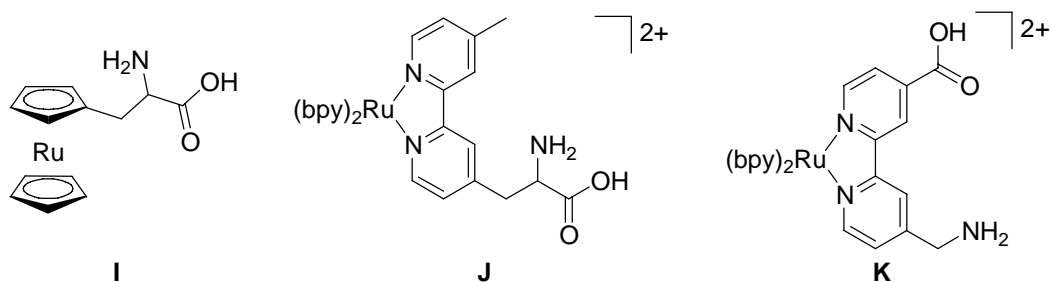
Schema 3.7. (Polypyridin)ruthenium-Komplex mit einer Lumineszenzlebensdauer bei Raumtemperatur von 3 μ s.

3.1.3 Peptide mit Metalloaminosäuren

Metalloaminosäuren, also Verbindungen, die eine Amino- und eine Säuregruppe und zusätzlich ein koordiniertes Metallion tragen, sind interessante Bausteine für zahlreiche Anwendungen, da sie relativ leicht über Amidbindungen zu Oligoamiden und Peptiden verknüpft werden

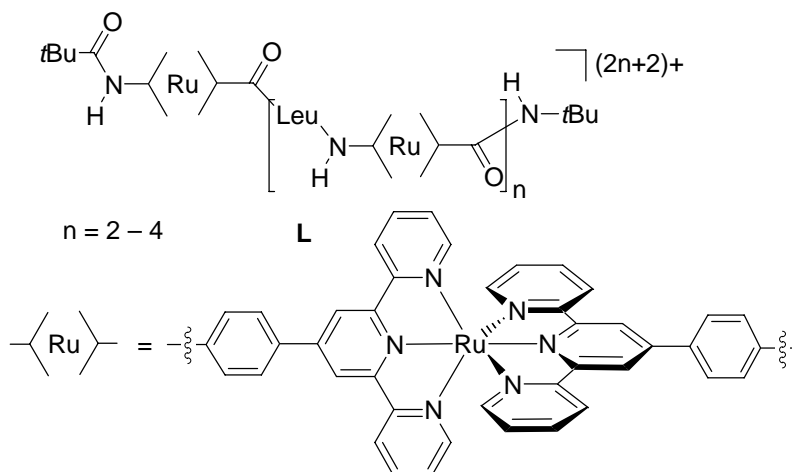
können. Dabei kann man sich dem großen Repertoire der Amidkupplungsreaktionen der organischen Peptidsynthese bedienen.^[49] In Proteinen und Enzymen wird häufig die Richtung der stattfindenden Prozesse, z. B. Elektronen- oder Energietransfer, durch die Amidbindung vorgegeben. Werden photo- oder elektroaktive Bausteine, wie Metalloaminosäuren in Peptide eingebaut, so können die Vorteile beider Verbindungsklassen kombiniert werden: die Metallkomponente birgt die Funktionalität und die Proteinstruktur die Richtung.

Metalloaminosäuren mit Ruthenium sind bereits seit vielen Jahren bekannt. Knapp stellte eine Ruthenocen enthaltende Aminosäure **I** vor, die das Metallzentrum in der Seitenkette trägt, ähnlich wie die (Bipyridin)ruthenium-Aminosäure von Bowler, in der der bpy-Ligand an ein Alanin-Fragment gebunden ist (**J**) (Schema 3.8).^[25,26] McCafferty variierte das Prinzip der α -Aminosäure und platzierte das Metallzentrum im Rückgrat des Moleküls **K** (Schema 3.8). Jedoch befindet sich auch hier das Metallion nicht direkt im Zentrum der Aminosäure, d.h. nicht zentral zwischen der Amino- und der Säurefunktion, so dass eine Peptidkette mit solchen Bausteinen eine Helix bildet.^[27]



Schema 3.8. Verschiedene Rutheniumaminosäuren.

Für die angestrebten photophysikalischen Eigenschaften sowie Elektronen- oder Energietransfer zwischen den Bausteinen ist es allerdings vorteilhafter, wenn das aktive Zentrum im Rückgrat des Moleküls liegt. Die Möglichkeiten der Relaxation eines angeregten Zustands werden so minimiert und können damit besser auf Emission, Elektronen- oder Energietransfer beschränkt werden. Uyeama baute das Peptid **L** auf, das eine (Bisterpyridin)ruthenium-Aminosäure enthält, in der das Ruthenium(II)-Ion im Zentrum des Moleküls liegt (Schema 3.9). Der schrittweise Aufbau durch Koordination von Ruthenium(II)-Ionen an amidverknüpfte Liganden führte zu Komplexketten mit bis zu fünf Gliedern. Die $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ -Bausteine sind dabei durch Leucinylfragmente voneinander getrennt, was trotz der Rigidität der Rutheniumbausteine zu einer helikalen Sekundärstruktur der Peptidkette führt. Dabei wurde aufgrund der Leucinyl-Fragmente keine Wechselwirkung zwischen den Rutheniumbausteinen beobachtet.^[28]



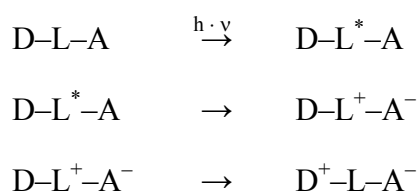
Schema 3.9. Bis(terpyridin)ruthenium-Aminosäure in einer Peptidkette.

3.2 Elektronen- und Energietransfer

Systeme aus verschiedenen Komponenten, wie mehrkernigen Metallkomplexen oder Metallkomplexen mit photo- oder elektroaktiven Substituenten sind von großem Interesse, um an ihnen Energie- und Elektronentransfer, sowie lichtinduzierte Ladungstrennung zu studieren. Diese Prozesse sind wichtig, um Systeme zur künstlichen Photosynthese aufzubauen. Auch Anwendungen wie molekulare Drähte, Photokatalyse, Energieumwandlung und Informationsspeicherung verlangen nach einem besseren Verständnis solcher Vorgänge. Die Voraussetzung hierfür ist ein gerichteter Energie- oder Elektronentransfer, der asymmetrische Mehrkomponentensysteme erfordert, wie es z.B. Metallodendrimere sind.^[29]

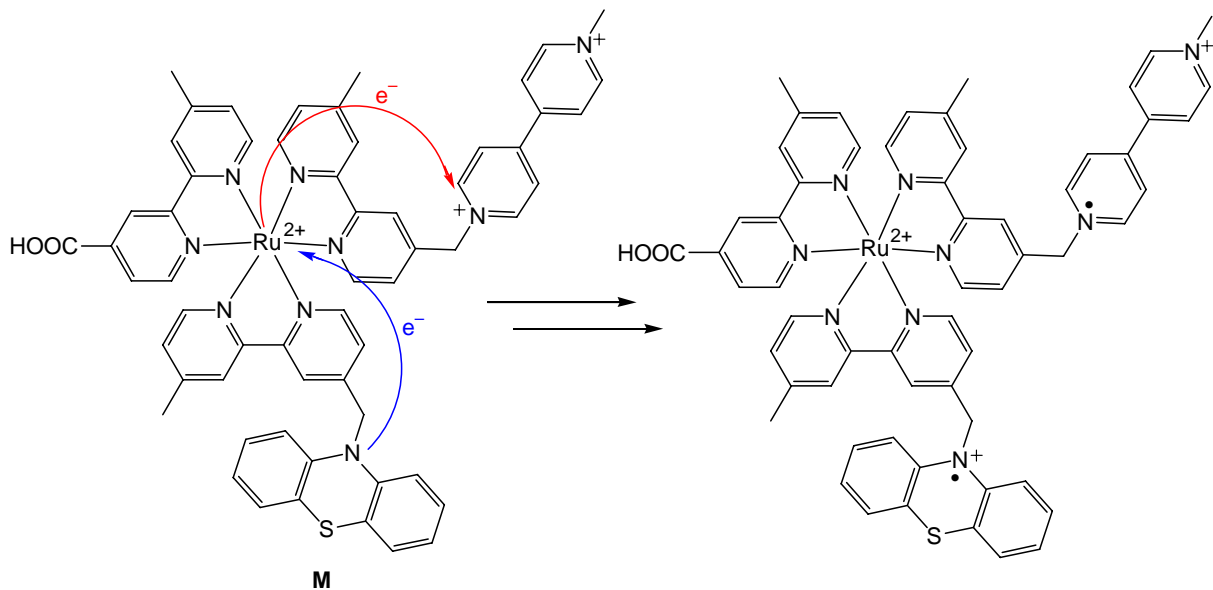
3.2.1 Elektronentransfer und ladungstrennter Zustand

Um einen photoinduzierten ladungstrennten Zustand zu erreichen, benötigt man einen Lichtsammler (L), der Lichtenergie absorbiert, einen Akzeptor (A), der das angeregte Elektron aufnimmt und einen Donor (D), der den Lichtsammler wieder reduziert:



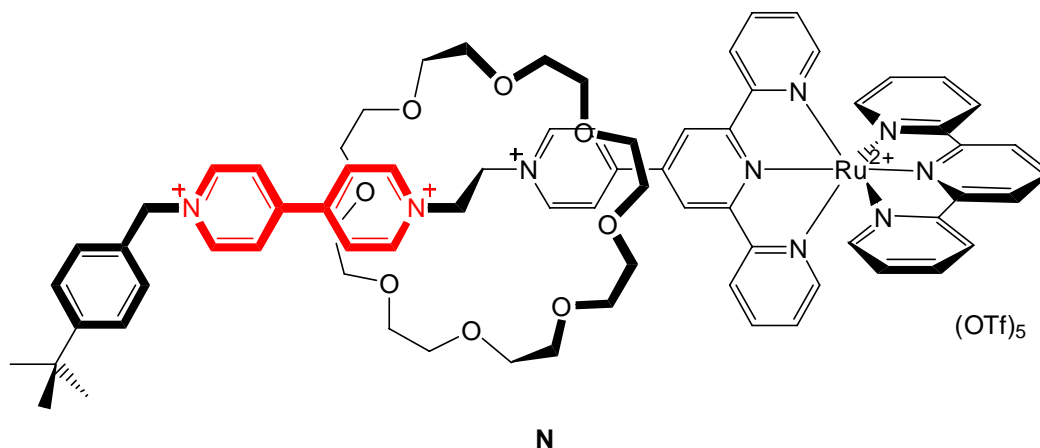
Meyer synthetisierte einen trisheteroleptischen (Bipyridin)ruthenium-Komplex **M** (Schema 3.10), der ein solches System darstellt. Als Akzeptor dient hier eine Methylviologen-Gruppe,

die mit einem der bpy-Liganden verknüpft ist. Ein an den anderen bpy-Liganden substituiertes Phenothiazenylfragment bildet die Donoreinheit, während der $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Komplex selbst als Lichtsammler fungiert (Schema 3.10). Wird der MLCT des Komplexes angeregt, findet ein Photoelektronentransfer (PET) vom Ruthenium(II)-Ion zum Methylviologen statt, gefolgt von einem schnellen zweiten Elektronentransfer von der Phenothiazeneinheit zum Ruthenium(III)-Zentrum. Dadurch wird die $^3\text{MLCT}$ -Lumineszenz des $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Komplexes fast vollständig gelöscht. Die Geschwindigkeit der beiden Elektronentransferprozesse wurde mittels Transienten-Absorptionsspektroskopie bestimmt.^[30]



Schema 3.10. Donor–Chromophor–Akzeptor-System zur Erzeugung ladungstrennter Zustände: 1. Photoelektronentransfer zur Akzeptoreinheit (rot), 2. Reduktion des photoaktiven Zentrums durch die Donoreinheit (blau).

Die Eigenschaften des Donor/Akzeptor-Paares müssen fein abgestimmt sein, damit das System funktioniert. Der Bis(terpyridin)ruthenium-Komplex **N** trägt eine kovalent gebundene Rotaxaneinheit, also eine Viologeneinheit auf der ein Kronethermolekül „steckt“, auf die ein photoinduzierter Elektronentransfer möglich ist. Im Gegensatz zum Vergleichskomplex ohne Rotaxaneinheit $\{[(\text{tpy})\text{Ru}(\text{tpy}-\text{PyMe})]^{3+}\}$ ist die Lumineszenz des Komplexes **N** ohne Kronenether gelöscht, weil das Photoelektron auf das 4,4'-Bipyridylfragment (rot) übertragen wird. Dieser Prozess verlangsamt sich etwa um den Faktor drei, wenn der [24]Krone-8-Ring auf der $\text{N}^+-\text{C}-\text{C}-\text{N}^+$ -Achse „steckt“ (Schema 3.11).^[31]



Schema 3.11. Bis(terpyridin)ruthenium-Komplex mit Rotaxan-Substituent.

Da der Komplex ohne Kronenether auch geringe Absorption bei sehr niedriger Energie ($\lambda = 730, 910 \text{ nm}$) zeigt, die bei Anwesenheit von Kronenether jedoch verschwindet, wurden die Absorptionen Übergängen vom Metallatom zu den unbesetzten π^* -Orbitalen der 4,4'-bpy-Einheit zugeschrieben. Diese sind möglich, wenn die Ethylbrücke eine *cisoid*e Konformation einnimmt, das 4,4'-bpy-Fragment also räumlich nahe der $\text{Ru}(\text{tpy})_2$ -Einheit ist.^[32] Deshalb, und wegen der aliphatischen Ethylbrücke selbst, kann davon ausgegangen werden, dass der Elektronentransfer nicht über die Bindung verläuft, sondern durch den Raum. Der Grund für die Verlangsamung des PET liegt also in der Versteifung des Rotaxanfragmentes, das durch den Kronenether in eine *transoid*e Konformation gezwungen wird. Bei 77 K zeigen alle Komplexe Lumineszenz, da der ladungstrennte Zustand in der festen Matrix aufgrund fehlender polarer Wechselwirkungen destabilisiert ist (Abbildung 3.3).^[31,33]

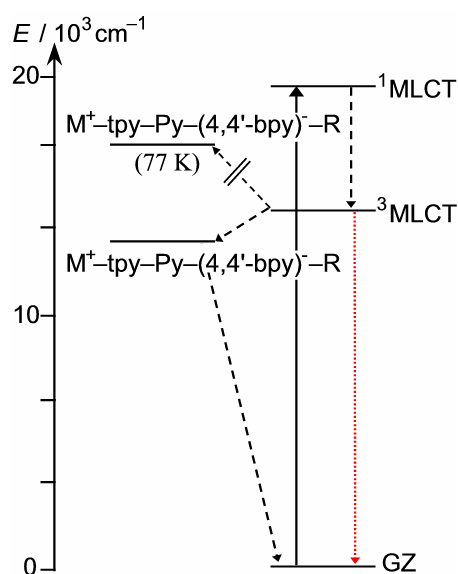
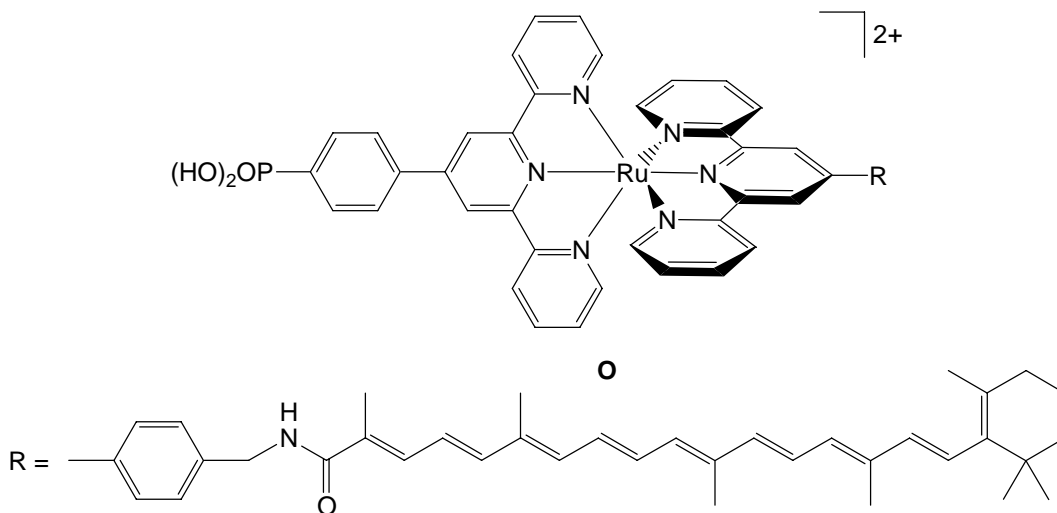


Abbildung 3.3. Energiediagramm des Rotaxan-substituierten Komplexes N.

Einen doppelten Elektronentransfer konnte Wolpher bei einem an TiO_2 immobilisierten Bis(terpyridin)ruthenium-Komplex (**O**) beobachten. Dieser wurde über eine Phosphonsäuregruppe in 4'-Stellung des einen tpy-Liganden an den Halbleiter adsorbiert. Der zweite tpy-Ligand trägt in 4'-Stellung eine β -Carotingruppe als Elektronendonator (Schema 3.12).^[36]

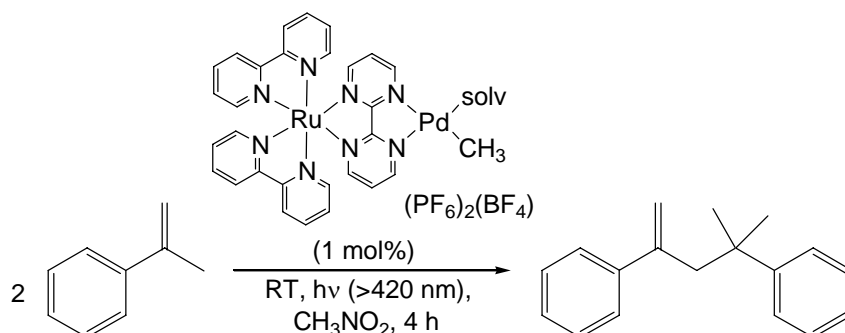


Schema 3.12. $\text{Ru}(\text{tpy})_2$ -Komplex **O** mit β -Carotingruppe als Elektronendonator.

Da diese Gruppe eine starke Absorption zwischen 400 und 500 nm besitzt,^[34] wurde der Komplex bei 520 nm angeregt, wo nahezu nur das $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ -Fragment absorbiert. In Lösung wurden Transienten-Absorptionsspektren des Komplexes gemessen, die auf einen Triplett-Triplett-Energietransfer von der $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ -Einheit zur β -Carotingruppe schließen lassen. Der auf TiO_2 immobilisierte Komplex zeigt dagegen keinen Triplett-Zustand der β -Carotingruppe. Nach Anregung des $^1\text{MLCT}$ erfolgt zunächst die Injektion des Photoelektrons in das Leitungsband des TiO_2 -Trägers, wie er auch in einer Farbstoffsolarzelle stattfindet. Anschließend wird die dadurch erzeugte Ru^{III} -Spezies intramolekular von der Donorgruppe reduziert. Das entstandene Carotinylnradikal erzeugt eine charakteristische Transienten-Absorptionsbande bei 840 nm,^[35] die zeitaufgelöst beobachtet werden konnte. Dieser ladungstrennte Zustand wird in weniger als 10 ns aufgebaut und seine Lebensdauer beträgt wenige μs .^[36]

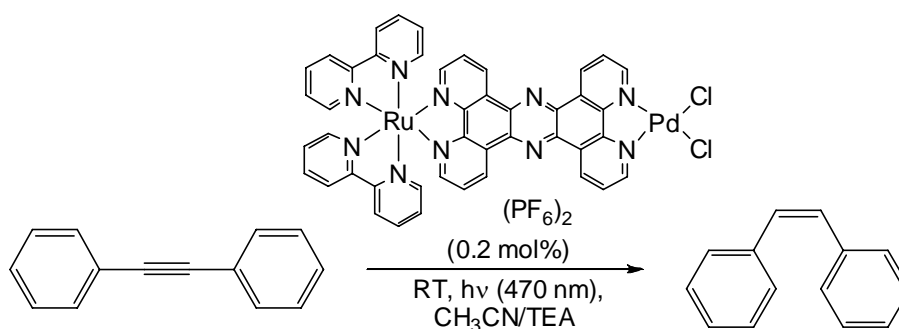
In photokatalytisch aktiven Substanzen werden häufig (Bipyridin)ruthenium-Fragmente als Sensibilisatoren verwendet. Inagaki und Akita konnten α -Methylstyrol photokatalytisch dimerisieren. Dabei verwendeten sie einen Palladiumkatalysator, der als photoaktives Zentrum einen (Bipyridin)ruthenium-Komplex enthält (Schema 3.13).^[37] Dieser wird angeregt

und überträgt die Anregungsenergie auf das katalytisch aktive Palladium(II)-Fragment. An diesem findet dann die katalytische Dimerisierung statt.



Schema 3.13. Photokatalytische Dimerisierung von α -Methylstyrol mit (Polypyridin)ruthenium-Einheit als Lichtsammler.

Auch Rau synthetisierte photoaktive Katalysatoren, bestehend aus einem terminalen Ruthenium(II)-Fragment, das als Lichtsammler fungiert, einer (PdCl_2)-Einheit am anderen Terminus, die katalytische Aktivität zeigt, und dazwischen einen verbrückenden Tetrapyridophenazin-Liganden (TPPHZ). Dieser verknüpft die beiden Metallzentren durch ein konjugiertes, reduzierbares π -System miteinander. Mit diesem Katalysator konnte unter milden Bedingungen (25°C , Bestrahlung bei 470 nm) wahlweise Wasserstoff erzeugt oder Tolan zu *cis*-Stilben hydriert werden, ohne dass molekularer Wasserstoff benötigt wurde. Zur Reduktion der beim Photoelektronentransfer entstandenen Ruthenium(III)-Spezies wurde Triethylamin (TEA) eingesetzt, bei dessen Oxidation H^+ entsteht und von dessen Konzentration deshalb auch die gebildete Menge Wasserstoff abhängig ist (Schema 3.14).^[6]



Schema 3.14. Photokatalytische Hydrierung von Tolan zu *cis*-Stilben.

Bei photolytischen Reaktionen besteht grundsätzlich die Gefahr der Zersetzung des Komplexes, so dass die katalytische Wirkung dabei gebildeten Platin-Clustern zu verdanken wäre. Die Hydrierung zu *cis*-Stilben beweist allerdings die homogene Katalyse am Komplex, denn bei der heterogenen Pt-Katalyse entsteht bevorzugt das *trans*oide Isomer.

3.2.2 Energietransfer

Statt eines Elektrons kann auch Energie von einem Molekül(teil) auf ein anderes übertragen werden. So kann z.B. der Abstand zweier Fluorophore durch FRET (Fluorescence Resonance Energy Transfer) bestimmt werden. Dabei wird ein Fluoreszenzfarbstoff angeregt, der als Donor wirkt. Dieser gibt die aufgenommene Energie nicht als Lichtquant wieder ab (Emission), sondern überträgt sie strahlungslos durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auf das Akzeptor-Fluorophor. Die folgende Emission erfolgt dann bei der Wellenlänge des Akzeptors. Durch die Abnahme der Donor- und die Zunahme der Akzeptorfluoreszenz kann so der Abstand zwischen ihnen bestimmt werden.^[38] Dieser Prozess wird allgemein als Hinweis auf einen Energietransfer vom Donor auf den Akzeptor gewertet.

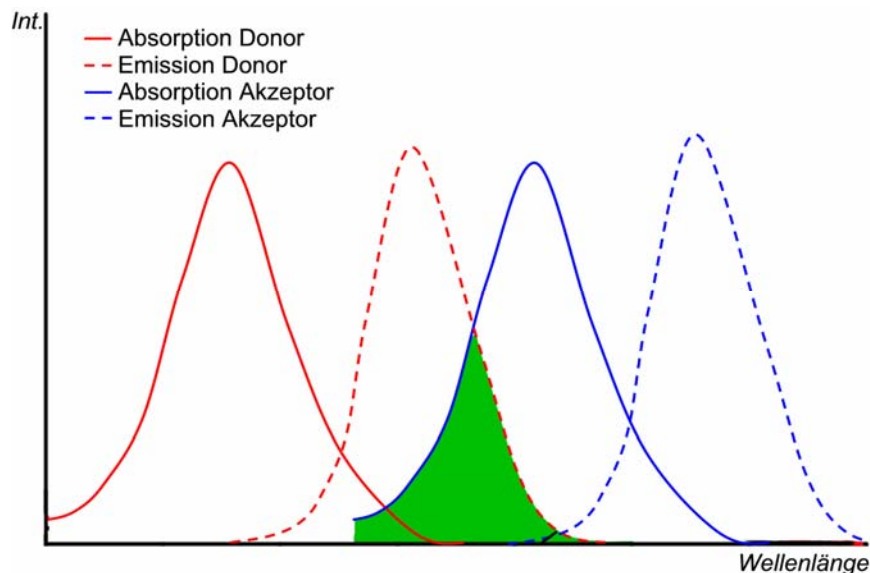


Abbildung 3.4. Photophysikalische Voraussetzungen für ein FRET-Paar.

Dabei müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

1. Das Emissionsspektrum des Donors muss mit dem Absorptionsspektrum des Akzeptors überlappen (Abbildung 3.4, grüner Bereich)
2. Die elektronische Schwingungsebenen von angeregtem Donor und Akzeptor müssen überlappen (Abbildung 3.5)
3. Der Abstand zwischen Donor und Akzeptor darf nur wenige Nanometer betragen.

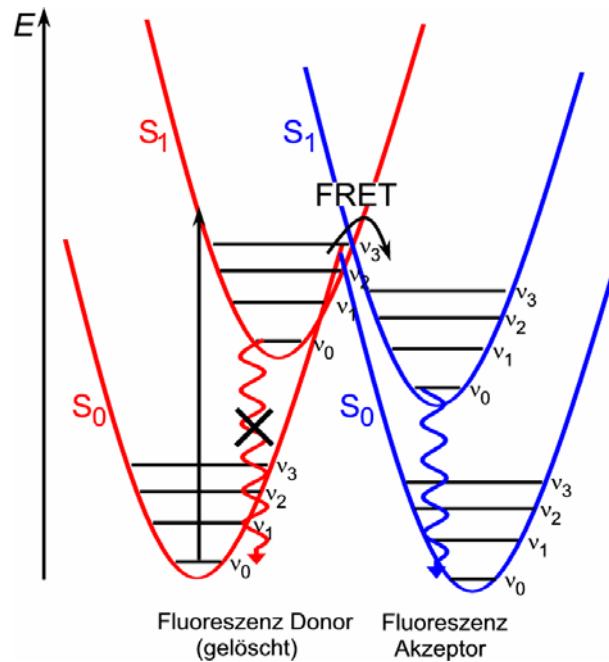


Abbildung 3.5. Mögliche Prozesse in einem multichromophoren (Komplex-) System.

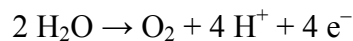
Diese strahlungslose Energieübertragung durch Dipol–Dipol-Wechselwirkungen wird Förster-Mechanismus genannt. Der Transfer der Energie verläuft entlang der Dipol-Schwingungsebenen durch den Raum. So können Entfernungen bis zu 50 Å überwunden werden. Die Wahrscheinlichkeit eines Energietransfers vom Donor zum Akzeptor über den Förstermechanismus, d.h. über Dipol–Dipol-Wechselwirkungen (s.o.), ist von der Lumineszenzlebensdauer τ des Donors und dem Abstand R zwischen Donor und Akzeptor abhängig und kann durch Fermis Goldene Regel beschrieben werden. Eine Zusammenfassung führt zu folgender Gleichung der Energietransferkonstante k_F :

$$k_F = \frac{1}{\tau} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6$$

Dabei ist R_0 (Försterradius) der Abstand, bei dem Energietransfer und Emission des Donors in gleichem Maß stattfinden. Die Wahrscheinlichkeit einer Übertragung, also die Energietransfereffizienz, ist mit R^{-6} vom Abstand der Chromophore abhängig.^[39]

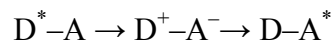
Im Photosystem I (PSI) in Pflanzen wird die aus dem Sonnenlicht absorbierten Energie durch Chlorophyllmoleküle nach diesem Mechanismus übertragen. Dabei verläuft der Energietransfer der Lichtantennen, also der Donor- bzw. Akzeptor-Chromophore, immer von solchen mit hoher Anregungsenergie zu solchen mit niedriger. Die Absorptions- und Emissionsspektren der Akzeptoren sind also gegenüber denen der Donoren generell rotverschoben. Dafür sind die Chlorophyllmoleküle in Lichtsammelkomplexen organisiert, die so angeordnet sind, dass

einerseits eine möglichst große absorbierende Fläche gebildet wird und andererseits ein energetischer Trichter entsteht, der die absorbierte Energie zum sogenannten Reaktionszentrum leitet. Diese Kaskade verschiedener Chlorophyll-Chromophore, mit genau abgestimmten Absorptions- und Emissionseigenschaften leitet die Energie zum Reaktionszentrum, das ebenfalls aus zwei Chlorophyllmolekülen besteht, dem sogenannten Special Pair. Dessen Anregung führt zu einem ladungstrennten Zustand, der als erster Schritt der Photosynthese betrachtet werden kann. Die Ladungstrennung ermöglicht mit Hilfe des Oxygen Evolving Complex (OEC) die katalytische Spaltung von Wasser:^[40]



Diese Elektronen werden zur Reduktion von NADP^+ zu NADPH genutzt, welches wiederum in der sogenannten Dunkelreaktion CO_2 zu Kohlenwasserstoffen reduziert.^[41]

Eine weitere Möglichkeit des Energietransfers beschreibt der Dexter Mechanismus.^[42] Dieser geht von einer Übertragung der Energie durch doppelten Elektronentransfer aus. Der Donor überträgt ein energetisch angeregtes Elektron auf den Akzeptor, der wiederum ein nicht angeregtes Elektron zurück auf den Donor überträgt. Dieser Vorgang kann mehr oder weniger konzertiert verlaufen. Dabei entsteht intermediär ein ladungstrennter Zustand (D^+-A^-), der umso ausgeprägter ist, je weniger konzertiert der doppelte Elektronentransfer stattfindet:

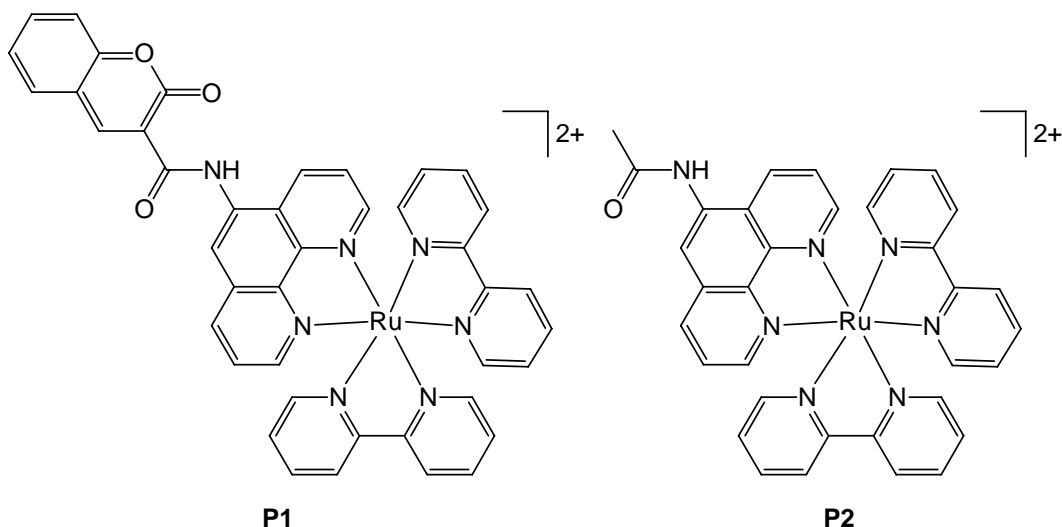


Für den Dexter-Mechanismus müssen die Orbitale von Donor und Akzeptor notwendigerweise überlappen, dadurch spielt die räumliche Anordnung von Donor und Akzeptor eine große Rolle. Da der Elektronentransfer über die Orbitale verläuft, also entlang der Bindungen, und mit dem Abstand zwischen Donor und Akzeptor exponentiell abnimmt, wirkt der Dexter-Mechanismus im Nahbereich bis ca. 10 \AA ^[43] und wird oft bei intramolekularem Energietransfer beobachtet. Die Energietransferkonstante k_D des Dextermechanismus beschreibt die folgende Gleichung:

$$k_D = K J e^{\frac{-2R}{L}}$$

Dabei ist K die spezifische Orbitalwechselwirkung, die durch die geometrische Anordnung von Donor und Akzeptor bestimmt wird, J das Überlappungsintegral und R der Donor-Akzeptor-Abstand und L eine Konstante.^[42]

Durch Energietransfer kann der Absorptionsbereich eines Chromophors um die Absorption eines Donors vergrößert werden, wenn Donor und Akzeptor einen günstigen Abstand und eine günstige Ausrichtung zueinander haben. Castellano synthetisierte den $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen-NHCOR})$ -Komplex **P1** (phen = Phenanthrolin, R = Cumarin als Donor) (Schema 3.15).



Schema 3.15. Rutheniumkomplex mit Lichtantenne (links) und Vergleichskomplex (rechts).

R ist ein über eine Amidbrücke kovalent gebundener Cumarin-Farbstoff, der sein Absorptionsmaximum bei 341 nm hat, während der Komplex selbst bei 451 nm absorbiert. Als Vergleichskomplex wurde der methylsubstituierte Komplex $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen-NHCOCH}_3)]^{2+}$ **P2** untersucht ($\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$).

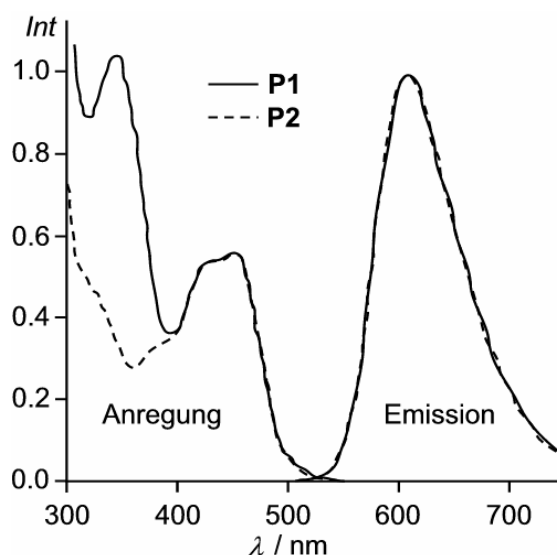
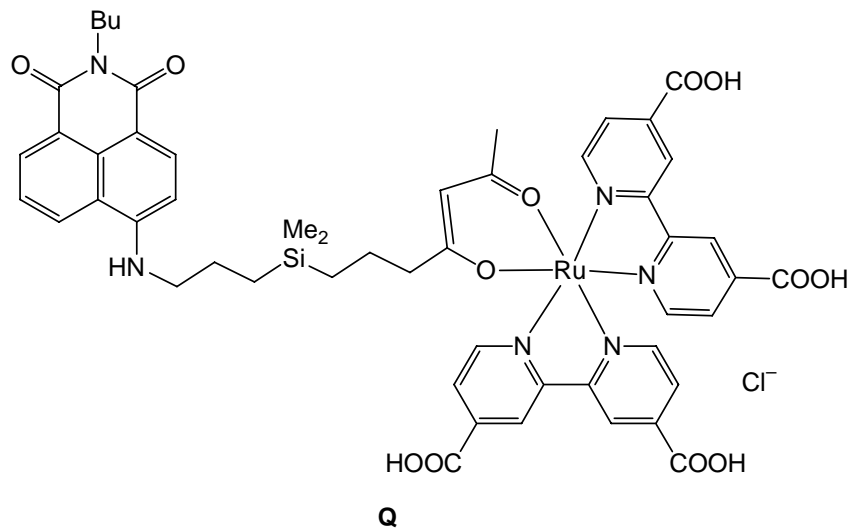


Abbildung 3.6. Anregungs- und Emissionsspektren von **P1** (—) und **P2** (---).^[44]

Beide Verbindungen zeigen ausgeprägte Lumineszenz ($\lambda_{\text{max}} = 606 \text{ nm}$) mit Lebensdauern von $\sim 1 \mu\text{s}$ und hohen Quantenausbeuten. Wird der Cumarin-substituierte Komplex **P1** im UV-

Bereich angeregt, überträgt der Cumarin-Farbstoff die Anregungsenergie strahlungslos auf den Rutheniumkomplex, der dann bei 606 nm emittiert. Betrachtet man die Anregungsspektren für das Emissionsmaximum, zeigt sich, dass eine solche Lichtantenne den Absorptionsbereich einer Verbindung signifikant vergrößern kann (Abbildung 3.6).^[44]



Schema 3.16. Farbstoff für DSSC mit organischem Chromophor als Lichtantenne.

Siegers zeigte, dass dieses Prinzip den Photostrom in DSSCs verstärken kann, indem er einen Farbstoff synthetisierte, der ein organisches Chromophor als kovalent gebundene Donoreinheit trägt (**Q**, Schema 3.16). Die Eigenschaften von **Q** als Farbstoff in einer DSSC wurde mit dem unsubstituierten Derivat verglichen. Dabei zeigte sich, dass die resultierende Strommenge, vor Allem bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge, bei der die Lichtantenne absorbiert (~450 nm) (Abbildung 3.7), deutlich größer wird. Die Energietransfer-Effizienz vom Chromophor zum Komplex wurde hieraus auf 85% berechnet.^[45,46]

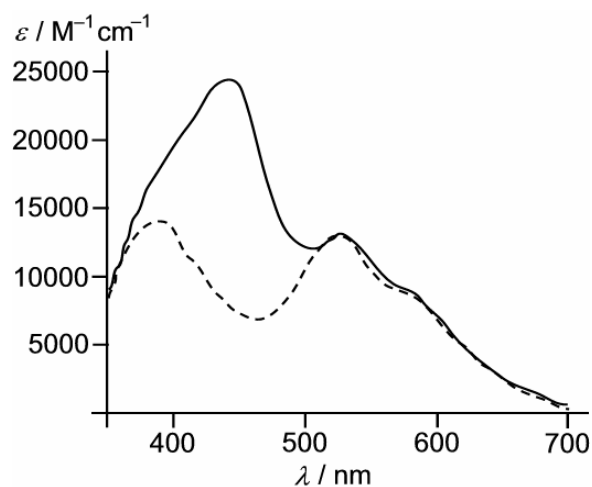
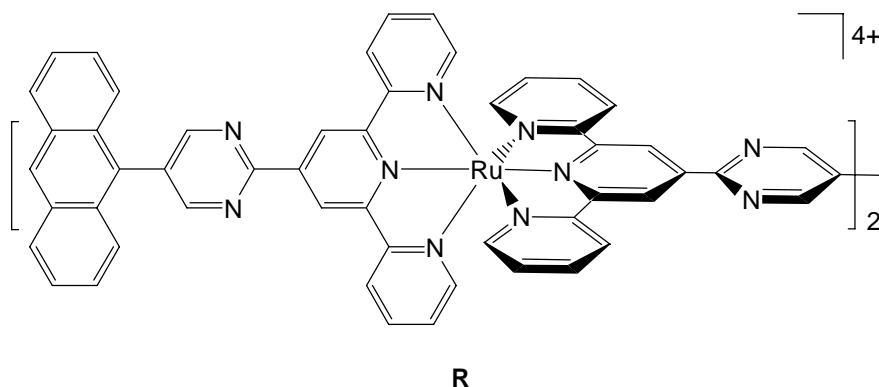


Abbildung 3.7. Absorptionsspektren von **Q** (—) und Vergleichskomplex ohne organisches Chromophor (---).^[45]

Organische Chromophore können auch die Lumineszenzlebensdauer τ von Bis(terpyridin)-ruthenium-Komplexen verlängern. Der 9-Anthracenyl-substituierte Bis(terpyridin)ruthenium-Komplex **R** (Schema 3.17) hat eine Emissionslebensdauer von 1 μs , während die Lebensdauer des Vergleichskomplexes ohne Anthracen nur 65 ns beträgt.



Schema 3.17. Anthracen-substituierter Rutheniumkomplex **R** mit sehr langer Emissionslebensdauer.

Der Grund hierfür ist die energetische Lage des Triplettzustands des Anthracens (^3Ant), der etwas niedriger als der $^3\text{MLCT}$ des Komplexes liegt. Eine thermische Äquibrierung ist entsprechend der Boltzmannverteilung möglich. Der ^3Ant -Zustand ist der niedrigste Triplettzustand des Moleküls und hat eine sehr viel längere Lebensdauer, als der $^3\text{MLCT}$ des Komplexes. Bei Anregung findet ein Energietransfer vom ^3Ant zum $^3\text{MLCT}$ statt, der durch Emission in den Grundzustand relaxiert. Da der Energietransfer deutlich schneller ist, als die Emission, wird der $^3\text{MLCT}$ -Zustand aus dem ^3Ant -Zustand repopuliert (Abbildung 3.8). Man kann den ^3Ant -Zustand also als Reservoir für den $^3\text{MLCT}$ -Zustand des Komplexes bezeichnen. Bei 77 K wird fast ausschließlich Emission aus dem ^3Ant beobachtet, da der Übergang zum $^3\text{MLCT}$ bei niedriger Temperatur gehindert ist.^[47]

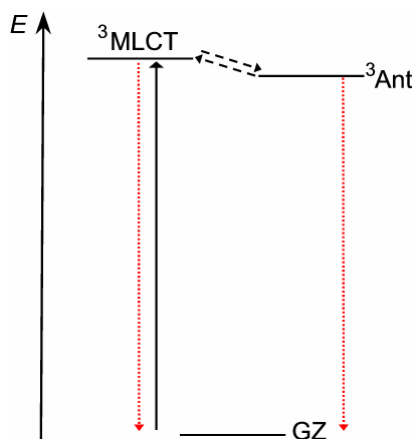
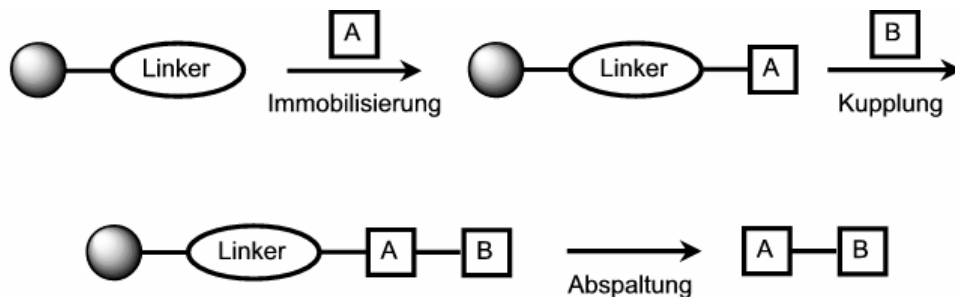


Abbildung 3.8. Energiediagramm des Anthracen-substituierten Komplexes **R**.

3.3 Festphasensynthese

Für die gezielte Darstellung von Peptiden entwickelte Merrifield schon vor über 45 Jahren das Prinzip der Festphasensynthese.^[48] Hierbei wird ein Molekül über einen Linker an ein unlösliches Polymer, meist ein Polystyrolharz, gebunden. Nacheinander können dann verschiedene Bausteine angeknüpft werden, so dass z.B. eine Peptidkette entsteht. Da ein Reaktionspartner an die feste Phase gebunden ist, kann der andere im Überschuss zugegeben, und nicht umgesetztes Material einfach durch Waschen und Filtrieren entfernt werden. Das führt zu nahezu vollständigem Umsatz des immobilisierten Reaktionspartners. Damit die Kette länger werden kann, muss jedes Glied zwei zur Kupplung befähigte Gruppen besitzen, im Fall der Aminosäuren also eine Amino- und eine Carbonsäuregruppe. Um zu verhindern, dass der Reaktand in Lösung mit sich selbst reagiert, muss immer eine Funktion geschützt und nach der Kupplung an die Festphase wieder entschützt werden. Wenn alle Bausteine der Peptidkette zur gewünschten Sequenz verbunden wurden, kann das fertige Produkt durch Zugabe von z.B. Säure oder Fluoridionen vom Linker getrennt und isoliert werden (Schema 3.18).^[49]

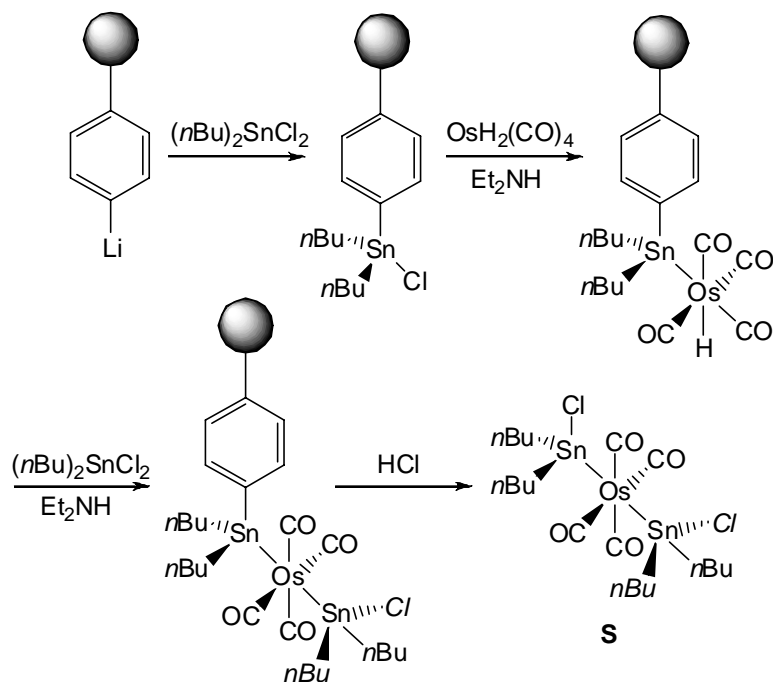


Schema 3.18. Prinzip der Festphasensynthese.

Die Vorteile der Festphasensynthese sind folgende:

- Nahezu quantitativer Umsatz durch Einsetzen eines Reaktionspartners im Überschuss.
- Leichte Aufreinigung (Waschen und Filtrieren).
- Automatisierbarkeit der wiederkehrenden Reaktionsschritte.

Obwohl die Festphasensynthese in der organischen Chemie weit verbreitet ist, wurde sie selten zur Synthese anorganischer Substanzen wie Koordinationsverbindungen angewendet. So bedienten sich Burlitch und Winterton schon 1975 dieser Methode, um mehrkernige Zinn-Osmium-Komplexe zu synthetisieren.^[50]

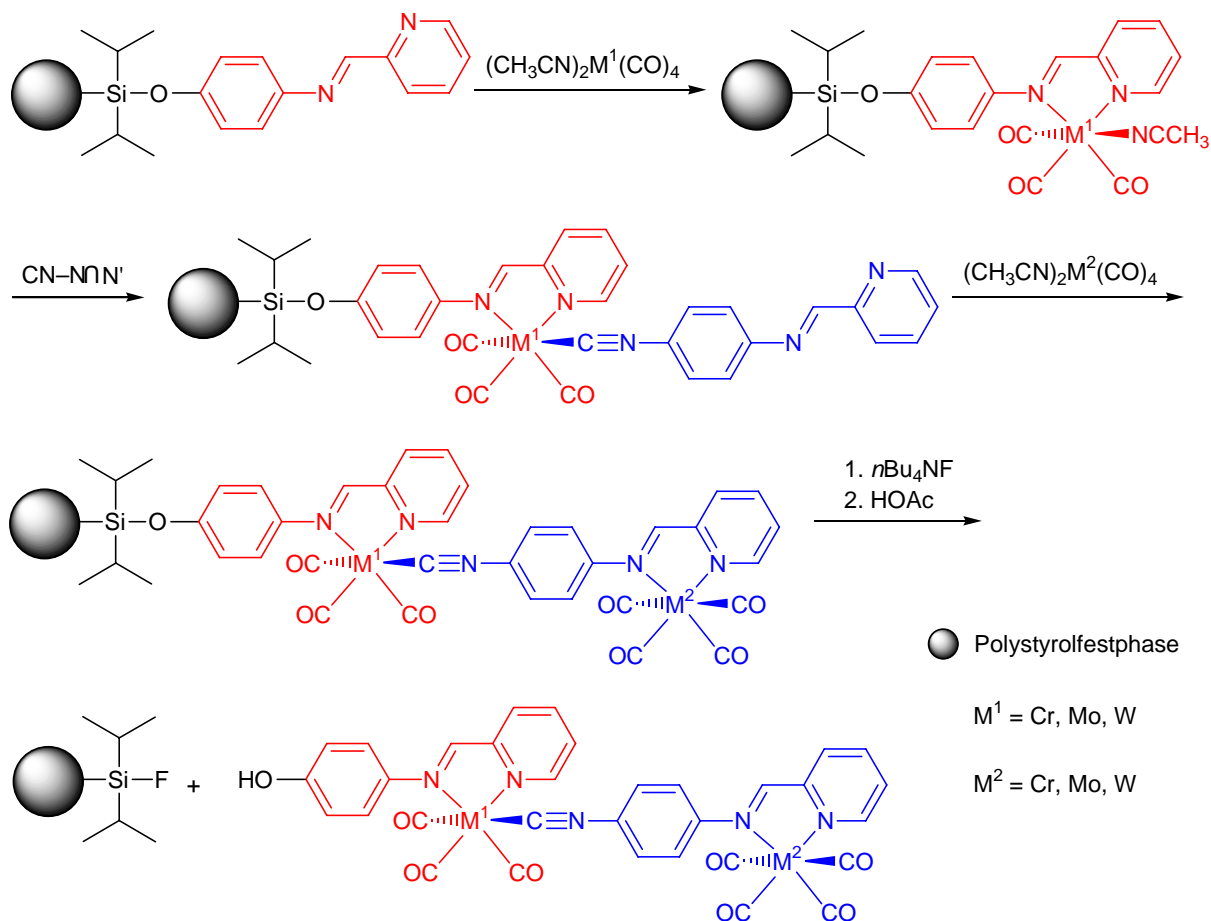


Schema 3.19. Durch Festphasensynthese erhaltener mehrkerniger Sn-Os-Komplex.

Sie benutzten ein Copolymer aus Styrol und 20% Divinylbenzol als feste Phase, Diethylamin als Kupplungsreagenz und Salzsäure zur Abspaltung des Produkts (orthogonale Abspaltungsbedingungen). So erhielten sie den dreikernigen Komplex *Trans*-bis(di-*n*-butylchlorozinn)-tetracarbylosmium(II) (Schema 3.19).^[50] Danach jedoch blieb die Festphasensynthese in der anorganischen Chemie mehr oder weniger auf das Immobilisieren von Katalysatoren beschränkt.^[51] Erst in den letzten Jahren etablierten Reedijk,^[52] Metzler-Nolte^[53] und Heinze^[54] den Aufbau von anorganischen Molekülen an der Festphase durch die Bildung koordinativer Bindungen oder die Verwendung von Komplexen als Bausteine.

Eine Bibliothek dreikerniger Komplexe wurde bereits in unserer Arbeitsgruppe durch Festphasensynthese dargestellt. Dabei wurde an einem Polystyrol/Divinylbenzol-Harz ein Diiminligand über einen Silyletherlinker immobilisiert, an den anschließend $[(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{M}(\text{CO})_3]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) koordiniert wurde. Der resultierende immobilisierte Komplex wurde mit dem verbrückenden Ligand $\text{CN-N}\text{N}$ in einer Ligandenaustauschreaktion umgesetzt (Schema 3.20). An den Liganden mit freier Koordinationsstelle konnte anschließend ein terminales $\text{M}(\text{CO})_4$ -Fragment durch Umsetzung mit $[(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{M}(\text{CO})_4]$ koordiniert werden, was zu zweikernigen Komplexen führte. Durch Wiederholung der vorherigen Reaktionsschritte, Koordination eines $[(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{M}(\text{CO})_3]$ -Fragments, Ligandenaustausch mit $\text{CN-N}\text{N}$ und Umsetzung mit $[(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{M}(\text{CO})_4]$, konnten dreikernige Komplexe erhalten werden. Es wurden Cr-, Mo- und W-Bausteine eingesetzt, die in verschiedener Reihenfolge

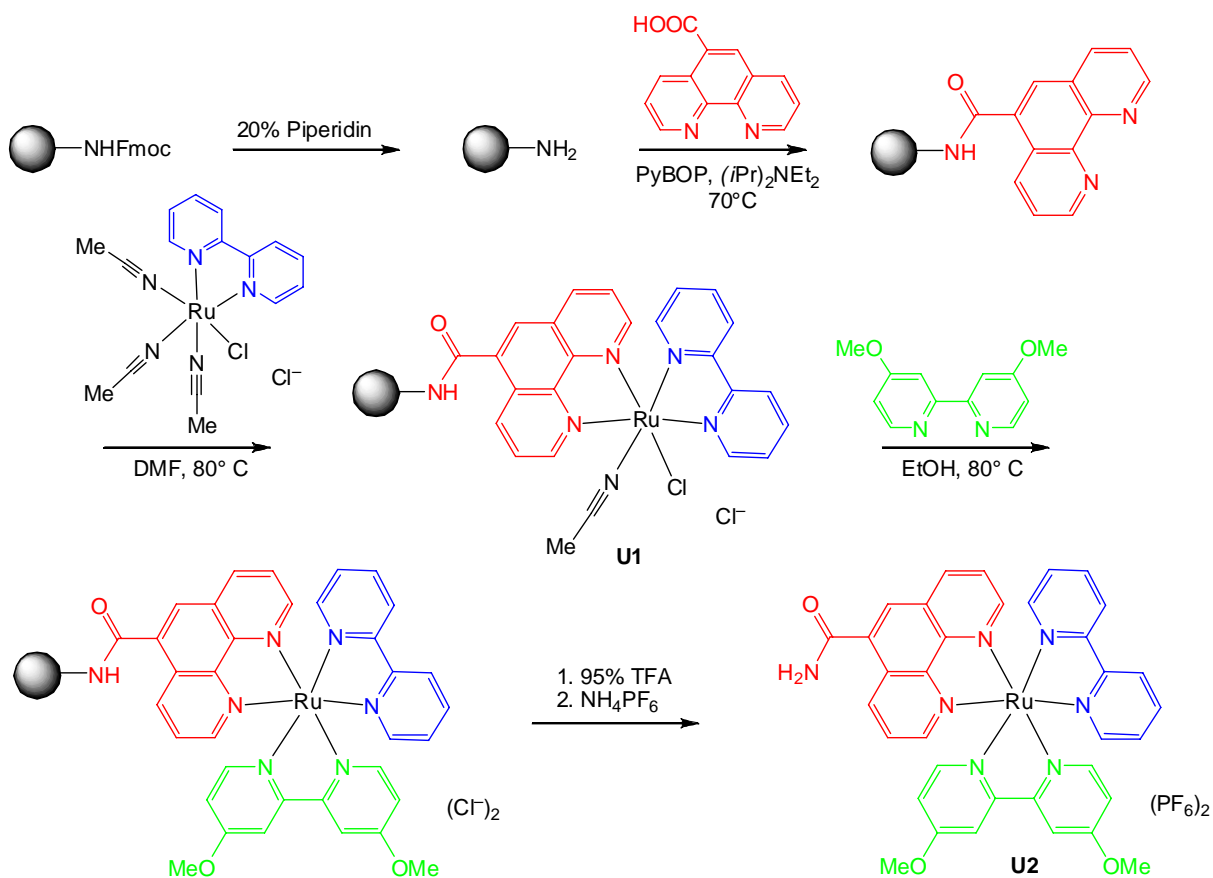
zur Kette aufgebaut wurden. Dabei konnten alle möglichen Sequenzen erhalten werden. Schema 3.20 zeigt den Syntheseweg bis zum zweikernigen Komplex **T**.^[55]



Schema 3.20. Schrittweiser Aufbau einer Bibliothek mehrkerniger Komplexe.

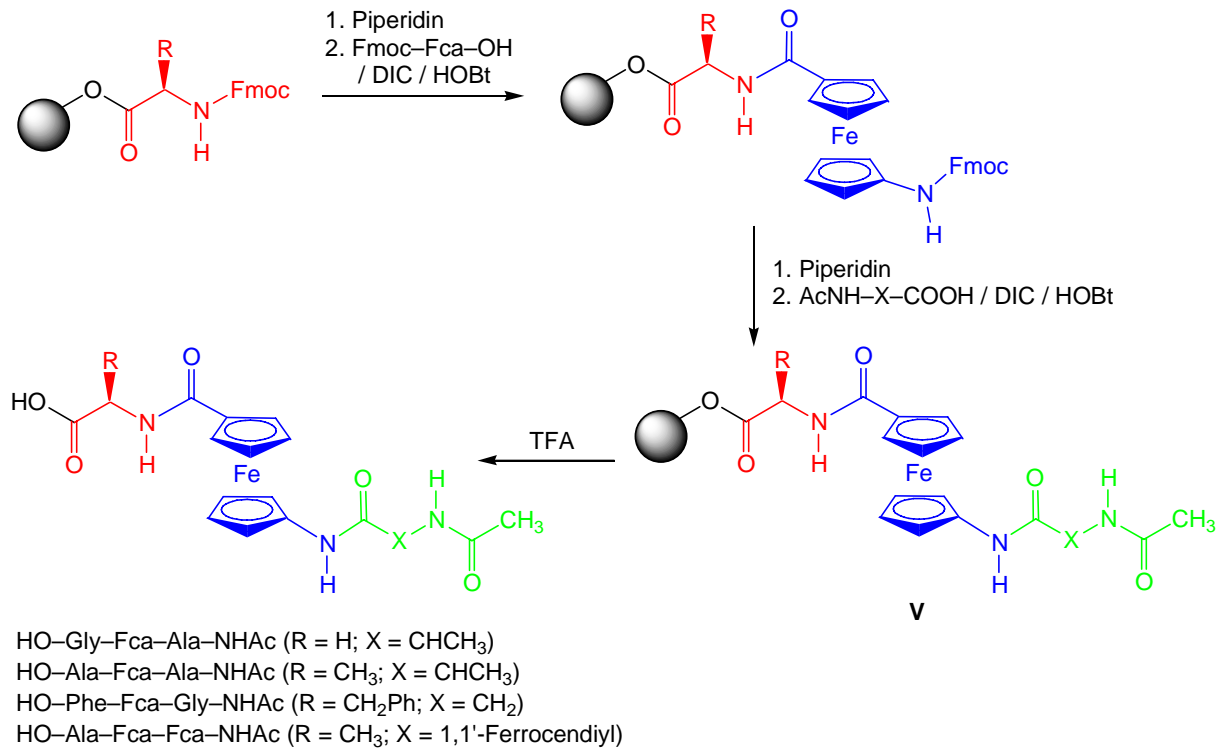
Die räumliche Separierung und starre Orientierung der Moleküle auf der Festphase machte sich Meggers bei der Synthese trisheteroleptischer Bipyridinkomplexe zu Nutze. Die Komplexe wurden schrittweise an einem TentaGel-Harz mit Rink-Linker aufgebaut. Zuerst wurde 1,10-Phenanthrolin-5-carbonsäure mit Hilfe von PyBOP ((Benzotriazol-1-yloxy)-tripyrrolidinphosphonium-hexafluorophosphat) an die Festphase gebunden und dann mit einem Überschuss $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cl}]\text{Cl}$ umgesetzt. In Lösung würde das Arbeiten mit einem Überschuss dazu führen, dass mehrere Phenanthrolinmoleküle an ein Rutheniumzentrum koordinieren. Selbst die Umsetzung mit einem Unterschuss der Rutheniumeinheit könnte das nicht vollständig verhindern und man würde ein schwer zu trennendes Gemisch erhalten. Durch die räumliche Isolation auf der Festphase werden diese Nebenreaktionen minimiert und so wurde ausschließlich der immobilisierte Komplex **U1** erhalten. Dieser wurde schließlich mit 4,4'-Dimethoxy-2,2'-bipyridin im 10-fachen Überschuss unter UV-Bestrahlung umgesetzt. Nach dem Abspalten vom Harz durch 95% Trifluoressigsäure wurde der trisheterolepti-

sche Komplex **U2** ohne nennenswerte Nebenprodukte mit 56% Ausbeute isoliert (Schema 3.21).^[56]



Schema 3.21. Aufbau eines heteroleptischen (Bipyridin)ruthenium-Komplexes mit drei verschiedenen Liganden an der Festphase.

Die direkte Übertragung der Festphasenpeptidsynthese (SPPS) auf anorganische Moleküle beschränkte sich lange auf den Aufbau von Aminosäuren, die anorganische Fragmente in der Seitenkette tragen.^[28,55,56] Im Arbeitskreis Metzler-Nolte und in unserem Arbeitskreis wurde die Festphasensynthese von Oligoamiden entwickelt, die Ferrocenaminosäuren als Bausteine enthalten. Dabei wurden weitgehend Standardmethoden der Fmoc-Festphasenpeptidsynthese verwendet.^[49] Auf diese Weise konnten verschiedene Peptide aus Glycinylnyl-, Alaninylnyl-, Phenylalaninylnyl- und Ferrocenylnylbausteinen erhalten werden (Schema 3.22, **V**).



Schema 3.22. SPPS-Anwendung mit einem Ferrocenylbaustein als anorganische Aminosäure.

Die Ferrocenyleinheit der an die Festphase gebundenen Amide konnte reversibel chemisch oxidiert werden, außerdem sind sie in der Lage Carbonsäurederivate zu binden, was sie interessant für Anwendungen im Bereich von selektiven Redox-kontrollierten Rezeptor- oder Transportsystemen macht.^[57]

Die Festphasensynthese mit anorganischen Bausteinen etabliert sich mehr und mehr, denn die Vorteile, die dieses System bietet, können neue Verbindungsklassen zugänglich machen, die Synthese schon Bekannter vereinfachen oder aufwändige Synthese- bzw. Reinigungsschritte verkürzen. Die immer größere Verfügbarkeit von Syntheserobotern, die in der organischen Peptidsynthese bereits Standard sind, wird diesen Trend noch verstärken.

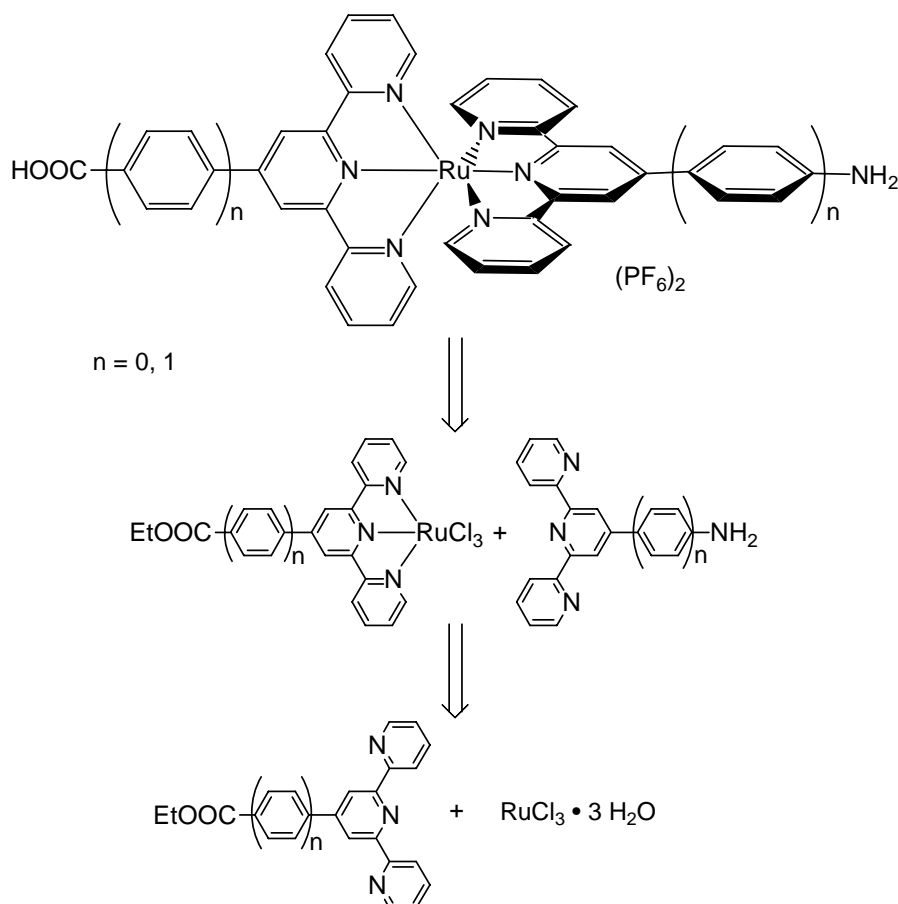
4 Allgemeiner Teil

Metalloaminosäuren, also Komplexe, die eine Amino- und eine Säuregruppe tragen, sind interessante Bausteine für verschiedenste Anwendungen, da sie relativ leicht über Amidbindungen zu Oligoamiden und Peptiden verknüpft werden können. Dabei kann man sich dem großen Repertoire der Amidkupplungsreaktionen der organischen Peptidsynthese bedienen. In Proteinen und Enzymen wird häufig die Richtung der stattfindenden Elektronen- oder Energietransferprozesse durch die Amidbindung vorgegeben. Werden also photo- oder elektroaktive Bausteine, wie Metalloaminosäuren in Peptide eingebaut, so können die Vorteile beider Verbindungsklassen kombiniert werden: die Metallkomponente birgt die Funktionalität und die Proteinstruktur die Richtung. Bis(terpyridin)ruthenium-Komplexe sind achiral und durch die dreizähligen Liganden sehr stabil.

Im Gegensatz zum $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -ist der unsubstituierte $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ -Komplex bei Raumtemperatur praktisch nicht lumineszierend. Das liegt daran, dass der emittierende $^3\text{MLCT}$ -Zustand in den niedrig liegenden metallzentrierten ^3MC -Zustand übergehen kann. Aus diesem kehrt das Molekül strahlungslos in den Grundzustand zurück und somit wird Emission verhindert.^[16] Werden die Terpyridinliganden in 4'-Position mit Donor- bzw. Akzeptorgruppen substituiert, wird der ^3MC -Zustand angehoben und der $^3\text{MLCT}$ -Zustand abgesenkt, so dass die Population des ^3MC -Zustandes erschwert wird und das Molekül luminesziert.^[17] Da Carbonsäuregruppen Akzeptoren sind und Aminogruppen Donoren, sollten Bis(terpyridin)-komplexe, die ein solches Donor/Akzeptor-Paar enthalten, Lumineszenz bei Raumtemperatur in Lösung zeigen.

4.1 Synthese der Bis(terpyridin)ruthenium-Aminosäuren

Die heteroleptischen Ru(tpy)₂-Komplexe wurden in einer zweistufigen Synthese dargestellt. Dabei wurde zuerst ein Terpyridinligand an RuCl₃ koordiniert, wobei RuCl₃(tpy) entsteht. Anschließend wurde das Produkt mit dem zweiten Terpyridinliganden umgesetzt, um den heteroleptischen Komplex zu erhalten.

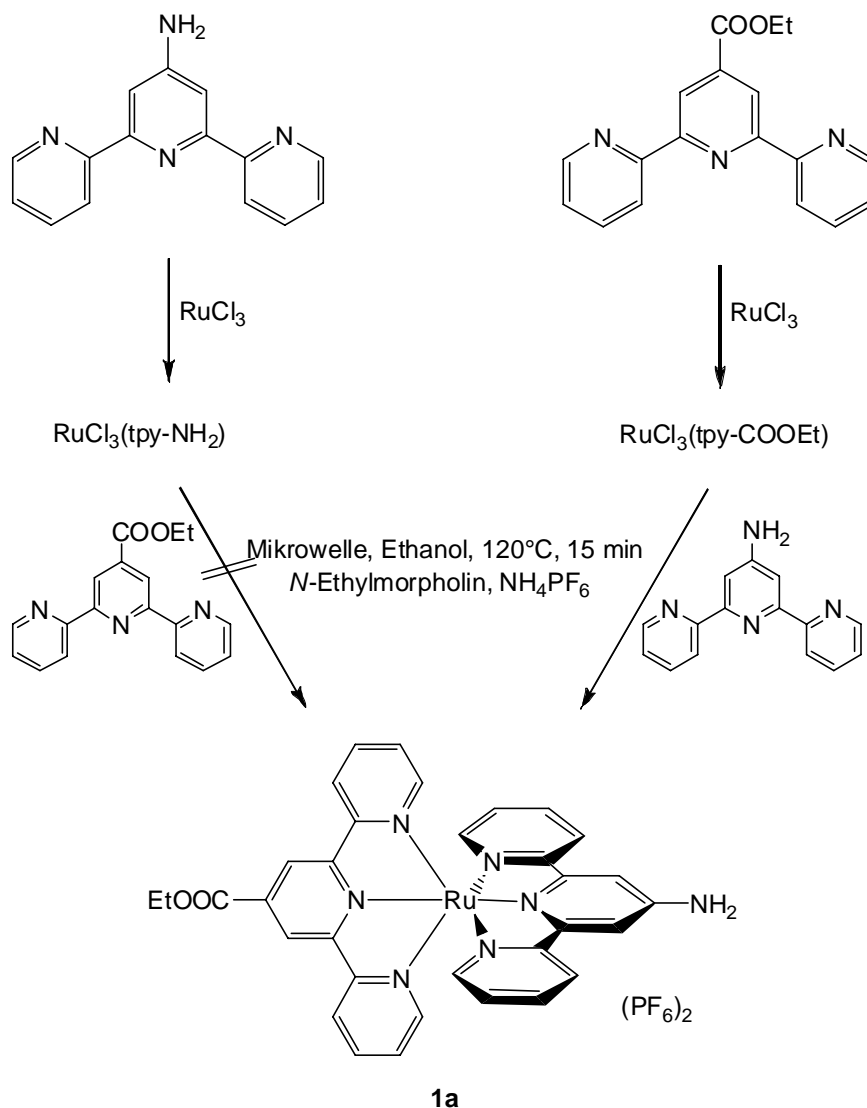


Schema 4.1. Retrosynthese der Bis(terpyridin)ruthenium-Aminosäuren.

4.1.1 Metalloaminosäuren mit Substituenten direkt in 4'-Position

Zunächst wurde RuCl₃(tpy-X) durch Erhitzen von RuCl₃ · 3 H₂O und Terpyridin-X in Methanol dargestellt.^[58,59] Da diese Ruthenium(III)-Komplexe schwer löslich sind, fallen sie nach ihrer Bildung aus der Reaktionslösung aus und konnten abfiltriert werden. Dieser Vorteil wird bei der Koordination des zweiten Terpyridinliganden und gleichzeitiger Reduktion zu Ruthenium(II) mit *N*-Ethylmorpholin zum Nachteil. Zuerst wurde die Reaktion über RuCl₃(tpy-NH₂)^[60] versucht. Dieser Weg führte zu sehr niedrigen Ausbeuten, da diese

Ruthenium(III)-Spezies so schwer löslich ist, dass bei den verwendeten Reaktionsbedingungen nur ein kleiner Teil reagiert, der Großteil aber als Feststoff zurückbleibt. Die Route über $\text{RuCl}_3(\text{tpy-COOEt})$ ^[61] erwies sich als vorteilhafter, die Ausbeute stieg beträchtlich von 23% auf 95% (Schema 4.2). Allerdings wurden bei konventionellem Erhitzen neben dem gewünschten heteroleptischen Komplex stets auch die beiden homoleptischen Verbindungen $[\text{Ru}(\text{tpy-NH}_2)_2]^{2+}$ und $[\text{Ru}(\text{tpy-COOEt})_2]^{2+}$ erhalten. Da die Produkte sowohl auf Kieselgel als auch auf Alox stark adsorbieren, konnten sie nicht säulenchromatographisch getrennt werden. Deshalb musste die Reaktion so optimiert werden, dass nur das gewünschte Produkt entsteht. Dies gelang durch die Verwendung von absolutem Ethanol als Lösungsmittel und Erhitzen des Reaktionsgemisches in einer Mikrowelle.



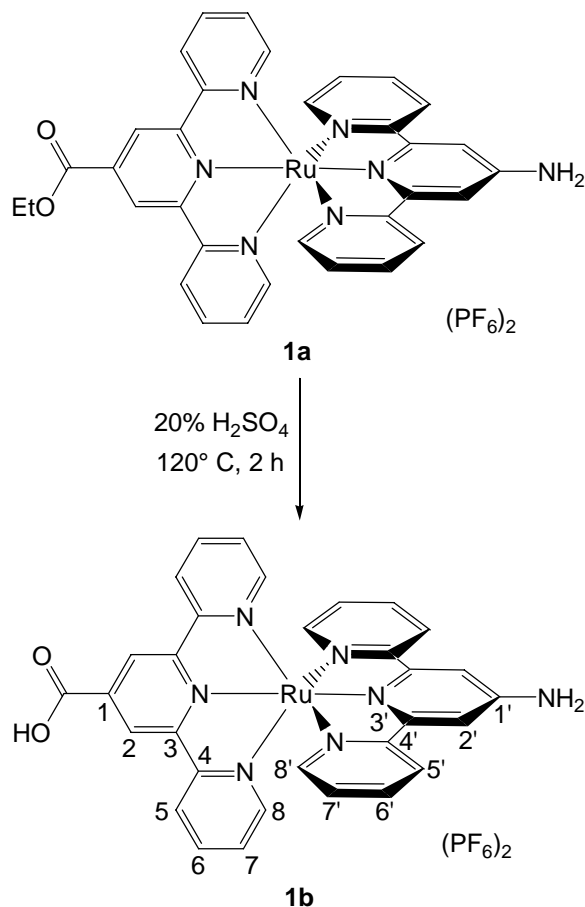
Schema 4.2. Die zwei möglichen Syntheserouten zur Darstellung von **1a**.

Offenbar ist der als Suspension im Reaktionsgemisch vorliegende Ru^{III}-Komplex bei mittlerer Temperatur, bevor er zu d⁶-Ru^{II} reduziert wird und das zweite Terpyridinmolekül koordiniert, gegenüber Wasser labil. So wird gebundenes tpy-COOEt teilweise gegen H₂O oder tpy-NH₂ ausgetauscht, wodurch die ungewünschten homoleptischen Spezies entstehen können. Die Verwendung absoluter Lösungsmittel eliminiert die H₂O-Quelle, während das Erhitzen in der Mikrowelle so schnell ist, dass die Zeit, in der sich das Reaktionsgemisch in mittleren Temperaturbereichen befindet, minimiert wird. Zudem konnte die Reaktionstemperatur auf 120°C (Ethanol) gesteigert werden, so dass **1a** nach Ausfällen mit NH₄PF₆ mit einer akzeptablen Ausbeute von 85% isoliert werden konnte. Anfangs wurde diese Reaktion in einer handelsüblichen Haushaltsmikrowelle in einem vercrimpten 20 ml-Gefäß durchgeführt (Abbildung 4.1). Aus sicherheitstechnischen Gründen wurde nach dem Nachweis der erfolgreichen Synthese eine Synthesemikrowelle mit durchstimmbarer Leistung und Drucksensor verwendet.



Abbildung 4.1. Synthese in einer Haushaltsmikrowelle (links) und in einer Synthesemikrowelle (rechts).

Im nächsten Schritt wurde die Estergruppe hydrolysiert, um **1b** zu erhalten. Katalytische Mengen verschiedener Säuren und Basen (HOAc, TFA, HCl, TEA, NaOH) führten nicht zur gewünschten freien Säure, erst das Erhitzen auf 120°C in 20%iger Schwefelsäure hydrolysierte die Estergruppe quantitativ (Schema 4.3). Dass der Komplex diese harschen Bedingungen übersteht, ist ein Beweis für seine große Stabilität, außerdem konnte die Metalloaminosäure auf diese Weise aus verworfenen weiterführenden Ansätzen zurück gewonnen werden (Rezyklierung). Ein weiteres Problem stellte die wechselnde Löslichkeit des Produktes dar, was schließlich auf den pH-Wert der Lösung zurückgeführt werden konnte, aus der der Komplex mit NH₄PF₆ gefällt wurde. So musste der pH-Wert der Lösung vor dem Umsalzen mit PF₆⁻ auf einen Wert unterhalb des pK_S des Aminosäurekomplexes eingestellt werden, um zu gewährleisten, dass die Säuregruppe protoniert ist.



Schema 4.3. Hydrolyse der Estergruppe, um die freie Säure **1b** zu erhalten und Atomnummerierung.

Charakterisierung

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **1a** und **1b** unterscheiden sich im Prinzip nur durch die zusätzlichen Signale der Ethylgruppe in den Spektren von **1a**. In den ¹H-NMR-Spektren erscheint bei $\delta = 9.18$ ein Singulett, das die zur Säuregruppe *ortho*-ständigen H²-Protonen repräsentiert. H⁵ und H^{5'} absorbieren bei 8.63 bzw. 8.26 ppm als Dubletts. Die zur Aminogruppe *ortho*-ständigen H^{2'}-Protonen treten als Singulett bei 7.98 ppm in Resonanz. Das Multiplett bei $\delta = 7.92 - 7.80$ steht für H⁶ und H^{6'}. H⁸ und H^{8'} verursachen Signale bei $\delta = 7.55$ und 7.03, während H⁷ und H^{7'} dazwischen bei $\delta = 7.28$ und 7.18 absorbieren. Die Protonen der Aminogruppe schließlich erzeugen ein breites Singulett bei 6.03 ppm. Der Ester **1a** verursacht zusätzlich ein Quartett bei 4.64 ppm (CH₂) und ein Triplett bei 1.57 ppm (CH₃). Abbildung 4.2 zeigt das Die ¹H-NMR-Spektrum der freien Säure **1b**.

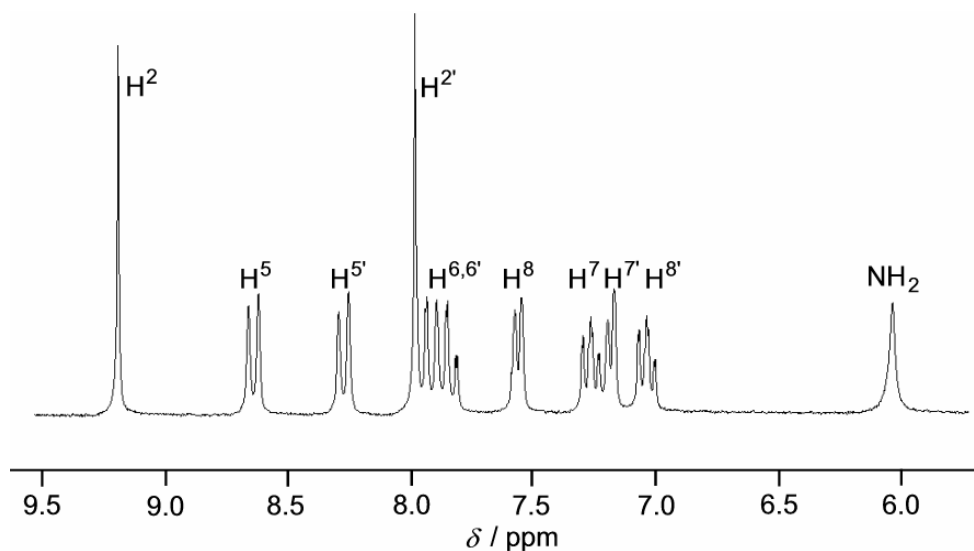


Abbildung 4.2. ^1H -NMR-Spektrum des Aminosäurekomplexes **1b**.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man das Signal für das Säure-C-Atom von **1b** bei 165.1 ppm, während das Ester-Carbonyl-Atom von **1a** nicht beobachtet werden konnte. Bei $\delta = 156.5 - 158.7$ erscheinen die Signale für die quartären Terpyridinkohlenstoffatome C^3 , $\text{C}^{3'}$, C^4 und $\text{C}^{4'}$, außerdem das für $\text{C}^{1'}$ bei 154.4 ppm. C^8 und $\text{C}^{8'}$ treten bei $\delta = 152.5$ und 153.1 in Resonanz, während C^6 und $\text{C}^{6'}$ dies bei $\delta = 138.2$ und 138.6 tun. Das quartäre Kohlenstoffatom C^1 verursacht ein Signal bei 135.3 ppm, $\text{C}^{7'}$ und C^7 bei 127.4 ppm und 128.3 ppm. Bei $\delta = 123.3$ und 124.4 beobachtet man die Resonanzen von $\text{C}^{5'}$ und C^5 . Die Signale der zu den funktionellen Gruppen *ortho*-ständigen C-Atome erscheinen bei 125.0 (C^2) und 109.1 ($\text{C}^{2'}$). Im Spektrum von **1a** erkennt man zusätzlich die Resonanzen der Ethylgruppe bei 63.2 ppm (CH_2) und 14.2 ppm (CH_3).

Die Zusammensetzung der Verbindungen **1a** und **1b** konnte zusätzlich durch Massenspektrometrie (FAB $^+$) bewiesen werden. Die Spektren zeigen Signale bei $m/z = 801$ und $m/z = 655$ ($[\mathbf{1a}\text{-PF}_6]^+$ und $[\mathbf{1a}\text{-H-2PF}_6]^+$), bzw. bei $m/z = 772$ und $m/z = 626$ ($[\mathbf{1b}\text{-PF}_6]^+$ und $[\mathbf{1b}\text{-H-2PF}_6]^+$). Außerdem konnten Elementaranalysen der Verbindungen deren Reinheit bestätigen.

In den IR-Spektren in KBr erscheinen die charakteristischen Banden der C=O-Valenzschwingungen bei 1728 cm^{-1} (**1a**) und 1732 cm^{-1} (**1b**), außerdem konnten Absorptionsbanden für die aromatische CH-Streckschwingung (**1a**: 3082 cm^{-1} , **1b**: 3086 cm^{-1}), die CO-Valenzschwingung (**1a**: 1246 cm^{-1} , **1b**: 1219 cm^{-1}) und die PF-Schwingungen der Anionen (**1a**: 835 cm^{-1} , **1b**: 852 cm^{-1}) beobachtet werden. Die NH-Schwingungen konnten nicht explizit erkannt werden, da sie sich mit einer sehr breiten Bande überlagern, die vermutlich durch eingelagertes Kristallwasser verursacht wird.

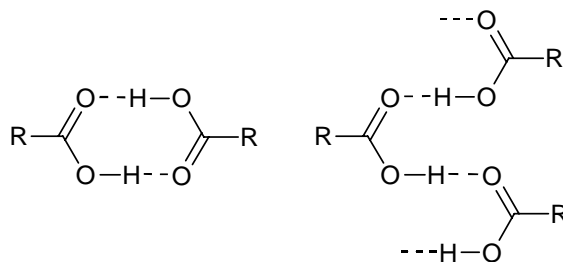
Elektrochemische Untersuchungen zeigen, dass das Ruthenium(II) -Zentrum bei 1.08 V (**1a**) bzw. 1.06 V (**1b**) reversibel zu Ru^{III} oxidiert wird. Im Reduktionsbereich findet man zwei ligandzentrierte Wellen, im Fall des Esters **1a** sind sie reversibel und befinden sich bei -1.14 V und -1.59 V. Die Reduktion der Liganden ist bei der freien Säure **1b** irreversibel und findet bei -1.20 V und -1.39 V statt.

Die UV-Spektren zeigen charakteristische Absorptionen im sichtbaren Bereich mit Maxima bei 500 nm ($\epsilon = 19220 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, **1a**) und 497 nm ($\epsilon = 20690 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, **1b**). Diese Banden werden einem Charge-Transfer-Übergang vom Ruthenium auf die Liganden (MLCT) zugeschrieben (Tabelle 4.1).^[62]

Tabelle 4.1. Photophysikalische und elektrochemische Daten von **1a** und **1b** in CH₃CN.

	1a	1b
Absorption		
$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	500 (19220)	497 (20690)
Emission		
$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\lambda_{\text{exc}}/\text{nm}$)	749 (500)	739 (497)
Quantenausbeute		
ϕ	1.8×10^{-3}	1.2×10^{-3}
Lebensdauer ($\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$)		
τ/ns (Anteil/%)	33.7 (100)	26.3 (92)
		3.5 (8)
CV		
$E_{1/2}/\text{V}$	1.08 (Ru ^{II} /Ru ^{III}),	1.06 (Ru ^{II} /Ru ^{III}),
CH ₃ CN/N(Bu) ₄ PF ₆ vs. SCE	-1.14, -1.59 (irr.) (tpy/tpy ⁻)	-1.20 (irr.), -1.39 (irr.) (tpy/tpy ⁻)

Beide Komplexe lumineszieren in desoxygeniertem Acetonitril, wenn sie mit Licht der Wellenlänge im Bereich der MLCT-Absorption angeregt werden. Die Emissionsmaxima liegen bei $\lambda_{\text{max}} = 749 \text{ nm}$ für den Ester und $\lambda_{\text{max}} = 739 \text{ nm}$ für die Säure. Letztere hat dabei eine etwas niedrigere Quantenausbeute von $\phi = 1.2 \times 10^{-3}$, während die des Esters $\phi = 1.8 \times 10^{-3}$ beträgt.^[63] Der ³MLCT von **1a** hat eine Lumineszenzlebensdauer von $\tau = 33.7 \text{ ns}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$), das Abklingen verläuft monoexponentiell. Dieser Wert ist ähnlich dem für [Ru(tpy)(tpy-COOEt)]²⁺ gefundenen, der bei $\tau = 32 \text{ ns}$ liegt.^[64] Dagegen klingt die Lumineszenz der freien Säure **1b** mit einer biexponentiellen Funktion ab, also mit zwei Lebensdauern: $\tau_1 = 26.3 \text{ ns}$ und $\tau_2 = 3.5 \text{ ns}$ (Tabelle 4.1).



Schema 4.4. Aggregation von Carbonsäuren in Lösung: ringartig (links) oder kettenartig (rechts).

Die längere Komponente lässt sich der normalen Relaxation des asymmetrisch substituierten $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ -Chromophors zuschreiben, während die kurze Komponente einen anderen Relaxationsweg andeutet, der vermutlich durch die Säurefunktion hervorgerufen wird. Dieser zusätzliche schnelle Relaxationsweg könnte sich durch einen Protonentransfer im angeregten Zustand entlang einer Wasserstoffbrücke^[65] eröffnen, da sich Carbonsäuren in Lösung über Wasserstoffbrücken zu Ketten oder Ringen aggregieren (Schema 4.4)^[66] oder Protonentransfer zu H_2O (ESIPT, Excited State Induced Proton Transfer).^[67,68]

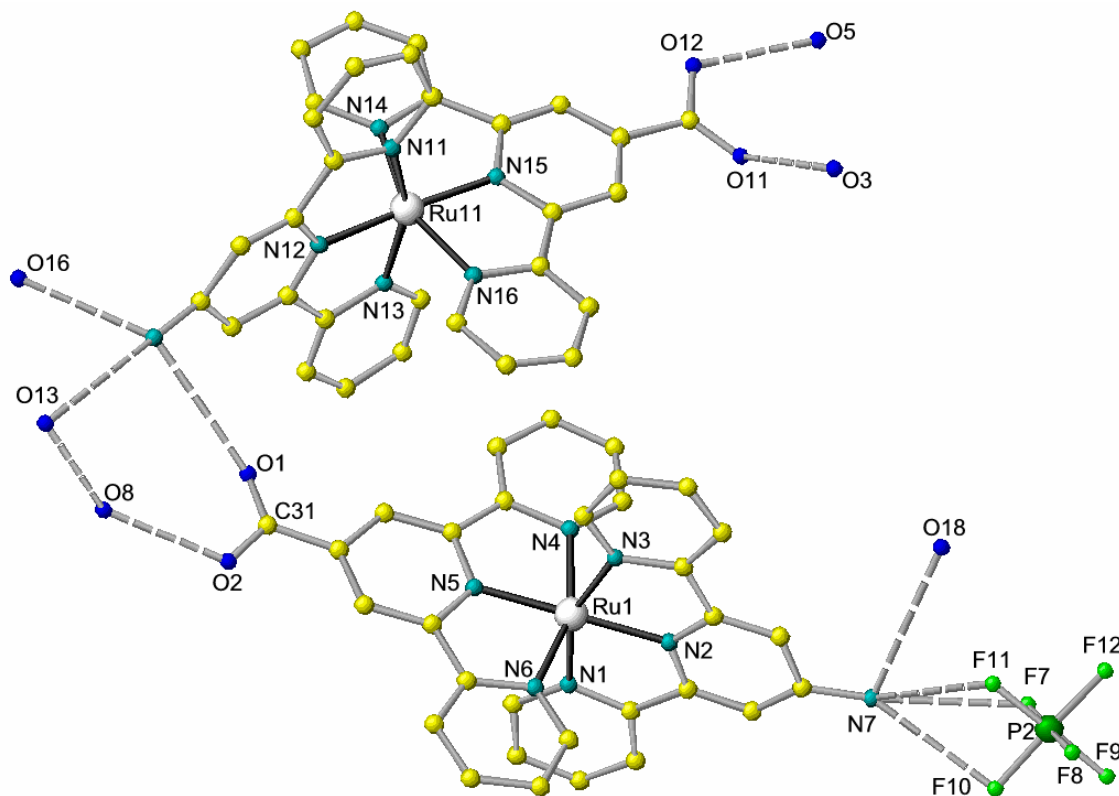


Abbildung 4.3. Die beiden unabhängigen Kationen von **1b** und ihre sekundäre Koordinationssphäre (O2, O5, O8, O13 und O18 stammen aus Kristallwasser).

Aus einer schwach HCl-sauren wässrigen Lösung von **1b** konnten Einkristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Der Komplex kristallisierte als

Allgemeiner Teil

Mischsalz mit einem Hexafluorophosphat- und einem Fluoridanion in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Abbildung 4.3). Das Fluoridion stammt vermutlich aus zersetztem Hexafluorophosphat. Die Kationen und Anionen sind von Wassermolekülen umgeben (ca. 4 – 5 pro Rutheniumzentrum) und werden durch Wasserstoffbrücken verbunden, die sowohl die Carbonsäure als auch die Aminogruppe einschließen.

Tabelle 4.2. Gemessene und berechnete ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **1b**.

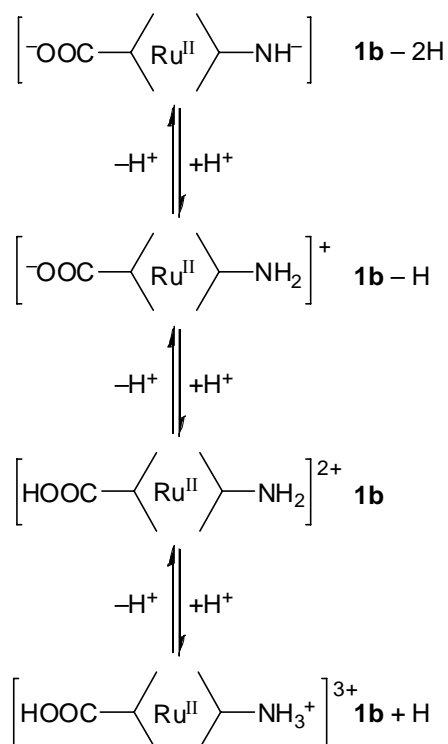
	Ru1	Ru11	DFT		Ru1	Ru11	DFT
Ru1–N1	2.082(9)	2.063(9)	2.111	N1–Ru1–N2	78.3(4)	79.2(4)	78.4
Ru1–N2	1.988(10)	1.975(11)	2.023	N1–Ru1–N3	156.4(4)	156.9(4)	156.7
Ru1–N3	2.077(8)	2.101(8)	2.111	N1–Ru1–N4	94.7(4)	89.7(4)	92.1
Ru1–N4	2.090(10)	2.066(10)	2.110	N1–Ru1–N5	101.5(4)	103.5(4)	101.7
Ru1–N5	1.969(9)	1.974(10)	1.998	N1–Ru1–N6	89.3(4)	94.7(4)	92.1
Ru1–N6	2.049(9)	2.084(10)	2.110	N2–Ru1–N3	78.2(3)	77.8(3)	78.4
C31–O1	1.211(16)	1.231(16)	1.230	N2–Ru1–N4	101.7(4)	104.2(4)	100.9
C31–O2	1.284(18)	1.295(15)	1.375	N2–Ru1–N5	179.1(4)	176.9(4)	179.4
N7•••F7	3.0			N2–Ru1–N6	99.8(4)	99.1(4)	101.0
N7•••F10	3.3			N3–Ru1–N4	91.5(4)	94.3(4)	92.1
N7•••F11	3.2			N3–Ru1–N5	102.0(3)	99.6(3)	101.2
N7•••O18	3.5			N3–Ru1–N6	93.2(4)	90.6(4)	92.2
N17•••O1		3.4		N4–Ru1–N5	79.2(4)	77.6(4)	79.1
N17•••O13		3.2		N4–Ru1–N6	158.5(4)	156.7(4)	158.1
N17•••O16		3.1		N5–Ru1–N6	79.4(4)	79.1(4)	79.0
O2•••O8	2.6			O1–C31–O4	123.0(1)	122.0(1)	124.3
O8•••O13	2.8						
O11•••O3		2.8					
O12•••O5		2.6					

In der Elementarzelle befinden sich zwei unabhängige Komplexkationen. Die Kationen selbst besitzen eine ähnliche primäre Koordinationssphäre, was sich in nahezu identischen Bin-

ungslängen zeigt. Die sekundäre Koordinationssphäre unterscheidet sich allerdings. So ist die Aminogruppe des einen Kations über Wasserstoffbrücken mit dem Hexafluorosphat-Ion verbunden, während die des anderen Kations Wasserstoffbrücken zu Kristallwassermolekülen bildet. Die Carbonsäuregruppen bilden ebenfalls H-Brücken zu Kristallwassermolekülen. Tabelle 4.2 zeigt ausgewählte Bindungslängen und -winkel, zusätzlich sind die entsprechenden Werte aufgeführt, die aus DFT-Rechnungen (B3LYP/LANL2DZ) erhalten wurden.

pH-Abhängigkeit der Eigenschaften von **1b**

Die Säure **1b** ist, abhängig vom pH-Wert der Lösung, aus der sie gefällt wurde, in Acetonitril unterschiedlich gut löslich. Erste Versuche zeigten, dass die beste Löslichkeit erreicht wird, wenn bei einem pH-Wert zwischen 0 (20%ige H₂SO₄) und 7 (nach Neutralisation der Lösung) mit PF₆-Ionen gefällt wird.



Schema 4.5. Mögliche Säure-Base-Gleichgewichte von **1b**.

Da es sich um eine Aminosäure handelt, hat **1b** zwei säure- bzw. basenaktive funktionelle Gruppen. So wurde angenommen, dass bei pH = 0 die Aminogruppe protoniert, bei pH = 7 die Säuregruppe deprotoniert ist, und sich dazwischen die am besten lösliche Spezies **1b** mit protonierter Säure- und unprotonierter Aminogruppe befindet. Bei viel höherem pH-Wert ist außerdem noch eine Deprotonierung der Aminogruppe denkbar (Schema 4.5). Die Unterschiede zwischen den bei verschiedenem pH-Wert gefällten Spezies zeigt sich schon im ¹H-

NMR-Spektrum. Bei pH = 2 wird das in Abbildung 4.2 (Mitte) gezeigte Spektrum beobachtet, es sollte $(\text{HOOC}-\langle\text{Ru}^{\text{II}}\rangle-\text{NH}_2)^{2+}$ (**1b**) entsprechen.

Senkt man den pH-Wert der Lösung vor dem Fällern auf pH = 0, verschwindet das Signal für die Aminoprotonen bei 6.00 ppm. Das lässt auf die Protonierung der Aminogruppe schließen, deren Protonen schnell austauschen und sich das Signal so verbreitert. Wird der Komplex bei pH = 7 gefällt, verschieben sich die Signale der zu den funktionellen Gruppen *ortho*-ständigen Wasserstoffatome (H^2 und $\text{H}^{2'}$, grün bzw. rot) um 0.12 ppm bzw. 0.14 ppm zu tieferem Feld, genau wie das Signal der Aminoprotonen (blau, 0.23 ppm). Diese Tieffeldverschiebung, besonders die von H^2 (grün), weist auf die Deprotonierung der Säuregruppe hin (Abbildung 4.4).

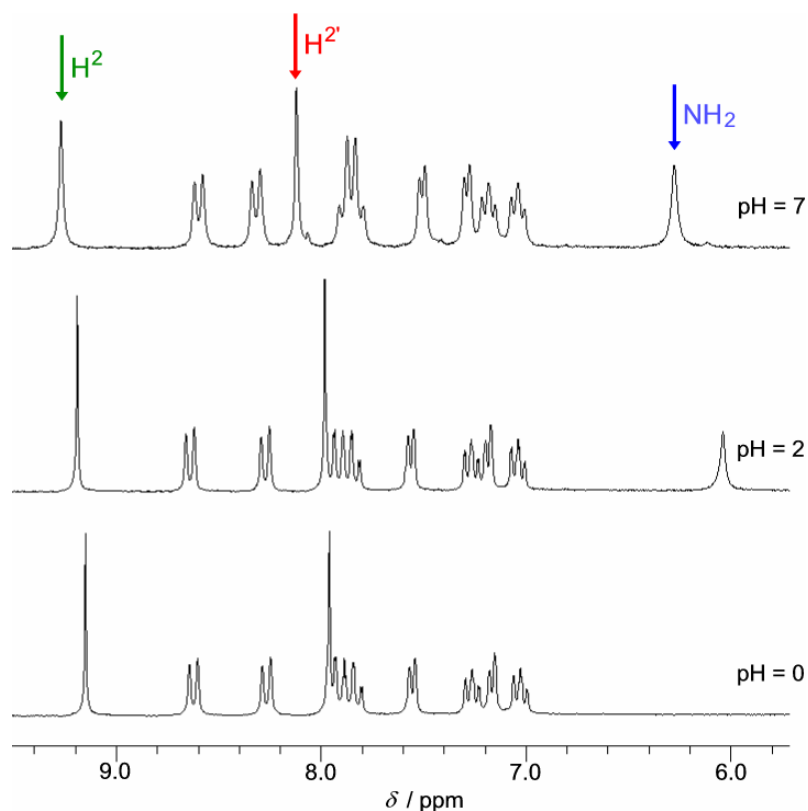


Abbildung 4.4. ^1H -NMR-Spektren von **1b** in CD_3CN , bei verschiedenen pH-Werten ausgefällt. Blau: NH_2 , Rot: $\text{H}^{2'}$, Grün: H^2 .

Um den optimalen pH-Wert für die Fällung zu finden und die Hypothesen zu den ^1H -NMR-Spektren zu verifizieren, wurden die pK_s -Werte für die einzelnen Protonierungsstufen bestimmt. Da das MLCT-Absorptionsmaximum pH-abhängig verschoben wird, wurden Titrations mittels UV/Vis-Spektroskopie beobachtet. Die Protonierung der Säuregruppe wurde untersucht, indem eine wässrige Lösung von **1b** von pH = 4 schrittweise mit H_2SO_4 auf pH = 2 gebracht wurde (Abbildung 4.5).

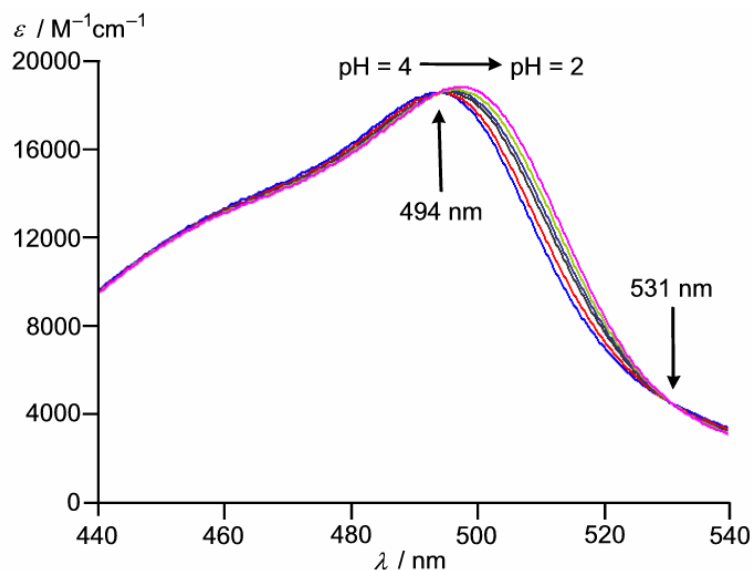


Abbildung 4.5. UV/Vis-Spektren der Titration von **1b** zwischen pH = 2 und pH = 4 in CH₃CN.

Das Absorptionsmaximum verschiebt sich dabei hypsochrom von $\lambda = 498$ nm nach $\lambda = 494$ nm, die isosbestischen Punkte bei $\lambda = 494$ nm und $\lambda = 531$ nm deuten auf einen einstufigen Prozess hin, wie es für eine Protonierungsreaktion erwartet wird. Werden die Absorptionsmaxima gegen den pH-Wert aufgetragen, erhält man die Titrationskurve, die **Abbildung 4.6** zeigt.

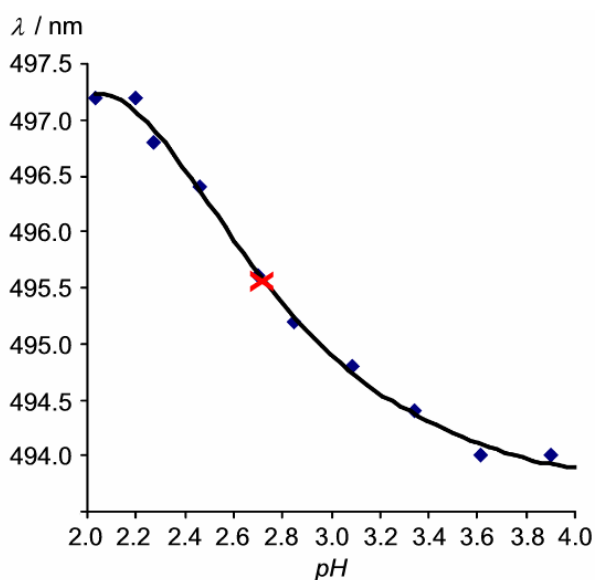


Abbildung 4.6. Titrationskurve der Protonierung der Carbonsäuregruppe.

Danach kann davon ausgegangen werden, dass bei pH = 4 **1b** in der einfach deprotonierten Form $[\text{OOC}-\langle\text{Ru}^{\text{II}}\rangle-\text{NH}_2]^+$ vorliegt, bei pH = 2 als $[\text{HOOC}-\langle\text{Ru}^{\text{II}}\rangle-\text{NH}_2]^{2+}$. Der $\text{pK}_{\text{S}1}$ für **1b/1b** – H wurde aus dieser Kurve zu 2.69 bestimmt. Damit ist **1b** aufgrund der positiven Ladung des Ru^{II}-Ions eine stärkere Säure, als Benzoesäure ($\text{pK}_{\text{S}} = 4.21$).^[69]

Um die Protonierung der Aminogruppe zu beobachten, wurde eine wässrige Lösung von **1b** mit konzentrierter Schwefelsäure titriert. Dabei verschiebt sich das Absorptionsmaximum von $\lambda = 494$ nm nach $\lambda = 486$ nm, die isosbestischen Punkte bei 491 nm und 533 nm zeigen wiederum, dass es sich um einen einstufigen Prozess handelt (Abbildung 4.7). Diese Protonierungsstufe wird also erst bei $\text{pH} < 0$ erreicht, demnach ist $\text{pK}_{\text{S}2} < 0$. Ein so niedriger pK_{S} -Wert, bzw. die Tatsache, dass konzentrierte Schwefelsäure zur Protonierung benötigt wird, deutet darauf hin, dass die Aminogruppe sehr elektronenarm und dadurch auch ein deutlich schwächeres Nukleophil ist, als Anilin ($\text{pK}_{\text{S}} = 4.57$).^[70]

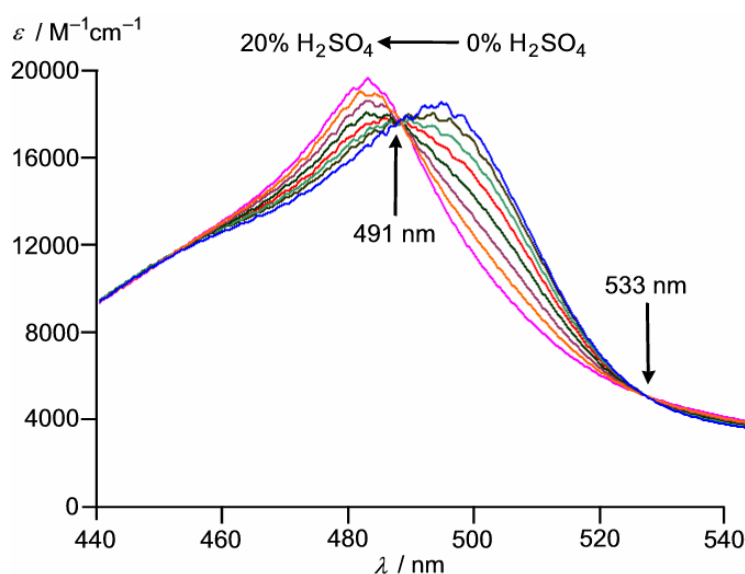


Abbildung 4.7. UV-Spektren der Titration von **1b** mit konzentrierter Schwefelsäure in wässriger Lösung.

Aus diesem Grund ist die Aminogruppe dieser Metalloaminosäuren sehr reaktionsträge. Darum wurde nach einer Möglichkeit gesucht, sie zu aktivieren. Dies gelang schließlich durch Deprotonierung der Aminogruppe mit der starken organischen Base $\text{P}_1\text{-}t\text{Bu}$ (*Tert*-Butyliminotris(dimethylimino)phosphoran)^[71] in Acetonitril. Dabei entsteht die neutrale Spezies $[\text{HN}-\langle\text{Ru}^{\text{II}}\rangle-\text{COO}]$, die ebenfalls durch UV/Vis-Spektroskopie beobachtet werden konnte (Abbildung 4.8). Das Absorptionsmaximum verschiebt sich bei Zugabe von einem Äquivalent Base bathochrom, was der Deprotonierung der Carbonsäuregruppe entspricht, von $\lambda = 494$ nm nach $\lambda = 498$ nm. Bei Zugabe eines weiteren Äquivalents Base erfährt das Absorptionsmaximum eine hypsochrome Verschiebung von $\lambda = 498$ nm nach $\lambda = 493$ nm. Isosbestische Punkte bei 351 nm, 471 nm, 489 nm und 523 nm bei der ersten Deprotonierung und 342 nm, 423 nm und 515 nm bei der Zweiten weisen auf einen jeweils einstufigen Prozess hin.

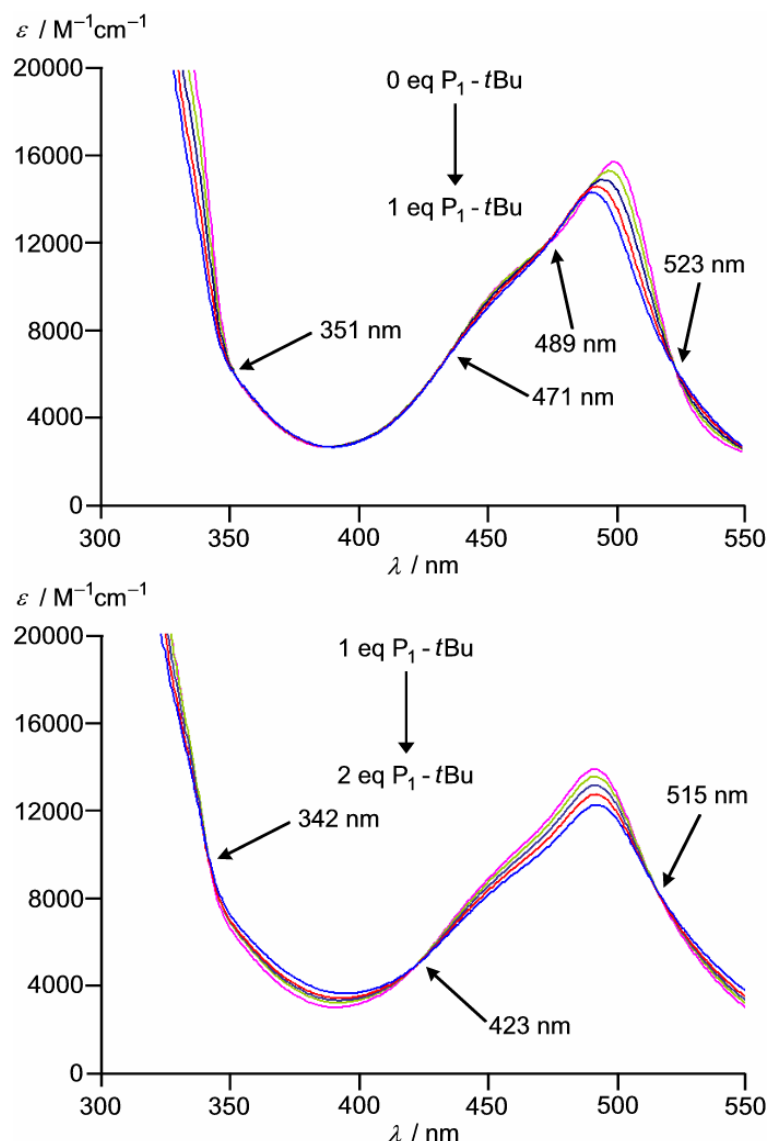


Abbildung 4.8. UV/Vis-Spektren der Titration von **1b** mit Phosphazenenbase P_1-tBu in CH_3CN , die Zugabe eines Äquivalents deprotoniert die Carbonsäuregruppe, die des zweiten Äquivalents die Aminogruppe.

Die MLCT-Absorption der einfach deprotonierten $[OOC-<Ru^{II}>-NH_2]^+$ und der protonierten Form $(HOOC-<Ru^{II}>-NH_3)^{3+}$ verschiebt sich, verglichen mit $[HOOC-<Ru^{II}>-NH_2]^{2+}$, zu höherer Energie. Der Grund für Letztere ist die Schwächung der σ -Donorfähigkeit des Aminoliganden durch die Protonierung. Dadurch sinkt die Elektronendichte am Metallzentrum, was zu einem Absinken der metallzentrierten besetzten Orbitale führt.^[21,72] Die Deprotonierung der Carbonsäuregruppe führt zu einer Anhebung der unbesetzten π^* -Orbitale des C-terminalen Liganden. Wird weiter deprotoniert (die NH_2 -Gruppe), wird der N-terminale Ligand ein besserer σ -Donor, so dass die 1MLCT -Absorption wieder zu niedrigerer Energie verschoben wird. So können die experimentellen Beobachtungen durch einfache Molekülorbital-Theorie erklärt werden.

Auch die Lumineszenz ist vom pH-Wert der Lösung abhängig. So wurden Emissionsspektren bei einer Anregungswellenlänge von 497 nm in wässriger Lösung bei verschiedenen pH-Werten aufgenommen. Dabei zeigt sich, dass bei Werten von $\text{pH} > 4$ und $\text{pH} < 10$ die Quantenausbeute $\phi \approx 2.1 \times 10^{-4}$ beträgt, bei $\text{pH} < 4$ und $\text{pH} > 10$ auf Werte von $\phi \approx 0.6 \times 10^{-4}$ fällt (Abbildung 4.9). Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass $[\text{OOC}-\langle\text{Ru}^{\text{II}}\rangle-\text{NH}_2]^+$ in wässriger Lösung eine höhere Quantenausbeute hat, als die protonierte ($\text{pH} < 4$) bzw. deprotonierte Form ($\text{pH} > 10$).

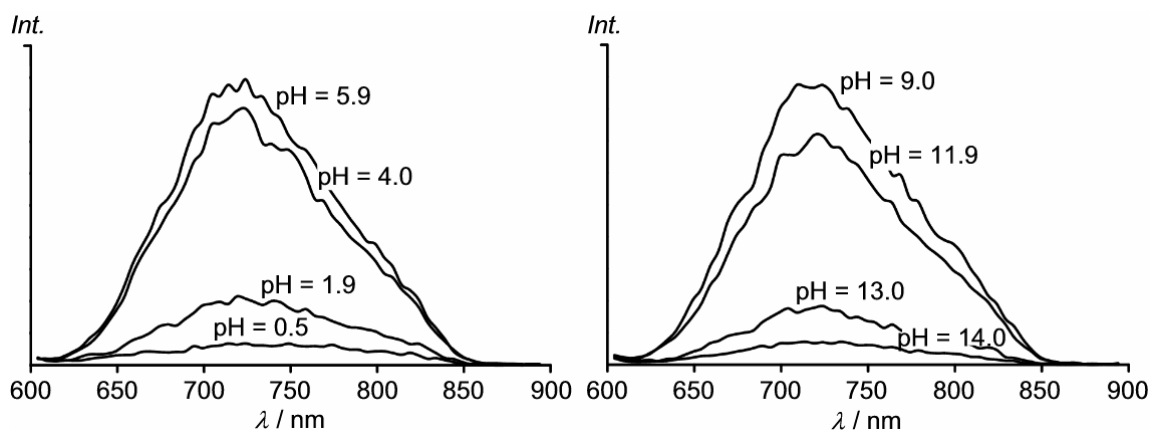
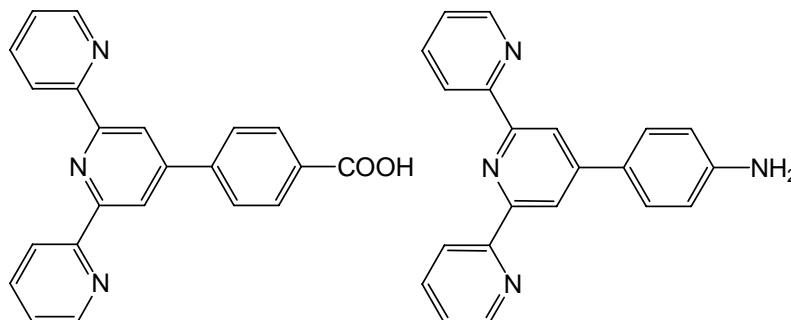


Abbildung 4.9. Emissionsspektren der Titration von **1b** ($\lambda_{\text{exc}} = 497 \text{ nm}$).

Die Metalloaminosäure **1b** sollte als Baustein für Amide und Peptide dienen. Dabei sollte nicht erst der Ligand substituiert und dann, wie z. B. von Uyeama gezeigt,^[28] das Metall koordiniert werden, sondern die Komplexe selbst sollten als Bausteine verknüpft werden. Dies sollte aufgrund der hohen Stabilität möglich sein und die Darstellung verschieden substituierter Verbindungen erleichtern. Die beschriebene alkalische Aktivierung der Aminogruppe ermöglichte es nun, diese zu substituieren und so gelingt der Zugang zu den vielfältigen Möglichkeiten der organischen Peptidsynthese.

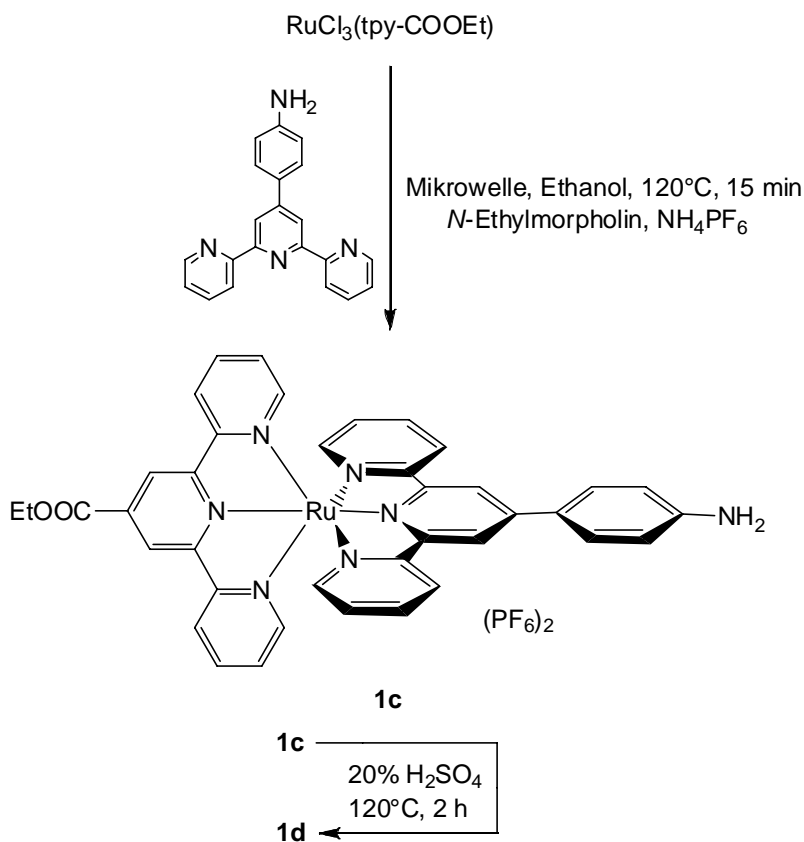
4.1.2 Weitere Bisterpyridinmetalloaminosäuren

Um das Baukastenprinzip zu erweitern, wurden zusätzlich zu Amino- und Carbonsäureterpyridin die entsprechenden Phenylterpyridine dargestellt (Schema 4.6).^[73,74]



Schema 4.6. Verwendete 4'(4-Amino)- bzw. 4'(4-Carbonsäure)-2,2':6',2''-Terpyridine.

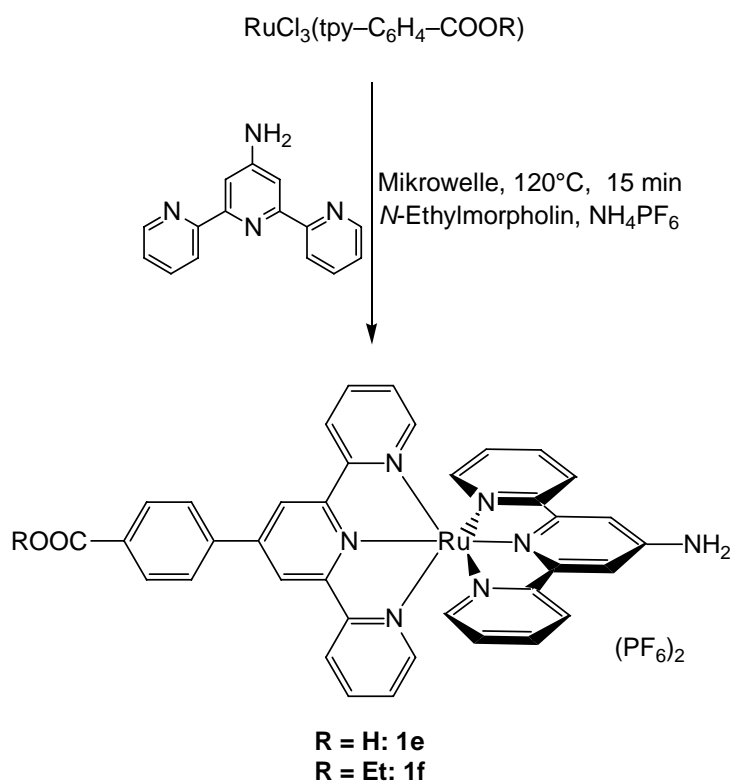
Komplexe aller möglichen Kombinationen dieser und der vorhandenen Liganden wurden synthetisiert. Für die Verbindungen, die die Carbonsäuregruppe direkt in 4'-Stellung am Terpyridin tragen, war der Syntheseweg entsprechend dem von **1a/1b** (Schema 4.7).



Schema 4.7. Synthese von **1c** und **1d**.

Wieder wurde von $\text{RuCl}_3(\text{tpy}-\text{COOEt})$ ausgegangen, das in einer Mikrowelle mit Aminophenylterpyridin^[73] und *N*-Ethylmorpholin umgesetzt wurde. Nach dem Fällen mit NH_4PF_6 wurde **1c** mit einer Ausbeute von 89% isoliert. Die Umsetzung zur freien Säure **1d** erfolgte durch Erhitzen in 20%iger Schwefelsäure. Danach wurde die Lösung auf $\text{pH} = 2$ gebracht und **1d** durch Zugabe von NH_4PF_6 ausgefällt. Die Ausbeute bei diesem Schritt betrug nur noch 52%.

Für die Komplexe, die Carbonsäurephenylterpyridin^[74] als Ligand tragen, wurde die entsprechende Ruthenium(III)-Vorstufe dargestellt.^[58] Dabei bleibt die Carbonsäuregruppe des Phenylterpyridin-Liganden bei der Synthese ungeschützt und deshalb enthält auch die Vorstufe eine Carbonsäuregruppe. Die Umsetzung mit Aminoterpyridin wurde wie zuvor in der Mikrowelle durchgeführt und so konnte **1e** mit einer Ausbeute von 27% isoliert werden. Wie bei der Reaktion mit $\text{RuCl}_3(\text{tpy}-\text{NH}_2)$ scheint die Löslichkeit der Ruthenium(III)-Spezies mit der Phenylengruppe zwischen Terpyridin und Carbonsäuregruppe so gering zu sein, dass nur ein geringer Teil umgesetzt wird.

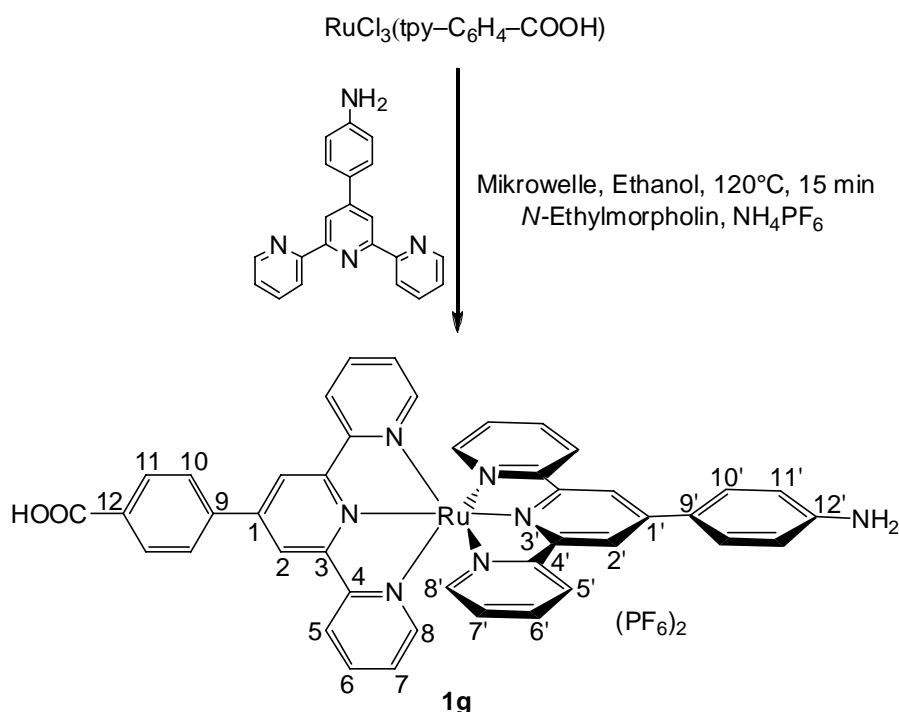


Schema 4.8. Synthese von **1e** und **1f**.

1e zeigt ebenfalls sehr geringe Löslichkeit. Um herauszufinden, ob die geringe Löslichkeit auf das Einführen der Phenylengruppe oder die Säurefunktion zurückzuführen ist, wurde der Ligand mit Ethanol verestert und anschließend an RuCl_3 koordiniert. Diese Vorstufe wurde

mit Aminoterpyridin zur Reaktion gebracht. Der resultierende Esterkomplex **1f** konnte allerdings ebenfalls nur mit einer Ausbeute von 33% isoliert werden (Schema 4.8). Auch die Löslichkeit dieses Produktes ist sehr gering, so dass davon ausgegangen werden muss, dass dies an der zusätzlichen Phenylengruppe liegt.

Schließlich wurde noch der Bis(phenylenterpyridin)ruthenium-Komplex **1g** dargestellt, indem $\text{RuCl}_3(\text{tpy}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH})$ mit Aminophenylenterpyridin nach der genannten Methode komplexiert wurde. Hierbei sank die Ausbeute von **1g** durch das Einführen einer weiteren Phenylengruppe auf 9% (Schema 4.9). Auch dieses Produkt (**1g**) ist in den gängigen Lösungsmitteln schwer löslich und nur in sehr Polaren wie DMSO oder DMF ist dies überhaupt möglich.



Schema 4.9. Synthese von **1g** und Atomnummerierung.

Charakterisierung

Aufgrund der geringen Löslichkeit konnten nur von den Komplexen mit „kurzem“ Carbonsäureterpyridin (**1c** und **1d**) aussagekräftige ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren erhalten werden. Vom Esterkomplex **1f** und dem Bis(phenylenterpyridin)-Komplex **1g** konnten lediglich ^1H -NMR-Spektren erhalten werden. Alle NMR-Spektren wurden in deuteriertem DMSO aufgenommen, da die Löslichkeit in Acetonitril nicht ausreicht. Die Nummerierung der Atome wurde entsprechend Schema 4.9 vorgenommen, die Daten sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Allgemeiner Teil

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ist $\text{H}^{2'}$, also die zur Phenylengruppe *ortho*-ständigen Wasserstoffatome der Aminophenylenterpyridin-Liganden in **1c**, **1d** und **1g** gegenüber denen ohne Phenylengruppe (**1f**) deutlich tieffeldverschoben. Außerdem sind die Signale der Protonen H^5 und $\text{H}^{5'}$ in **1c** und **1d** ebenfalls tieffeldverschoben, während die von H^8 und $\text{H}^{8'}$ im Vergleich zu denen von **1f** bei höherem Feld erscheinen. Ein Signal der Aminogruppe von **1f** konnte nicht beobachtet werden, die der restlichen Wasserstoffatome zeigen die erwarteten Verschiebungen.

Tabelle 4.3. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **1c**, **1d**, **1f** und **1g** (d_6 -DMSO).

	1c	1d	1f	1g
2	9.40 (s, 2H)	9.37 (s, 2H)	9.46 (s, 2H)	9.50 (s, 2H)
5	7.57 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, 2H)	7.54 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, 2H)	8.53 (m, 2H)	8.20 (m, 2H)
6	8.01 (m, 2H)	8.00 (m, 2H)	8.04 (m, 2H)	8.02 (m, 2H)
7	7.17 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 2H)	7.28 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 2H)	7.35 (m, 2H)	7.26 (m, 2H)
8	9.06 (m, 2H)	9.03 (m, 2H)	7.58 (m, 2H)	7.52 (m, 2H)
10			8.42 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, 2H)	8.42 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H)
11			9.07 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, 2H)	9.08 (m, 2H)
2'	9.30 (s, 2H)	9.29 (s, 2H)	8.04 (m, 2H)	9.29 (s, 2H)
5'	7.41 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, 2H)	7.41 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, 2H)	8.26 (m, 2H)	7.52 (m, 2H)
6'	8.01 (m, 2H)	8.00 (m, 2H)	7.92 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H)	8.02 (m, 2H)
7'	7.30 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 2H)	7.18 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 2H)	7.13 (m, 2H)	7.26 (m, 2H)
8'	9.06 (m, 2H)	9.03 (m, 2H)	7.35 (m, 2H)	9.08 (m, 2H)
10'	8.21 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 2H)	8.21 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 2H)		8.20 (m, 2H)
11'	6.85 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 2H)	6.85 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 2H)		6.85 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 2H)
NH ₂	5.87 (s, 2H)	5.85 (s, 2H)	n.b.	5.85 (s, 2H)
CH ₂	4.62 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 2H)		4.41 (q, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 2H)	
CH ₃	1.52 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 3H)		1.39 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 3H)	

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Bis(phenylenterpyridin)-Komplexes **1g** kann als Kombination aus denen der Verbindungen mit nur einem Phenylenterpyridin-Liganden betrachtet werden.

1g und **1f** tragen einen (ROOC–C₆H₄–tpy)-Liganden (**1g**: R = H; **1f**: R = Et) und auch die Verschiebungen der Wasserstoffatome H² bis H¹¹ sind nahezu identisch. Das Gleiche gilt für **1g** und **1c/d**, die einen (H₂N– C₆H₄–tpy)-Liganden tragen. Die Signallagen von H^{2'} bis H^{11'} und die der Aminogruppen sind auch hier praktisch identisch.

Selbst in DMSO sind nur die Komplexe mit „kurzem“ Carbonsäureterpyridin genug löslich, um Proben mit ausreichender Konzentration für ¹³C-NMR-Spektroskopie zu erhalten. Die Daten sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Tabelle 4.4. ¹³C-NMR-Daten von **1c** und **1d** (d₆-DMSO).

	1c	1d
1	136.3	137.7
2	123.8	124.1
5	152.5	152.8
6	139.1	139.2
7	128.3	128.4
8	125.6	125.6
1'	149.4	148.9
2'	119.9	120.3
5'	152.8	153.3
6'	139.0	139.1
7'	129.1	129.0
8'	126.1	126.0
9'	153.4	153.4
10'	129.7	129.8
11'	114.95	116.6
12'	123.0	125.6
3, 3', 4, 4'	158.9, 158.3, 156.8, 154.9	158.9, 158.4, 156.6, 155.1
CO	165.1	166.6
CH ₂	63.3	
CH ₃	15.2	

Die beiden Spektren unterscheiden sich wie erwartet bis auf die Signale der Estergruppe kaum, nur die Kohlenstoffatome direkt neben der Aminogruppe (C^{11'} und C^{12'}) sind im Spektrum der Säure **1d** leicht tieffeldverschoben. Es überrascht etwas, dass die Unterschiede nicht in der Nähe der Säure- bzw. Estergruppe zu finden sind, sondern ganz am anderen Ende des Moleküls, jedoch scheint der Einfluss des Metallzentrums am Terpyridin selbst größer zu sein, als der der funktionellen Gruppe. Möglicherweise werden diese Verschiebungen durch

Wasserstoffbrücken zwischen der Carbonsäuregruppe und dem Anilinfragment hervorgerufen.

Die Reinheit der am Besten löslichen Verbindungen **1c** und **1d** wurde durch Elementaranalysen bestätigt. Die schwer löslichen Verbindungen **1e** – **1g** fielen nach der Synthese bei Zugabe von NH_4PF_6 so rasch aus, dass davon ausgegangen werden muss, dass Verunreinigungen in Form von NH_4PF_6 oder anderen Gegenionen (z.B. Cl^-) mitgerissen wurden. Sie konnten auch durch mehrmaliges Umkristallisieren nicht entfernt werden. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sprechen für diese These. Aus diesem Grund konnten von den Verbindungen **1e** – **1g** keine zufriedenstellenden Elementaranalysen erhalten werden.

Alle Komplexe mit Phenylenterpyridin-Liganden (**1c** – **1g**) konnten jedoch massenspektrometrisch (ESI^+) nachgewiesen werden. Die Spektren zeigen jeweils Peaks bei der halben Masse des zweifach positiven Komplexkations mit charakteristischem Isotopenmuster. Auf diese Weise konnte auch bewiesen werden, dass keine anderen rutheniumhaltigen Verbindungen gebildet wurden, da alle Spektren als einziges Signal das des jeweiligen Komplexkations aufweisen.

Es existieren keine weiteren Daten über den Esterkomplex **1f**. Dieser wurde nur einmal in sehr kleiner Menge (60 mg) dargestellt, da sich keine Verbesserung der Löslichkeit und der Ausbeute zeigte. Deshalb wurde von weiteren Untersuchungen abgesehen.

Die IR-Spektren der KBr-Presslinge von **1c** – **1g** zeigen breite Absorptionen der O–H- und N–H-Streckschwingungen zwischen 3400 cm^{-1} und 3500 cm^{-1} . Diese sind schwer interpretierbar, da die Komplexe Kristallwasser enthalten, das über Wasserstoffbrücken an die funktionellen Gruppen gebunden ist (siehe Kristallstruktur von **1b**) und nicht ausgetrieben werden konnte. Die Banden der aromatischen CH-Valenzschwingungen sind bei $3071 - 3099\text{ cm}^{-1}$ zu finden, die der C=O-Schwingung bei 1723 cm^{-1} (**1c**), 1708 cm^{-1} (**1d**), 1714 cm^{-1} (**1e**) und 1712 cm^{-1} (**1g**). Diese hohen Werte der Säuren **1d**, **1e** und **1g** deuten auf Wasserstoffbrücken zwischen den Säure-H-Atomen zu den Carbonylsauerstoffatomen im Festkörper hin. Außerdem wurden Absorptionen der C–O-Valenzschwingungen bei $1247 - 1258\text{ cm}^{-1}$ und die der P–F-Schwingungen bei $839 - 843\text{ cm}^{-1}$ gefunden.

Die photophysikalischen Daten der Verbindungen **1c** – **1g** sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. In den Absorptionsspektren zeigt sich die MLCT-Bande im sichtbaren Bereich bei nahezu identischer Wellenlänge zwischen $\lambda_{\text{max}} = 498 - 502\text{ nm}$. Dabei sind die Extinktionskoeffizienten der Komplexe mit „kurzem“ Carbonsäureterpyridin deutlich größer (**1c**:

35630 M⁻¹ cm⁻¹; **1d**: 36910 M⁻¹ cm⁻¹), als die der Verbindungen mit „langem“ Carbonsäure(phenyl)terpyridin (**1e**: 24700 M⁻¹ cm⁻¹; **1g**: 26620 M⁻¹ cm⁻¹) (Abbildung 4.10).

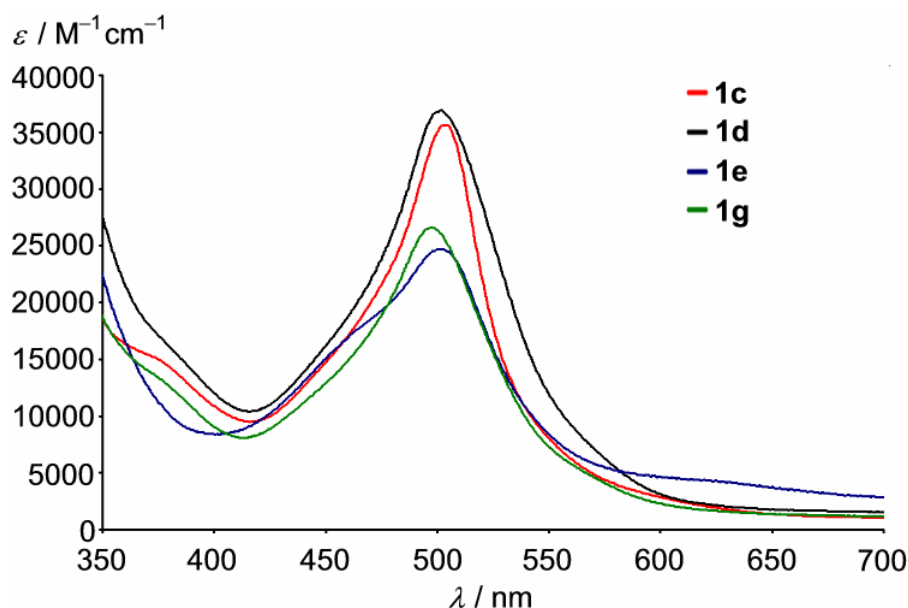


Abbildung 4.10. Absorptionsspektren der Metalloamino-säuren **1c**, **1d**, **1e** und **1g** in CH₃CN.

Diese Werte sind allerdings alle größer, als die der zuerst besprochenen Komplexe, bei denen sich beide funktionelle Gruppen direkt in 4'-Position der Terpyridinliganden befinden.

Tabelle 4.5. Photophysikalische Daten der Komplexe **1a**, **1b**, **1c**, **1d**, **1e** und **1g**.

	Absorption λ_{\max}/nm ($\varepsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Emission λ_{\max} ($\lambda_{\text{exc}}/\text{nm}$)	Quantenausbeute ϕ	Lebensdauer
				τ/ns (Anteil/%) $\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$
1a	500 (19220)	749 (500)	1.8×10^{-3}	33.7 (100)
1b	497 (20690)	739 (497)	1.2×10^{-3}	26.3 (92), 3.45 (8)
1c	502 (35630)	707 (502)	3.5×10^{-4}	22.5 (100)
1d	501 (36910)	709 (501)	6.1×10^{-4}	25.8 (93), 1.49 (7)
1e	500 (24700)	670 (500)	3.5×10^{-4}	21.3 (3), 3.17 (97)
1g	498 (26620)	669 (498)	2.0×10^{-4}	22.6 (96), 1.50 (4)

Alle Verbindungen **1c** – **1g** emittieren bei Raumtemperatur in desoxygeniertem Acetonitril. Dabei fällt auf, dass das Maximum zu immer kürzeren Wellenlängen verschoben wird, wenn man von **1a** und **1b** ohne Phenylengruppen über **1c** und **1d** (*N*-Terminus) und **1e**

(C-Terminus) mit einer Phenylengruppe zu **1g** kommt, das an beiden Liganden eine Phenylengruppe trägt (Abbildung 4.11). Das deutet darauf hin, dass die Stabilisierung des $^3\text{MLCT}$ -Zustands durch die Donor/Akzeptorsubstituenten in den Komplexen mit „langen“ Liganden weniger stark ausgeprägt ist, als in denen mit „kurzen“. Dabei hat die Carbonsäuregruppe als Akzeptor offensichtlich größeren Einfluss als die Aminogruppe, da die Stabilisierung in **1g** gegenüber **1e** kaum zunimmt.^[1]

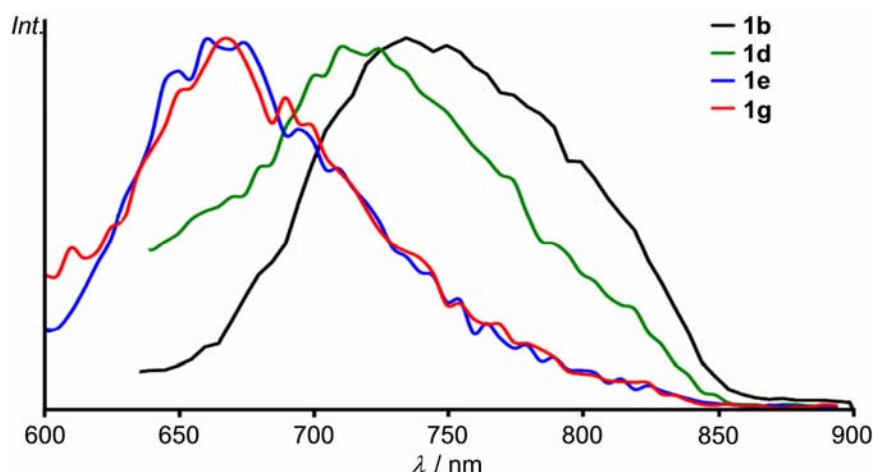


Abbildung 4.11. Emissionsspektren der Metalloaminosäuren **1b**, **1d**, **1e** und **1g** in CH_3CN bei Raumtemperatur.

Die Quantenausbeute sinkt mit wachsendem π -System der Liganden. Ebenso verkürzt sich die Lebensdauer des $^3\text{MLCT}$, obwohl das größere π -System zunächst das Gegenteil erwarten lässt. Die Phenylengruppen sind allerdings praktisch frei drehbar und das π -System ist nur bei Coplanarität der aromatischen Systeme vergrößert. Aufgrund der abstoßenden Wirkung der zur Terpyridin – Phenylen-Bindung *ortho*-ständigen Wasserstoffatome ist diese Coplanarität keine Vorzugskonformation. Der Einfluss der Donor/Akzeptor-Gruppen nimmt mit dem Abstand zum Metallzentrum ab, deshalb ist der ^3MC -Zustand der Komplexe mit Phenylengruppe weniger destabilisiert, als der der Komplexe mit direkt ans Terpyridin gebundenen funktionellen Gruppen. Der Übergang vom emittierenden $^3\text{MLCT}$ -Zustand in den nicht emittierenden ^3MC -Zustand wird dadurch erleichtert und führt zur Abnahme der Lumineszenzintensität und damit zu der beobachteten Abnahme der Quantenausbeuten und der Lumineszenzlebensdauern.

Die Komplexe **1b**, **1d**, **1e** und **1g** wurden mit DFT-Methoden (B3LYP/LANL2DZ) modelliert, um die elektronischen und geometrischen Verhältnisse besser zu verstehen. Dabei erhaltene Minimumstrukturen zeigen deutlich, dass die Phenylengruppen nicht coplanar zu den Terpyridinliganden stehen. Der Torsionswinkel des Anilinyll-Fragments zum Terpyridin beträgt 22° , während die NH_2 -Gruppe koplanar zum Phenylenring ist. Auf der anderen Seite ist das Benzoesäurefragment um 33° aus der Ebene des zweiten Terpyridins gedreht (Abbildung 4.12). Der Bis(terpyridin)ruthenium-Komplex selbst hat immer dieselbe verzerrt oktaedrische Struktur, die schon in der Röntgenstruktur von **1b** gefunden wurde.

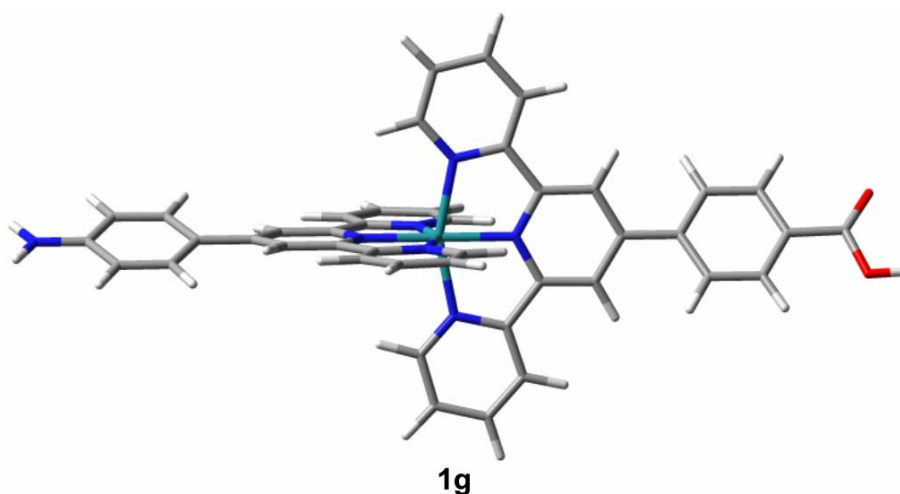


Abbildung 4.12. DFT-Minimumstruktur von **1g**.

Die relevanten Grenzorbitale von **1b** zeigt Abbildung 4.13. Die „ t_{2g} “-Orbitale, die auch die HOMOs stellen, findet man bei etwa -11 eV und die π^* -Orbitale der Terpyridinliganden bei -7.84 eV und -7.51 eV. Dabei ist das C-terminale π^* -Orbital das LUMO und um 0.33 eV signifikant niedriger, als das des Aminoterpyridins. Die „ e_g “-Orbitale befinden sich durch den Einfluss der Donor- und Akzeptorgruppen deutlich darüber bei -5.47 eV und -4.79 eV.

Die MLCT-Banden der Metalloaminosäuren mit Phenylengruppe zwischen Terpyridin und Aminogruppe (**1c**, **1d**, **1g**) haben höhere Extinktionskoeffizienten, als die Komplexe ohne (**1e**) bzw. die mit beiden funktionellen Gruppen direkt am Terpyridin (**1a**, **1b**) (Tabelle 4.5, Abbildung 4.10).

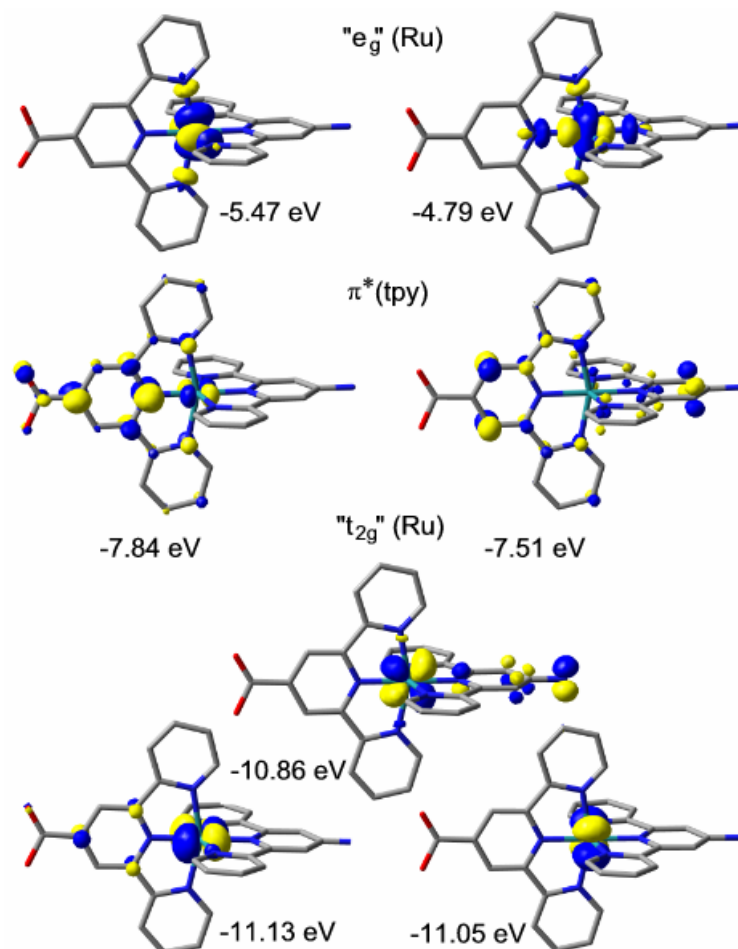


Abbildung 4.13. Relevante Kohn-Sham-Orbitale der Metalloaminoäure **1b** (zur besseren Übersichtlichkeit wurden die H-Atome weggelassen).

Ein möglicher Grund hierfür wird deutlich, wenn man die Grenzorbitale von **1g** betrachtet (Abbildung 4.14). Das HOMO ist hier nicht mehr eines der rutheniumzentrierten „ t_{2g} “-Orbitale, sondern eines, das fast ausschließlich auf das Anilinyll-Fragment lokalisiert ist. Somit ist zusätzlich zum MLCT („ t_{2g} “ \rightarrow π^*) ein Ligand – Ligand-Übergang (HOMO \rightarrow π^* , LLCT) möglich, der die höheren Extinktionskoeffizienten der Absorptionsspektren erklärt. Dieser Effekt ist bei den Komplexen **1b** und **1c** besonders ausgeprägt, da hier die Carbonsäuregruppe als Akzeptor näher am Rutheniumatom liegt und deshalb größeren Einfluss hat. Darum ist das LUMO dieser Verbindungen eindeutig auf dem C-terminalen Liganden lokalisiert ($\Delta E_{LUMO1/LUMO2} \approx 0.38$ eV), wie es auch bei **1b** der Fall ist. In den Verbindungen mit „langem“ Aminoliganden sind die π^* -Orbitale der Terpyridine praktisch entartet ($\Delta E_{LUMO1/LUMO2} \approx 0.14$ eV), was auf die räumliche Entfernung der Akzeptorgruppe vom Terpyridin zurückzuführen ist.

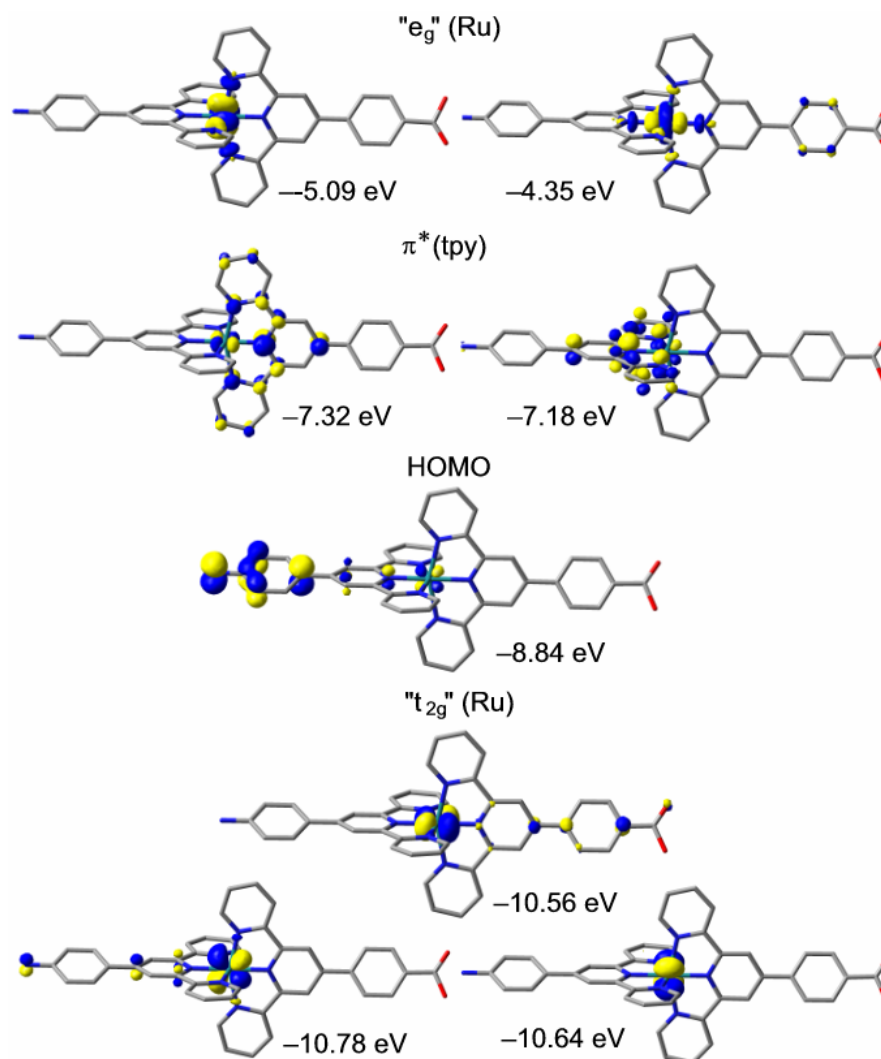


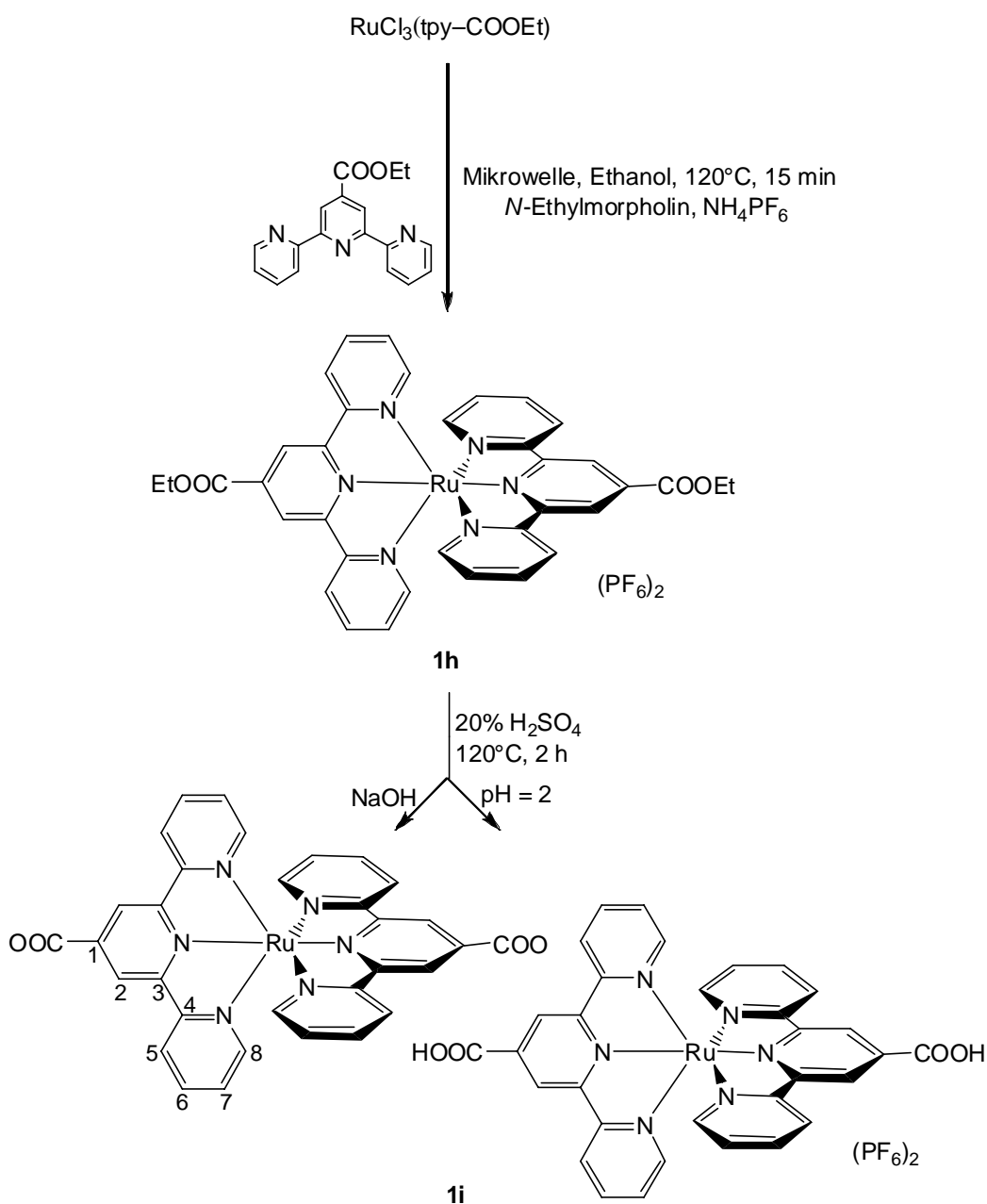
Abbildung 4.14. Relevante Kohn-Sham-Orbitale der Metalloaminoäure **1g** (zur besseren Übersichtlichkeit wurden die H-Atome weggelassen).

Elektrochemische Untersuchungen scheiterten an der geringen Löslichkeit der Verbindungen, die aufgenommenen Cyclovoltammogramme von **1c** – **1g** ließen keine Interpretation zu.

Die photophysikalischen Eigenschaften (ϕ , τ) der Komplexe **1c** – **1g** sind gegenüber denen der Komplexe **1a** und **1b** nicht verbessert. Deshalb und aufgrund der geringen Ausbeuten bei der Synthese und vor Allem wegen der geringen Löslichkeit, die bei Umsetzungen dieser Verbindungen zu noch kleineren Ausbeuten, extrem langen Reaktionszeiten und sehr harschen Reaktionsbedingungen führen würden, wurden die Komplexe **1c** – **1g** nicht für weitere Untersuchungen bzw. chemische Reaktionen verwendet.

4.1.3 Homoleptische Bis(terpyridin)ruthenium-Komplexe

Als Vergleichssubstanz ohne Aminogruppe wurde ein homoleptischer Komplex synthetisiert, der zwei Carbonsäureterpyridin-Liganden trägt. Er sollte Aufschluss über den Einfluss der Amino- bzw. der Amidgruppe auf die Eigenschaften der Metalloaminosäuren geben. Diese Verbindung war schon literaturbekannt,^[75,76] allerdings konnte durch die Mikrowellen-Methodik die Ausbeute deutlich gesteigert und eine aufwändige Aufarbeitung vermieden werden.



Schema 4.10. Synthese der homoleptischen Komplexe **1h** und **1i**.

Dazu wurde nach dem bereits beschriebenen Vorgehen $\text{RuCl}_3(\text{tpy-COOEt})$ mit einem weiteren Äquivalent EtOOC-tpy und *N*-Ethylmorpholin unter der Mikrowellenbestrahlung erhitzt und der homoleptische Komplex **1h** durch Zugabe von NH_4PF_6 ausgefällt. Die Ausbeute dieser Schritte betrug 56%. Anschließend wurde der Ester hydrolysiert, indem zwei Stunden in 20%iger Schwefelsäure erhitzt wurde. Es wurden zwei verschiedenen protonierte Spezies der Disäure **1i** dargestellt. Für die Arbeitsgruppe M. Chisholm (Columbus, Ohio) wurde die schwefelsaure Lösung so lange mit Natronlauge versetzt, bis der ungeladene zweifach deprotonierte Komplex ausfiel (Schema 4.10, links). Diese Spezies ist recht schwer löslich in Acetonitril, jedoch leicht löslich in DMSO. Von Chisholm wurden Carboxylatgruppen zur Koordination von $\text{Mo}_2(\text{tBuCOO})_3$ -Fragmenten benötigt (Abbildung 4.22).

Für die Charakterisierung von **1i** wurde die Lösung nach der Hydrolyse des Esters auf $\text{pH} = 2$ gebracht, bevor der nun noch protonierte Komplex mit NH_4PF_6 ausgefällt wurde (Schema 4.10, rechts). Diese Protonierungsstufe ist deutlich leichter löslich als die Biscarboxylatform, des Weiteren können die analytischen Daten der protonierten Form besser mit denen der bisher vorgestellten Verbindungen verglichen werden. Schema 4.10 zeigt die Synthese von **1h** und **1i**.

Charakterisierung

Die NMR-Spektren von **1h** und **1i** sind aufgrund der hohen Symmetrie der Komplexe leicht zu interpretieren und unterscheiden sich nur durch die zusätzlichen Signale der Ethylgruppe von **1h**. Die ^1H - und ^{13}C -NMR -Daten von **1h** und **1i** in Tabelle 4.6 zusammengestellt.

Tabelle 4.6. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **1h** und **1i** (CD_3CN).

	1h , (^1H)	1h , (^{13}C)	1i , (^1H)	1i , (^{13}C)
1		137.9		137.8
2	9.22 (s, 4H)	123.3	9.21 (s, 4H)	123.7
5	8.66 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.9$ Hz, 4H)	125.5	8.64 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 4H)	125.6
6	7.95 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, 4H)	138.9	7.93 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, 4H)	138.9
7	7.35 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, 4H)	128.3	7.33 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, 4H)	128.9
8	7.18 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 4H)	153.0	7.17 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 4H)	153.1
3, 4		156.2, 157.7		156.2, 157.8
C=O		164.3		165.0
CH ₂	4.66 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4H)	64.4		
CH ₃	1.58 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 6H)	14.0		

Elektrochemische Untersuchungen in sauerstofffreiem Acetonitril zeigten, dass sich **1h** und **1i** bei 1.42 V bzw. 1.41 V quasireversibel oxidieren lassen. Diese Oxidationen werden dem $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ -Redoxpaar zugeschrieben. Im Reduktionsbereich sind jeweils zwei reversible ligandzentrierte Reduktionen bei -1.01 V und -1.26 V (**1h**), sowie -0.96 V und -1.15 V (**1i**) zu beobachten. Abbildung 4.15 zeigt das Cyclovoltammogramm von **1h**.

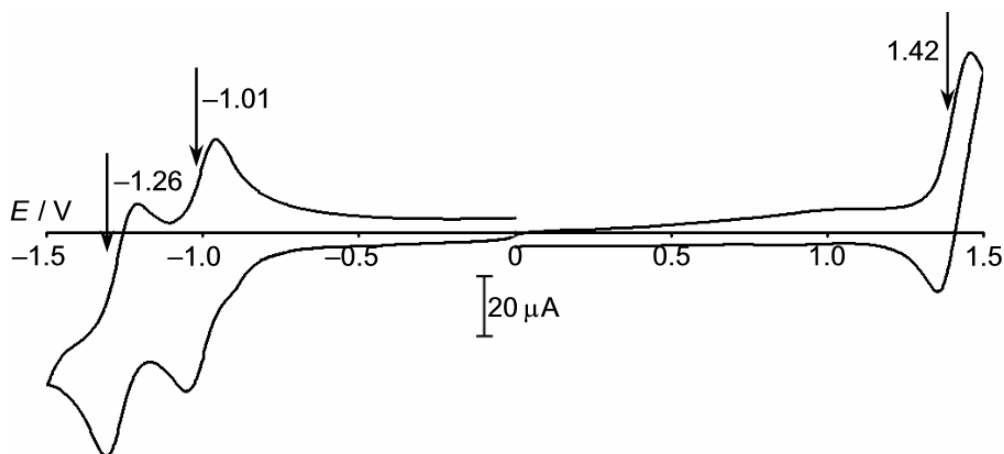


Abbildung 4.15. Cyclovoltammogramm von **1h** in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{N}(\text{Bu})_4\text{PF}_6$ vs. SCE.

Auch die photophysikalischen Eigenschaften von **1h** und **1i** sind sehr ähnlich. Die charakteristischen MLCT-Banden im sichtbaren Bereich des Spektrums haben ihre Absorptionsmaxima bei $\lambda = 489 \text{ nm}$ mit Extinktionskoeffizienten von $23410 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (**1h**) bzw. $24150 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (**1i**). Nach Anregung dieses CT-Übergangs lumineszieren beide Verbindungen bei Raumtemperatur, das Emissionsmaximum des Diesters befindet sich bei $\lambda = 652 \text{ nm}$, das der Disäure bei $\lambda = 656 \text{ nm}$ mit Quantenausbeuten von 1.6×10^{-3} bzw. 1.4×10^{-3} .

Tabelle 4.7. Photophysikalische und elektrochemische Daten der homoleptischen Komplexe **1h** und **1i** in CH_3CN .

	1h	1i
Absorption		
$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	489 (23410)	489 (24150)
Emission		
$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\lambda_{\text{exc}}/\text{nm}$)	652 (489)	656 (489)
Quantenausbeute		
ϕ	1.6×10^{-3}	1.4×10^{-3}
Lebensdauer ($\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$)		
τ/ns (Anteil/%)	25.5 (100)	n.b.
CV $E_{1/2}/\text{V}$		
$\text{CH}_3\text{CN}/\text{N}(\text{Bu})_4\text{PF}_6$ vs. SCE	1.42 ($\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$) -1.01, -1.26 (tpy/tpy ⁻)	1.41 ($\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$) -0.96, -1.15 (tpy/tpy ⁻)

Der Vergleich von $[(\text{tpy})\text{Ru}(\text{tpy}-\text{COOEt})]^{2+}$ (**C**), $[\text{Ru}(\text{tpy}-\text{COOEt})_2]^{2+}$ (**1h**) und $[(\text{H}_2\text{N}-\text{tpy})\text{Ru}(\text{tpy}-\text{COOEt})]^{2+}$ (**1a**) zeigt, dass der Donor/Akzeptor-substituierte Komplex **1a** die größte Lebensdauer des ³MLCT (**1a**: $\tau = 33.7 \text{ ns}$, **C**: $\tau = 32.0 \text{ ns}$, **1h**: $\tau = 25.5 \text{ ns}$) und die größte Quantenausbeute (**1a**: $\phi = 1.8 \times 10^{-3}$, **C**: $\phi = 2.7 \times 10^{-4}$, **1h**: $\phi = 1.6 \times 10^{-3}$) besitzt.

Zur experimentellen Klärung, welches Molekülfragment Ziel des Photoelektrons bei Anregung des $^1\text{MLCT}$ ist, wurden Resonanzraman-Spektren des Metalloaminosäureesters **1a**, seines Acetamids **3a** (Kapitel 4.2.2, Abbildung 4.16) und des homoleptischen Diesterkomplexes **1h** bei Raumtemperatur in Acetonitril aufgenommen. Diese Verbindungen wurden gewählt, da der π -Donorcharakter von der Aminogruppe in **1a** über die Acetamidgruppe in **3a** zur Carbonsäureestergruppe in **1h** abnimmt. Die Anregungswellenlänge für die Resonanzraman-Spektroskopie betrug 488 nm und befindet sich damit im Bereich der MLCT-Banden aller untersuchter Komplexe (Abbildung 4.16).

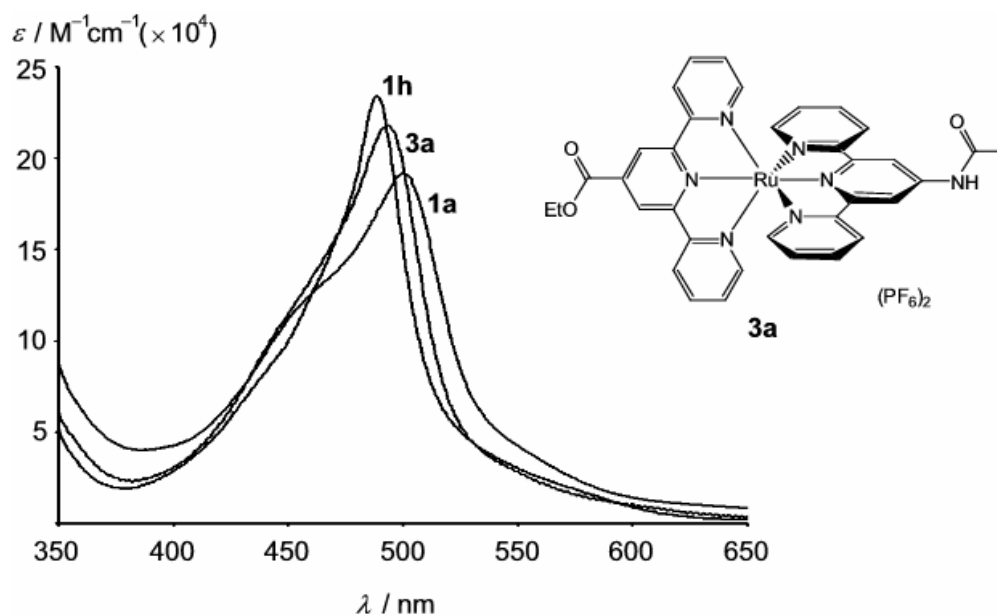


Abbildung 4.16. UV/Vis-Spektren der drei mit Resonanzraman-Spektroskopie untersuchten Verbindungen und Struktur von **3a/3b** (siehe auch Kapitel 4.2.2).

In den Spektren fallen zunächst die Banden auf, die den charakteristischen Banden der koordinierten Terpyridinliganden entsprechen, die auch das Spektrum des unsubstituierten Komplexes $[\text{Ru}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$ zeigt.^[77,78] Alle Spektren der Komplexe **1a**, **1h** und **3a** zeigen eine Bande bei $\sim 1726 \text{ cm}^{-1}$, die eindeutig der Estercarbonyl-Streckschwingung zugeordnet werden kann (siehe 4.1.1). Im Vergleich zum homoleptischen Komplex **1h** sind einige Banden der heteroleptischen Komplexe **1a** und **3a** aufgespalten ($\tilde{\nu} = 1542, 1123, 1077, 1047, 1021 \text{ cm}^{-1}$) und zusätzliche Banden finden sich bei $\tilde{\nu} = 1205 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1506 \text{ cm}^{-1}$. Nur im Spektrum des Komplexes **1a** erscheint eine Bande bei $\tilde{\nu} = 941 \text{ cm}^{-1}$ und nur in dem des Acetamids **3a** findet sich eine bei $\tilde{\nu} = 673 \text{ cm}^{-1}$ (Tabelle 4.8).

Tabelle 4.8. Resonanzraman-Daten von $[\text{Ru}(\text{tpy})_2(\text{PF}_6)_2]$ und **1a**, **1h** und **3a** in CH_3CN .

$[\text{Ru}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2^{[77,78]}$	1a	1h	3a
$\lambda_{\text{exc}} = 458 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$
	1725	1728	1726
1602	1608 (sh), 1606	1612 (sh), 1609	1607 (br)
1559 (sh)	1563	1564	1563
1549	1547, 1536	1542	1546 (sh), 1538
	1506		1506
1490	1479	1480	1479 (sh)
1470	1473	1476	1474
1328	1347	1349	1361, 1348
1284	1285, 1269, 1255	1288, 1273, 1260	1287, 1271, 1260
1183	1205		1205
1164	1164	1165	1164
1101	1125, 1114	1123	1123, 1113
1094	1085, 1069, 1059, 1042, 1038	1077, 1060, 1047	1083, 1069, 1059, 1042, 1038 (sh)
1018	1023, 1019	1021	1022(sh), 1020
	941		
748	759, 746	760, 746	759, 745
718			
673	685, 659	685, 657	685, 673, 658

Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass in den heteroleptischen Komplexen **1a** und **3a** die Anregung bei 488 nm $^1\text{MLCT}$ -Übergängen entspricht, der *beide* Liganden, tpy-COOEt und tpy-NHR (**1a**: R = H; **3a**: R = Ac) involviert. Da die Bande bei 941 cm^{-1} ausschließlich bei **1a** und die bei 673 cm^{-1} ausschließlich bei **3a** vorkommt, wird angenommen, dass sie von der NH_2 - bzw. NHCO-CH_3 -Gruppe verursacht werden (Tabelle 4.8, Abbildung 4.17).

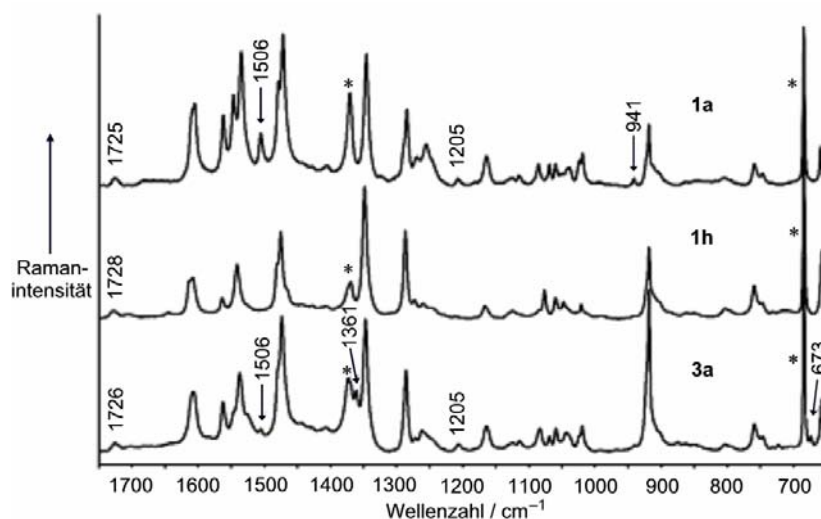


Abbildung 4.17. Resonanzraman-Spektren der Ester **1a**, **1h** und **3a** (* kennzeichnet Lösungsmittelsignale).

Im Molekülorbitalschema von **1a** liegt das π^* -Orbital des Aminoterpyridins aufgrund des elektronenschiebenden Effekts der NH_2 -Gruppe über dem des Carbonsäureterpyridins. Deshalb sollte eigentlich beim Erhöhen der Anregungsenergie von $\lambda_{\text{exc}} = 514 \text{ nm}$ bis $\lambda_{\text{exc}} = 458 \text{ nm}$ die Bande der Aminogruppe bei $\nu = 941 \text{ cm}^{-1}$ größer werden, da der Anteil der Anregung des höheren Niveaus größer wird.

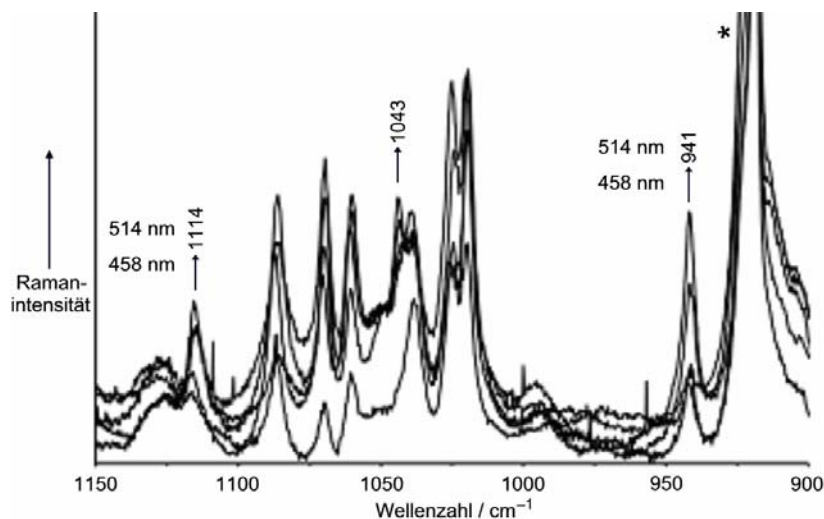


Abbildung 4.18. Resonanzraman-Spektren von **1a** bei verschiedener Anregungswellenlänge (normalisiert, Lösungsmittelbanden sind mit * markiert).

Das Gegenteil ist jedoch der Fall: die Bande bei $\tilde{\nu} = 941 \text{ cm}^{-1}$ ist deutlich größer, wenn bei $\lambda_{\text{exc}} = 514 \text{ nm}$ angeregt wird (Abbildung 4.18). Der gleiche Trend ist für die Banden bei $\tilde{\nu} = 1043 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu} = 1114 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1605 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten, die ebenfalls den *N*-terminalen Terpyridinliganden zugeordnet werden. Das bedeutet, dass nicht nur der Molekülbereich der π^* -Akzeptororbitale (die formal im angeregten Zustand besetzt werden) eine Zunahme der

Intensität der Banden zeigen, sondern auch der der π^* -Donororbitale (die im angeregten Zustand formal depopuliert werden).

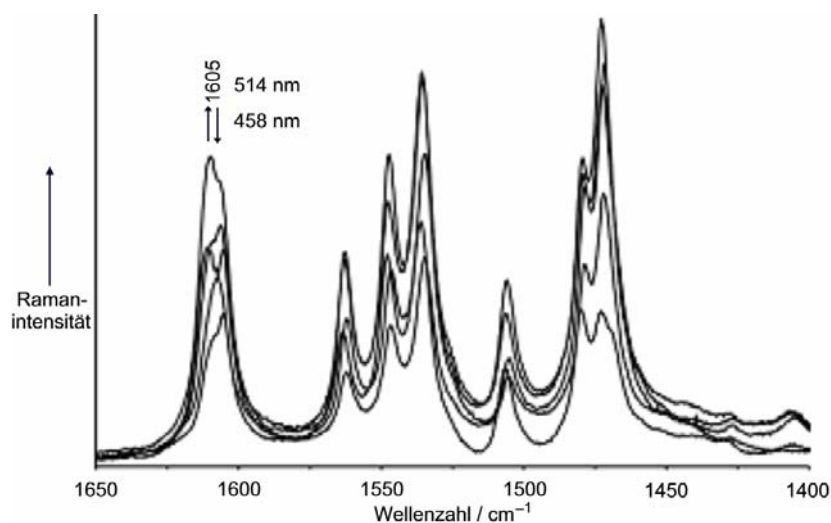


Abbildung 4.19. Resonanzraman-Spektren von **1a** bei verschiedener Anregungswellenlänge.

Die mit DFT-Methoden (B3LYP/LANL2DZ) berechneten Grenzorbitale von **1b** (Abbildung 4.13) zeigen, dass das HOMO eine Mischung des d_{yz} -Orbitals mit dem π -Orbital des tpy-NH₂-Liganden ist. Es liegt 0.17 eV und 0.26 eV über den d_{xy} - und d_{xz} -Orbitalen. Die DFT-Rechnungen der entsprechenden Carbonsäuren des homoleptischen Komplexes und des Acetamids (**1i** bzw. **3b**) zeigen eine deutlich kleinere Aufspaltung der „ t_{2g} “-Orbitale (**1i**: 0.13 eV/0.13 eV; **3b**: 0.05 eV/0.15 eV). Die Grenzorbitale dieser Verbindungen zeigen Abbildung 4.20 und Abbildung 4.21. So wird angenommen, dass der niedrigste ¹MLCT-Zustand des Aminokomplexes **1a** am Besten als Übergang vom besetzten Mischorbital (d_{xz} - und π (tpy-NH₂)-Orbital) in das unbesetzte π^* (tpy-COOEt)-Orbital beschrieben werden kann. Dieser Übergang enthält also einen Anteil eines Ligand-Ligand Charge Transfers (LLCT) vom tpy-NH₂-Liganden zum tpy-COOEt-Liganden, wenn bei niedriger Energie angeregt wird. Bei höherer Anregungsenergie sind die tiefer liegenden, nahezu reinen d_{xy} und d_{xz} -Donororbitale stärker beteiligt, was zu der beobachteten Abnahme der Banden des tpy-NHR-Liganden im Resonanzraman-Spektrum führt.

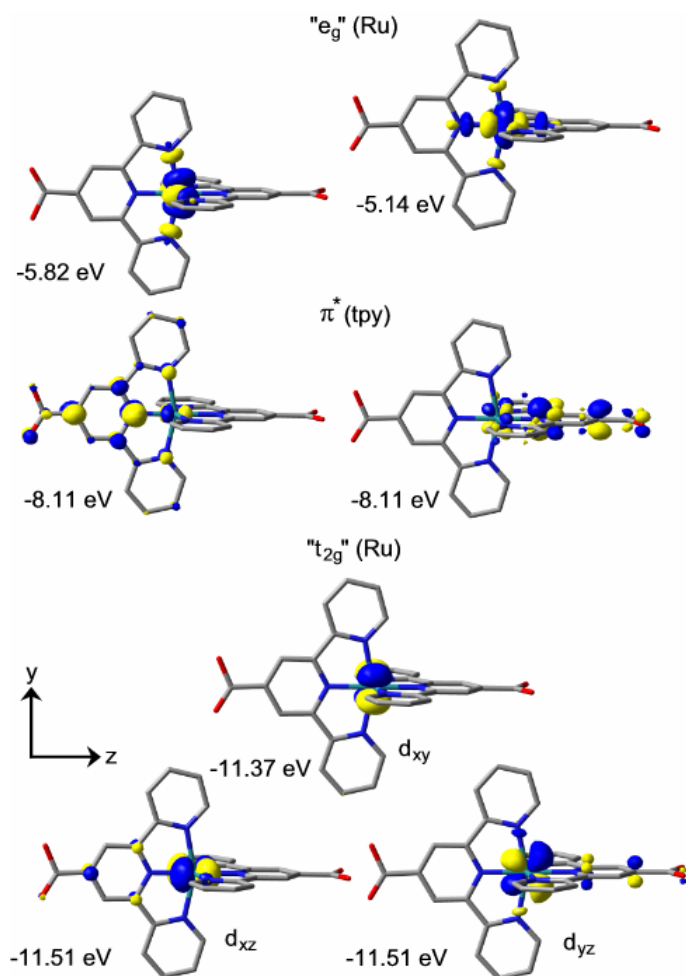


Abbildung 4.20. Relevante Kohn-Sham-Orbitale des homoleptischen Komplexes **1i** (zur besseren Übersichtlichkeit wurden die H-Atome weggelassen).

Diese These wird gestützt von der Tatsache, dass **1a** das energieärmste Absorptions- (1 MLCT) und Emissionsmaximum (3 MLCT) im Vergleich mit **1h** und **3b** besitzt, da diese Zustände beide den beschriebenen gemischten MLCT/LLCT-Charakter aufweisen. Das führt zu der kleinsten HOMO/LUMO-Lücke der Komplexe dieser Serie. Eine solche Rotverschiebung von Absorption und Emission durch gemischten Charge Transfer-Charakter wurde in unserer Arbeitsgruppe z. B. auch in Donor/Akzeptor-substituierten *trans*- AB_2C -Porphyrinen mit $A = C_6H_4-COOH$, $C = C_6H_4-NH_2$ and $B = C_6H_5$ beobachtet.^[79]

Tabelle 4.9. Photophysikalische und elektrochemische Daten von **1a**, **1h** und **3a** in CH₃CN.

	Absorption $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/M^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Emission $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\lambda_{\text{exc}}/\text{nm}$)	Quantenausbeute ϕ	Lebensdauer τ/ns ($\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$)	CV $E_{1/2}/\text{V}$ CH ₃ CN/N(Bu) ₄ PF ₆ vs. SCE (Ru ^{II} /Ru ^{III})
1a	500 (19220)	744 (500)	1.8×10^{-3}	33.7	1.08
1h	489 (23410)	652 (489)	1.6×10^{-3}	20.5	1.42
3a	491 (21600)	690 (491)	1.6×10^{-3}	21.7	1.25

Das deutlich niedrigere Redoxpotential für das Ru^{II}/Ru^{III}-Paar von **1a** deutet auf ein höher liegendes HOMO hin, als es bei **1h** und **3a** der Fall ist, was auch die Rechnungen wiedergeben.

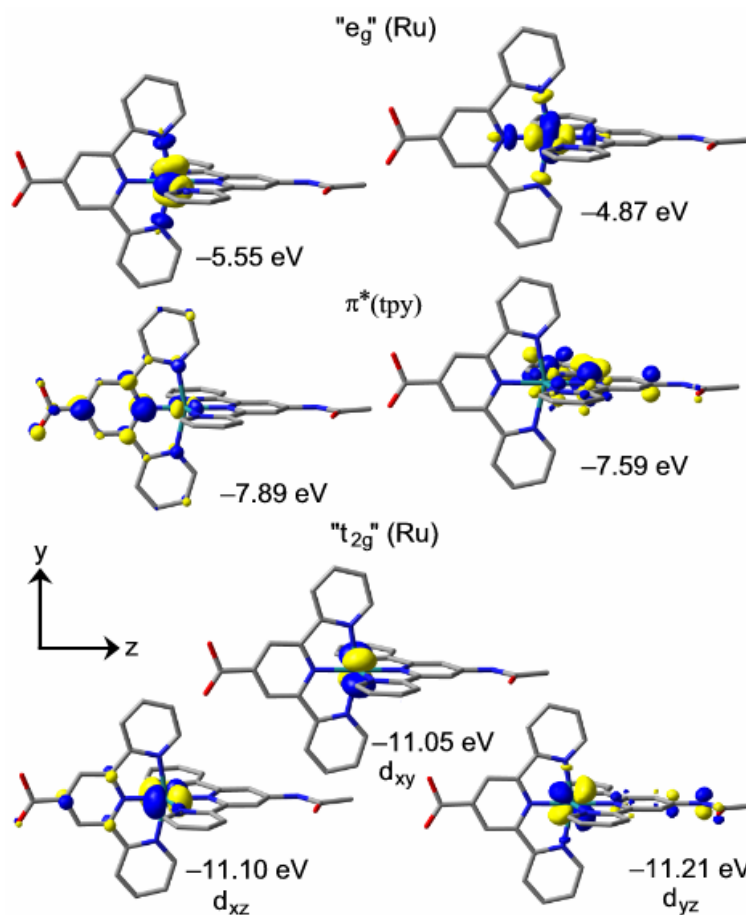


Abbildung 4.21. Relevante Kohn-Sham-Orbitale des Acetamids **3b** (zur besseren Übersichtlichkeit wurden die H-Atome weggelassen).

Auch die größere Quantenausbeute und die höhere Lebensdauer des emittierenden Zustands von **1a** gegenüber den Vergleichsverbindungen könnte durch den beigemischten LLCT-

Charakter verursacht werden, da dieser den $^3\text{MLCT}$ -Zustand gegenüber dem ^3MC -Zustand absenkt.

Zusammenfassend kann angenommen werden, dass das „Ziel“ des angeregten Elektrons in den Verbindungen **1a**, **1h** und **3a** das π^* -Orbital des tpy-COOEt-Liganden ist. Der „Ursprung“ ist beim Aminokomplex **1a** allerdings ein gemischtes $d_{yz} - \pi$ (tpy-NH₂)-Orbital darstellt, während beim homoleptischen Komplex **1h** und beim Acetamid **3a** das angeregte Elektron aus nahezu reinen d_{yz} -Orbitalen stammt.

Die deprotonierte Form von **1i** wurde in der Arbeitsgruppe von M. Chisholm (Columbus, Ohio) als verbrückende Metallo-Ligand-Einheit für einen mehrkernigen Komplex verwendet, die zwei $\text{Mo}_2(\text{tBuCOO})_3$ -Fragmente verbindet und in orthogonaler Weise zueinander anordnet.

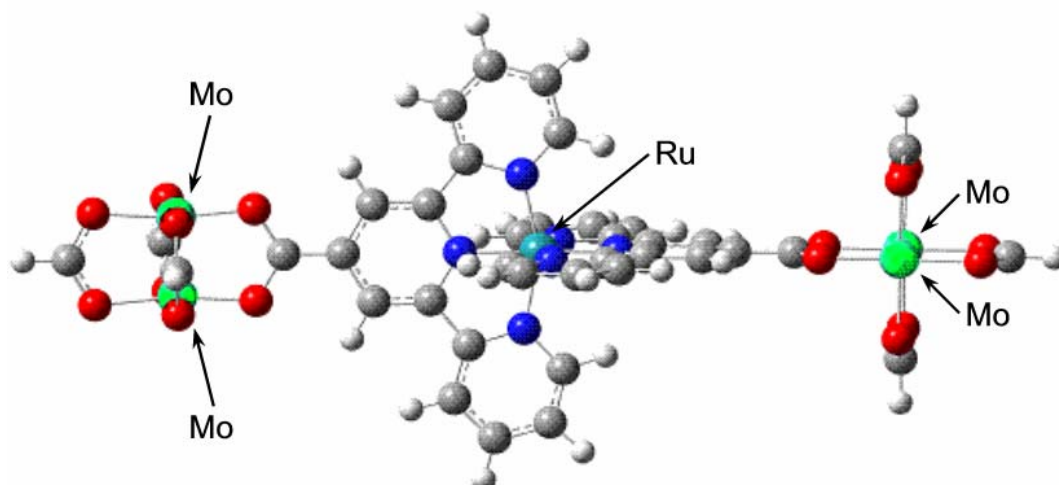
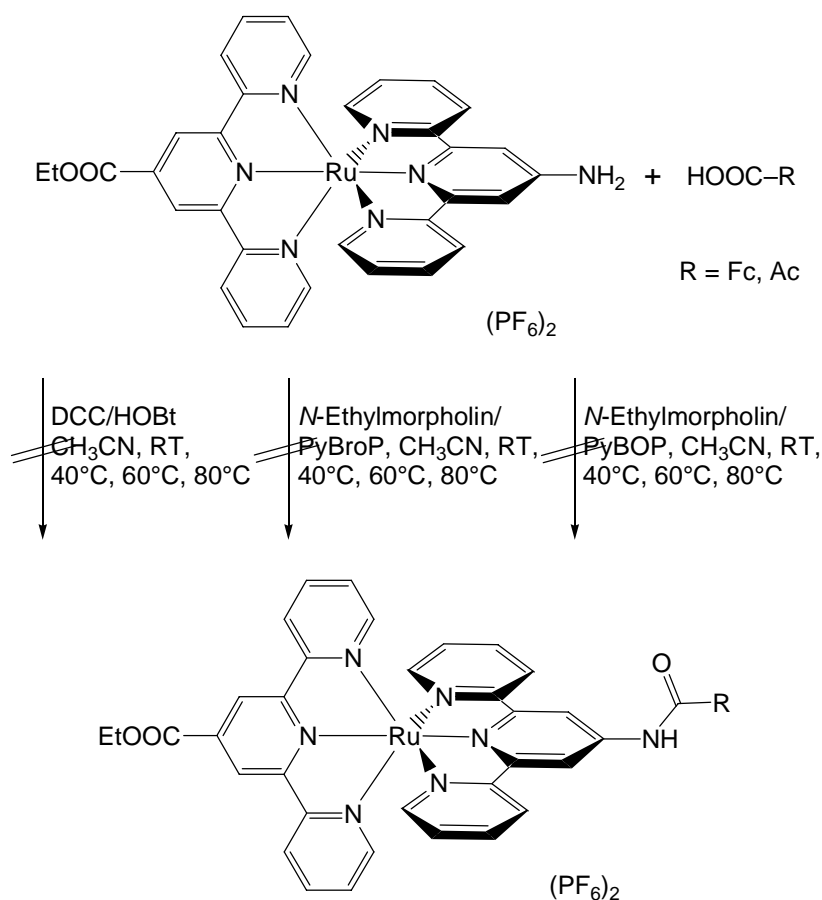


Abbildung 4.22. Berechnete Struktur des Modellkomplexes $[\{\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CH})_3\}_2-\mu\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{tpy}-\text{COO})_2]^{2+}$. Grün: Mo; Türkis: Ru; Rot: O; Blau: N.

Die Verbindung $[\{\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}t\text{Bu})_3\}_2-\mu\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{tpy}-\text{COO})_2]^{2+}$ ist intensiv blau gefärbt und zeigt eine entsprechend intensive Absorptionsbande bei $\lambda = 640$ nm in Acetonitril. Eine weitere, deutlich kleinere Bande wurde bei $\lambda = 470$ nm beobachtet. Quantenchemische Rechnungen zeigten, dass es sich bei der langwelligen Absorption um einen $^1\text{MLCT}$ von den Molybdänzentren in π^* -Orbitale der Terpyridinliganden des verbrückenden Komplexes handelt, während die bei $\lambda = 470$ nm von einem $^1\text{MLCT}$ -Übergang vom Rutheniumzentrum in π^* -Orbitale der Terpyridinliganden stammt. Abbildung 4.22 zeigt die berechnete Struktur des Modellkomplexes, der statt *tert*-Butylgruppen Wasserstoffatome an den Carboxylatoliganden der Dimolybdäneinheiten trägt.^[80]

4.2 Verbindungen der Bis(terpyridin)ruthenium-Metalloaminosäuren

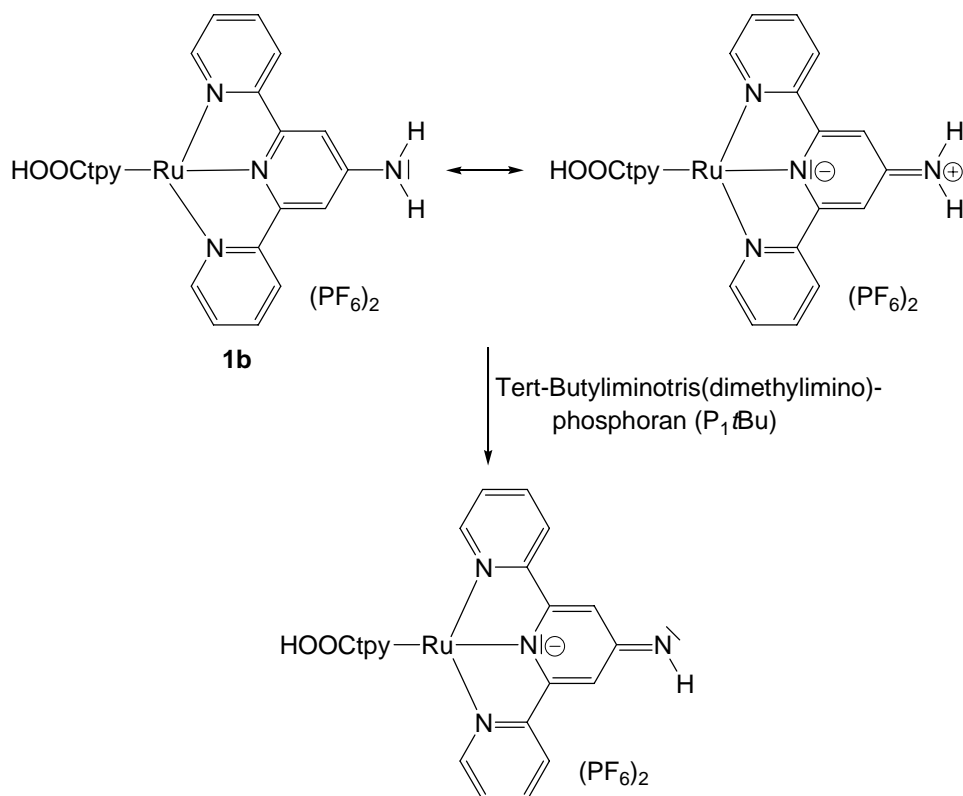
Viele Versuche, die Aminogruppe der direkt am Terpyridin funktionalisierten Komplexe durch klassische Amidkupplungsreaktionen zu substituieren, scheiterten. So führten Umsätze von DCC/HOBt-, PyBOP- und PyBroP-aktivierten Carbonsäuren mit dem Esterkomplex **1b** nicht zu den gewünschten Amiden. Das liegt daran, dass die NH₂-Gruppe durch die Koordination an das Rutheniumdication sehr elektronenarm und damit für einen elektrophilen Angriff milder Acylierungsreagenzien desaktiviert ist (Schema 4.11).



Schema 4.11. Nicht erfolgreiche Versuche, die Aminogruppe von **1a** zu substituieren.

Die Grenzformeln des Komplexes **1b** zeigen den Donorcharakter der NH₂-Gruppe und den Doppelbindungscharakter der C–N-Bindung und damit die stark eingeschränkte Verfügbarkeit des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom (Schema 4.12). Dieser Doppelbindungscharakter wird durch die C–N-Bindungslänge der Aminogruppe bestätigt: in der Kristallstruktur von **1b** (S. 37) beträgt sie 140 bzw. 137 pm (C8–N7 bzw. C108–N17), die DFT-Rechnungen (B3LYP/LANL2DZ) modellieren sie auf 137 pm. Damit liegen diese Werte genau zwischen dem einer typischen C–N-Einfach- und einer C=N-Doppelbindung (147 bzw. 130 pm).^[81] Die

Rechnungen belegen außerdem die Coplanarität der Aminogruppe mit dem Pyridylring, der Diederwinkel beträgt 180° . Erst durch die Verwendung der starken Stickstoffbase $P_1\text{-}t\text{Bu}$ wurde ein Weg gefunden, die Aminogruppe zu aktivieren (siehe Kapitel 4.1.1). Die Phosphazenenbase ist in der Lage, ein Proton der Aminogruppe zu abstrahieren, wodurch ein freies Elektronenpaar entsteht, das für Kupplungsreaktionen zur Verfügung steht.



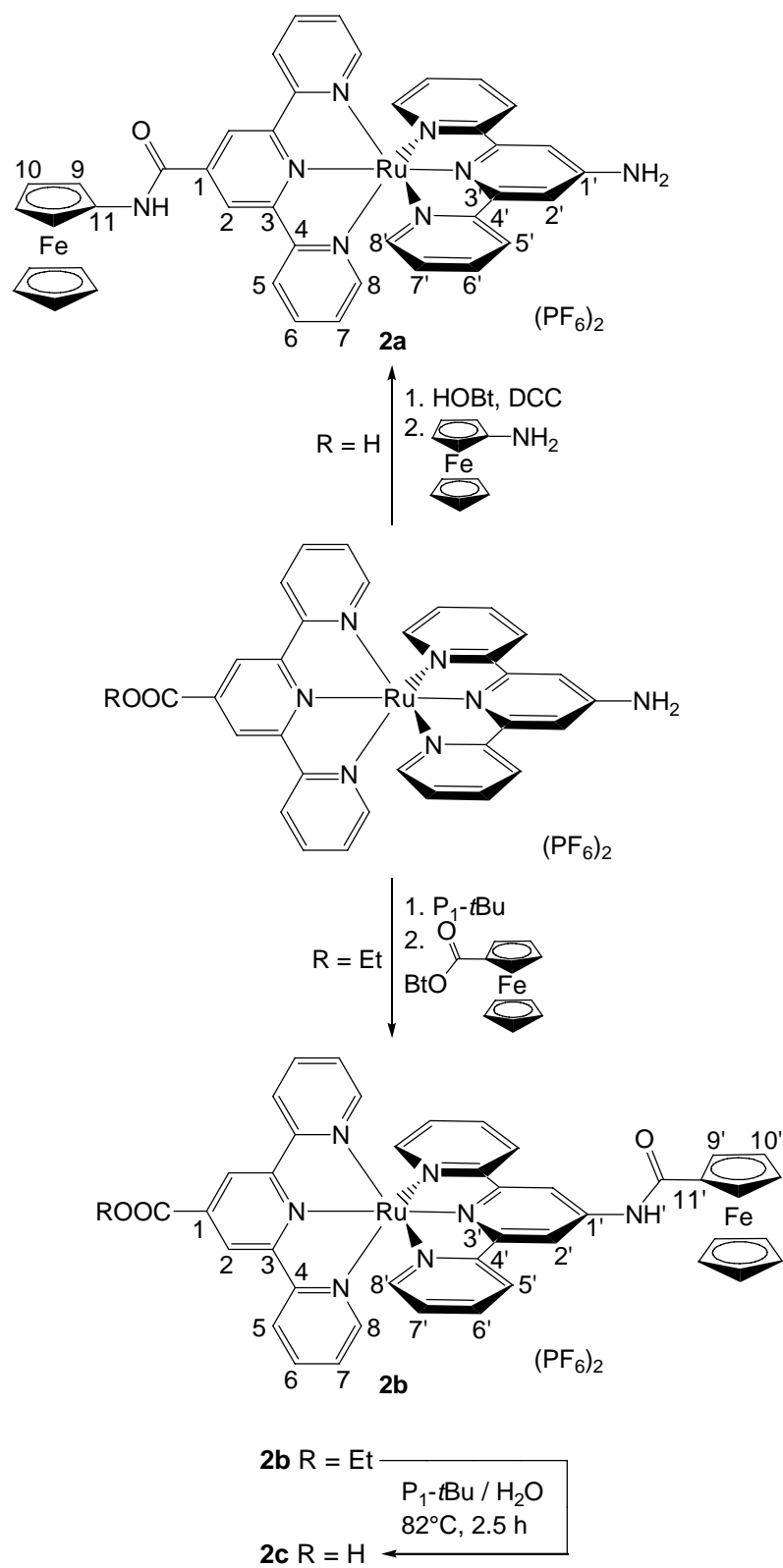
Schema 4.12. Grenzformeln von **1b** und deprotonierte Spezies nach Deprotonierung mit Phosphazenenbase.

4.2.1 Konjugate von **1a/b** mit Ferrocenderivaten

Um die elektro- und photochemischen Eigenschaften von Amiden der Metalloaminosäuren **1a** bzw. **1b** mit redoxaktiven Substituenten zu untersuchen, wurden verschiedene Ferrocenderivate an diese Komplexe gekuppelt.

Die Säuregruppe von **1b** konnte durch klassische Aktivierung mit 1-Hydroxybenzotriazol (HOBt) in Anwesenheit von 1,3-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC)^[49] mit Aminoferrocen^[82] durch mehrstündiges Rühren bei Raumtemperatur zum Amid **2a** gekuppelt werden. Zur Aktivierung der Aminogruppe des Aminoferrocens wurde die schwache Base *N*-Ethylmorpholin zugesetzt, um die Abstraktion eines Protons bei der Bildung der Amidbindung zu beschleunigen. Während dieser Reaktion musste die Aminogruppe der Metalloami-

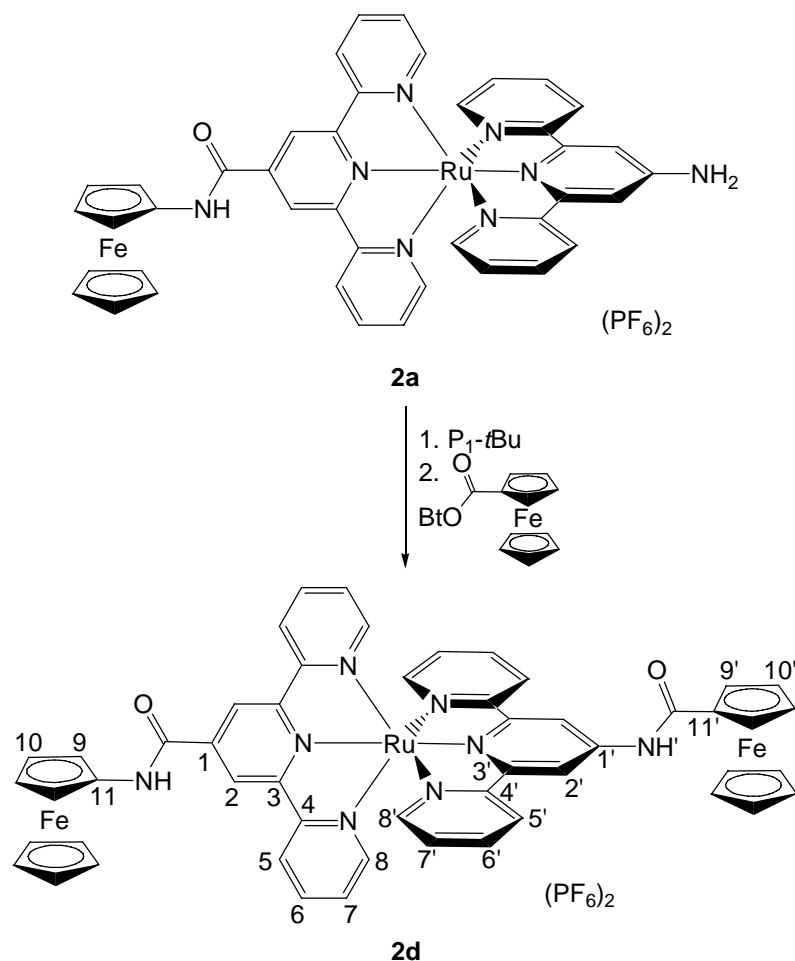
nosäure nicht geschützt werden, da sie aufgrund ihrer Elektronenarmut unter diesen Bedingungen nicht reagiert (siehe oben).



Schema 4.13. Synthese der Ferrocenamide **2a**, **2b** und **2c**.

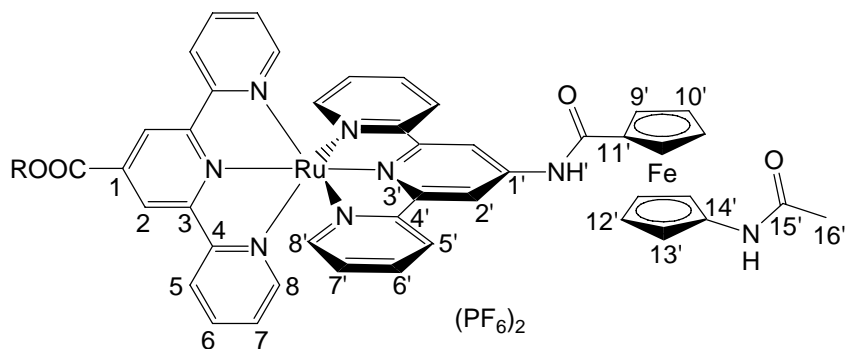
Da die als Edukte verwendeten Ferrocenderivate auch in relativ unpolaren Lösungsmitteln wie Diethylether sehr gut löslich sind, konnte das Produkt **2a** aus einer Lösung in Acetonitril durch Zugabe eines Überschusses Diethylether selektiv ausgefällt werden. So konnte **2a** mit einer Ausbeute von 88% isoliert werden. Unter ungleich drastischeren Reaktionsbedingungen gelang es, die Aminogruppe des Esterkomplexes **1a** mit Ferrocencarbonsäure zu kuppeln. Indem die Aminogruppe zuerst durch Phosphazenenbase P_1-tBu deprotoniert wurde, reagierte sie anschließend bei Raumtemperatur mit dem Benzotriazolester der Ferrocencarbonsäure.^[83] Zur Abtrennung der Phosphazenenbase vom Produkt wurde eine heiße ethanolische Lösung mit einer wässrigen NH_4PF_6 -Lösung versetzt und so das Amid **2b** in einer Ausbeute von 91% erhalten. Um die Säure **2c** zu erhalten, d.h. den Ester zu hydrolysieren, wurde eine Lösung von **2b** in einem Acetonitril/Wasser-Gemisch mit Phosphazenenbase versetzt und 2.5 h unter Rückfluss erhitzt (Schema 4.13). Schwächere Basen als OH^- (TEA, DiPEA) waren nicht in der Lage die Estergruppe abzuspalten. Während sich die Phosphazenenbase P_1-tBu leicht in Diethylether löst, ist ihre konjugierte Säure bei Anwesenheit eines Überschusses an PF_6^- -Ionen deutlich schwieriger vom Produkt abtrennbar, denn durch die Anwesenheit von H_2O im Reaktionsgemisch liegt die eingesetzte Menge vollständig in protonierter Form vor. Ihre Abtrennung gelang erst durch mehrmaliges Umfällen von Lösungen in Ethanol durch Zugabe von NH_4PF_6 in geringem Überschuss. Dies führte allerdings zu geringen Ausbeuten von 50%.

Um den dreikernigen Bisferrocenylruthenium-Komplex **2d** zu erhalten, wurde das am C-Terminus von **1b** substituierte Ferrocenylamid **2a** analog der Synthese von **2b** mit Phosphazenenbase und dem Benzotriazolester der Ferrocencarbonsäure bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach dem Ausfällen von **2d** mit Diethylether aus einer Acetonitrillösung zum Abtrennen der überschüssigen Ferrocencarbonsäure konnte das Produkt ohne Verunreinigung mit Phosphazenenbase durch Zugabe einer wässrigen NH_4PF_6 -Lösung zu einer ethanolischen Lösung von **2d** erhalten werden. Schema 4.14 zeigt die Synthese des mit zwei Ferrocenderivaten substituierten Bis(terpyridin)ruthenium-Komplexes **2d**.



Schema 4.14. Synthese des mit zwei Ferrocenderivaten substituierten Bis(terpyridin)ruthenium -Komplexes **2d**.

Um eine Variation des Redoxpotentials der Ferrocenyleinheit zu erzielen, wurde noch ein weiteres *N*-terminales Ferrocenderivat von **1b** mit dem Acetamid der Ferrocenaminosäure^[82,84], also einem 1,1'-disubstituierten Ferrocenderivat mit niedrigerem Redoxpotential, synthetisiert. Dazu wurde analog der Synthese von **2b** der Metalloaminosäureester **1a** mit dem Benzotriazolester des Ferrocenaminosäureacetamids in Anwesenheit von Phosphazenenbase umgesetzt. Der Ester **2e** konnte in 94% Ausbeute isoliert werden. Da er anschließend analog der Synthese von **2c** direkt zur Säure **2f** weiter umgesetzt wurde, wurden von dieser Verbindung nur ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zur Charakterisierung aufgenommen. Die Säure **2f** wurde in einer Ausbeute von 75% erhalten. Schema 4.15 zeigt die Strukturformeln und die Atomnummerierung der Verbindungen **2e** und **2f**.

R = Et: **2e**R = H: **2f**

Schema 4.15. Strukturformeln der Verbindungen **2e** und **2f**.

Charakterisierung

Von allen Amidinen der Rutheniumaminosäure mit Ferrocenderivaten konnten $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erhalten werden. Die Daten sind in Tabelle 4.10 zusammengefasst. Die erfolgreiche Kupplung der Ferrocenderivate beweisen die Signale der Amidprotonen, die am *C*-Terminus (NH) etwas zu höherem Feld verschoben sind, als am *N*-Terminus (NH'). So tritt das Amidproton in **2a** bei $\delta = 9.26$ in Resonanz, die in **2b/2c** und **2e/2f** jedoch erst bei $\delta = 9.43 - 10.68$. Die Signale der Amidprotonen der Acetamidgruppe in **2e/2f** erscheinen bei deutlich höherem Feld, nämlich $\delta = 8.12$ und $\delta = 8.13$. Die Signale des doppelt substituierten **2d** zeigen dieselbe Tendenz wie die einfach substituierten Verbindungen, allerdings sind hier beide Peaks zu höherem Feld verschoben (9.03 ppm, bzw. 9.31 ppm). Die Tieffeldverschiebung des Signals der Terpyridinprotonen $\text{H}^{2'}$, die in *ortho*-Stellung zur Amidgruppe (**2b - 2f**) stehen, ist besonders zu erwähnen. Im Spektrum des *C*-terminal substituierten **2a**, das noch die Aminogruppe trägt, erscheint dieses Signal bei 7.97 ppm, bei den *N*-terminalen Amidinen verschiebt es sich um über 1 ppm auf 9.24 – 9.57 ppm. Daran ist demnach schon im Protonenspektrum leicht zu erkennen, ob eine Amidkupplungsreaktion am *N*-Terminus erfolgreich war, unabhängig von den Signalen der Amidprotonen. Die Resonanzen der Ferrocenyleinheiten zeigen erwartungsgemäße Verschiebungen (Tabelle 4.10).

Allgemeiner Teil

Tabelle 4.10. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Ferrocen-substituierten Verbindungen **2a** bis **2f** (CD_3CN).

	2a	2b	2c	2d	2e	2f
2	9.14 (s, 2H)	9.20 (s, 2H)	9.35 (s, 2H)	9.14 (s, 2H)	9.19 (s, 2H)	9.21 (s, 2H)
5	8.64 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H)	8.67 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H)	8.60 (m, 2H)	8.65 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H)	8.66 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H)	8.66 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H)
6	7.81 – 7.98 (m, 2H)	7.90 – 8.01 (m, 2H)	7.91 (m, 2H)	7.89 – 8.02 (m, 2H)	7.88 – 8.00 (m, 2H)	7.89 – 8.00 (m, 2H)
7	7.21 – 7.29 (m, 2H)	7.27 (m, 2H)	7.15 (m, 2H)	7.11 – 7.33 (m, 2H)	7.22 – 7.28 (m, 2H)	7.23 – 7.30 (m, 2H)
8	7.56 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz, 2H)	7.51 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, 2H)	7.47 (m, 2H)	7.52 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 2H)	7.53 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 2H)	7.54 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 2H)
9	4.98 (s, 2H)			4.98 (s, 2H)		
10	4.18 (s, 2H)			4.20 (s, 2H)		
2'	7.97 (s, 2H)	9.28 (s, 2H)	9.57 (s, 2H)	9.24 (s, 2H)	9.37 (s, 2H)	9.38 (s, 2H)
5'	8.27 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H)	8.45 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H)	8.60 (m, 2H)	8.43 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H)	8.40 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H)	8.41 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H)
6'	7.81 – 7.98 (m, 2H)	7.90 – 8.01 (m, 2H)	7.91 (m, 2H)	7.89 – 8.02 (m, 2H)	7.88 – 8.00 (m, 2H)	7.89 – 8.00 (m, 2H)
7'	7.21 – 7.29 (m, 2H)	7.27 (m, 2H)	7.15 (m, 2H)	7.11 – 7.33 (m, 2H)	7.08 – 7.14 (m, 2H)	7.10 – 7.16 (m, 2H)
8'	7.05 (m, 2H)	7.13 (m, 2H)	7.39 (m, 2H)	7.11 – 7.33 (m, 2H)	7.22 – 7.28 (m, 2H)	7.23 – 7.30 (m, 2H)
9'		5.17 (s, 2H)	5.36 (s, 2H)	5.14 (s, 2H)	4.92 (s, 2H)	4.93 (s, 2H)
10'		4.62 – 4.72 (m, 2H)	4.67 (s, 2H)	4.66 (s, 2H)	4.64 – 4.71 (m, 2H)	4.65 (m, 2H)
H ^{Cp}		4.42 (s, 5H)	4.41 (s, 5H)	4.41 (s, 5H)		
H ^{Cp'}	4.02 (s, 5H)			4.31 (s, 5H)		
NH ₂	6.01 (s, 2H)					
NH	9.26 (s, 1H)			9.02 (s, 1H)	8.12 (s, 1H)	8.13 (s, 1H)
NH'		9.43 (s, 1H)	10.40 (s, 1H)	9.31 (s, 1H)	10.67 (s, 1H)	10.68 (s, 1H)
CH ₂		4.62 – 4.72 (m, 2H)			4.64 – 4.71 (m, 2H)	
CH ₃		1.59 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 3H)			1.58 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 3H)	
12'					4.64 – 4.71 (m, 2H)	4.65 (m, 2H)
13'					4.24 (s, 2H)	4.26 (s, 2H)
16'					2.19 (s, 3H)	2.23 (s, 3H)

In den Verbindungen mit einfach substituiertem Ferrocen sind die Signale des unsubstituierten Cp-Rings bei $\delta = 4.02$ bzw. $\delta = 4.31$ (Fc am C-Terminus) und $\delta = 4.41$ (Fc am N-Terminus) zu finden, im Fall der Verbindungen **2e** und **2f** finden sich stattdessen zwei

Signale bei $\delta = 4.26$ ($H^{13'}$) und $\delta \approx 4.65$ ($H^{12'}$). Die Signale der Protonen des substituierten Cp-Rings werden zu etwas tieferem Feld verschoben. So befinden sich die Resonanzen der Wasserstoffatome neben der C-terminalen Amidbrücke bei 4.98 ppm (H^9) und 4.18 ppm bzw. 4.20 ppm (H^{10}) (**2a** und **2d**). Die der N-terminalen Amidbrücke benachbarten Protonen (H^9) verursachen Signale bei $\delta = 5.14 - 5.36$ (**2b - 2d**) und $\delta = 4.92$ (**2e/f**), während die Resonanzen von $H^{10'}$ bei $\delta = 4.62 - 4.67$ liegen. Abbildung 4.23 zeigt beispielhaft das 1H -NMR-Spektrum des zweifach substituierten Komplexes **2d**.

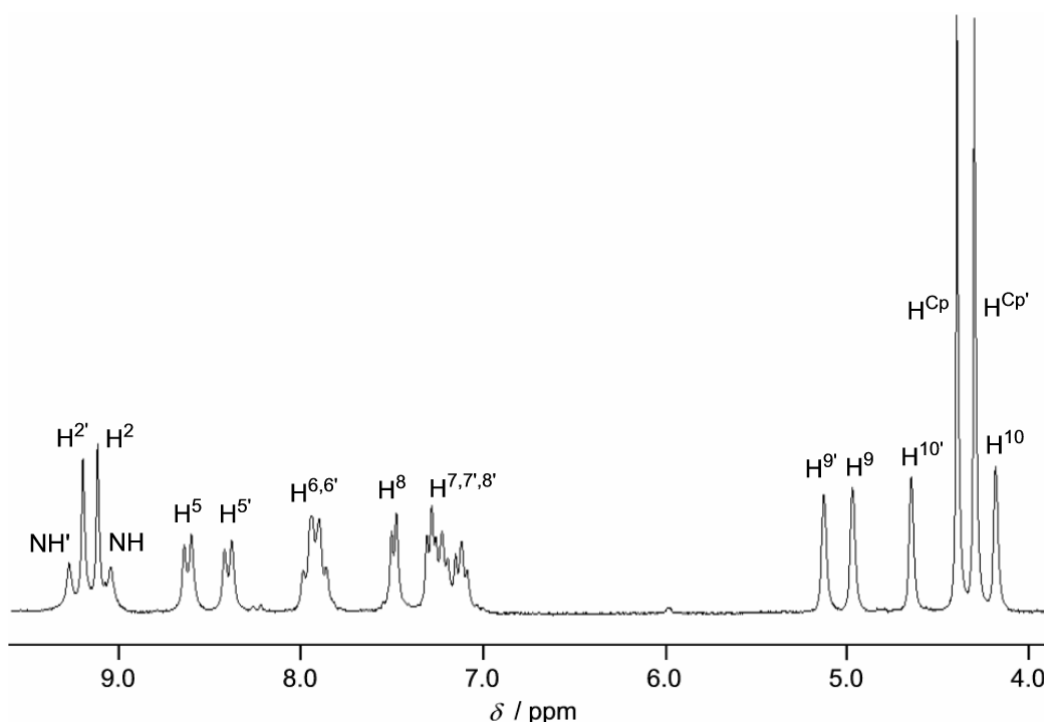


Abbildung 4.23. 1H -NMR-Spektrum des zweifach substituierten Komplexes **2d** in CD_3CN .

Von allen Ruthenium-Ferrocen-Verbindungen außer **2c** konnten ^{13}C -NMR-Spektren erhalten werden, die Daten sind in Tabelle 4.11 zusammengefasst. Die Spektren gleichen sich sehr, die Bildung der Amidbindung und Nähe des Ferrocenylbausteins hat quasi keinen Einfluss auf die Verschiebung der Signale. Ausnahmen davon sind nur die quartären Kohlenstoffatome direkt am N-Terminus (C^1), die in den Spektren der Ferrocenaminosäure-substituierten Verbindungen **2e** und **2f** deutlich zu höherem Feld verschoben sind. Die Signale der dazu benachbarten Kohlenstoffkerne C^2 sind am unsubstituierten N-Terminus in **2a** bei höherem Feld zu finden, als in den Spektren der Amid-substituierten **2b** und **2d**. Die entsprechenden Signale der Ferrocenaminosäure-substituierten Verbindungen **2e** und **2f** sind ebenfalls leicht zu tieferem Feld verschoben, allerdings etwas geringerem Ausmaß, als in **2b** und **2d**.

Allgemeiner Teil

Tabelle 4.11. ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen **2a** – **2f** (CD_3CN).

	2a	2b	2d	2e	2f
CO'		171.2	n.b.	171.3	n.b.
CO	162.6	164.5	n.b.	164.5	n.b.
1	159.5	157.8	156.6	157.0	157.0
2	121.6	123.1	121.7	123.1	123.4
5	124.8	125.2	125.0	125.2	125.2
6	138.2	138.5	138.5	138.5	138.4
7	128.2	128.3	128.2	128.3	128.3
8	152.8	152.7	152.9	152.7	152.7
9	68.3		65.4		
10	65.4		62.4		
11	62.4		68.3		
Cp	69.7		69.8		
1'	154.4	148.0	155.3	127.5	127.4
2'	109.1	114.0	114.0	113.8	113.8
5'	124.2	124.8	124.7	124.7	124.7
6'	138.5	138.8	138.8	138.9	138.9
7'	127.4	127.8	127.4	127.8	127.8
8'	153.1	153.2	153.1	153.2	153.2
9'		72.5	72.5	72.6	72.6
10'		69.5	69.5	66.3	66.3
11'		75.0	74.9	77.5	77.5
12'				70.4	70.4
13'				63.5	63.5
14'				67.4	67.0
15'				170.7	n.b.
16'				53.3	53.3
Cp'		70.6	70.6		
3, 3', 4, 4'	156.4, 157.1, 158.6, 158.8	155.2, 157.0, 158.2, 158.4	158.1, 158.3, 158.5, 158.6	155.1, 155.9, 158.2, 158.4	154.4, 155.1, 158.2, 158.4
CH ₂		63.3		63.3	
CH ₃		14.1		14.1	

Aufgrund des Substituenten am zweiten Cp-Ring sind die Ferrocensignale dieser Verbindungen ebenfalls leicht verschoben, die des Rings mit der Amidbrücke zu etwas tieferem Feld und die des Rings mit der Acetamidgruppe zu höherem Feld, verglichen mit den unsubstituierten Derivaten. Alle anderen Signale, vor allem die der Terpyridinliganden unterscheiden

sich um weniger als 0.5 ppm. Diese Tatsache liefert einen ersten Hinweis auf die elektronische Unabhängigkeit der Ruthenium- und Ferrocenylbausteine.

Die Zusammensetzung und Reinheit der Verbindungen **2a** – **2f** konnte zusätzlich durch Massenspektrometrie und Elementaranalysen belegt werden.

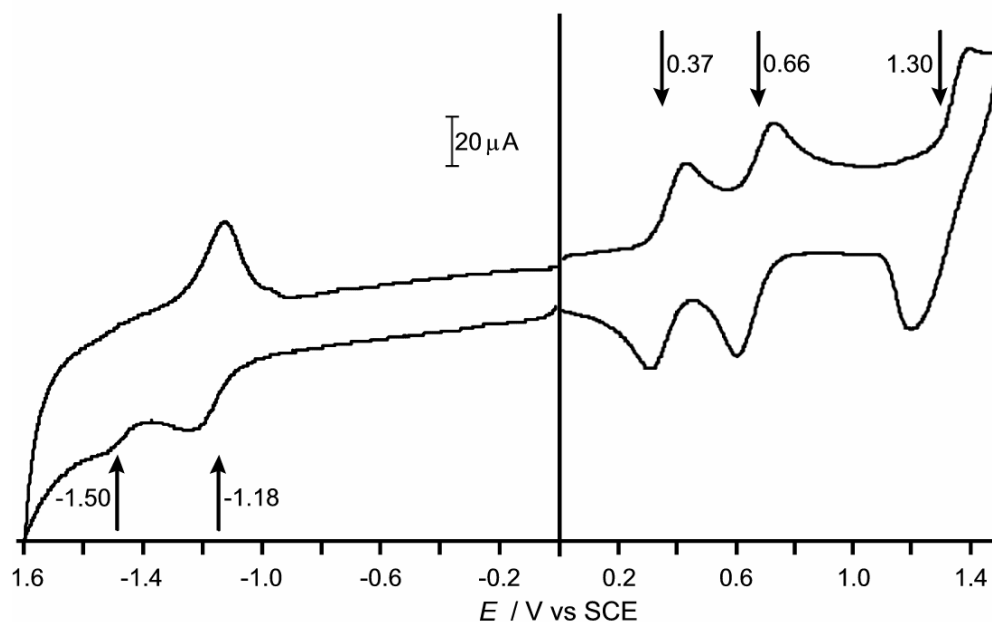
In den IR-Spektren von **2a** – **2f** in CsI ist, ähnlich wie bei den Metalloaminosäuren, im Bereich der O–H- und N–H-Streckschwingungen durch eingelagertes Wasser nur eine breite Bande erkennbar, die keine eindeutige Interpretation zulässt. Allerdings konnten in allen Spektren die Banden der Amidbrücke zugeordnet werden. So findet sich die C=O-Valenzschwingung (Amid I) bei $\tilde{\nu} = 1676 - 1682 \text{ cm}^{-1}$ und die Banden der N–H-Biegeschwingung (Amid II) bei $\tilde{\nu} = 1518 - 1579 \text{ cm}^{-1}$. Es konnte keine Tendenz festgestellt werden, die darauf hindeutet, an welchem Terminus sich die Amidbrücke befindet. Die C=O-Streckschwingungen der Carbonsäuregruppen der Verbindungen **2c** und **2f** werden bei $\tilde{\nu} = 1705 \text{ cm}^{-1}$ angeregt, die der Estergruppe in **2b** bei $\tilde{\nu} = 1726 \text{ cm}^{-1}$. Ferner wurden die Banden bei $\tilde{\nu} = 3063 - 3094 \text{ cm}^{-1}$ den aromatischen C–H-Streckschwingungen und die Banden bei $\tilde{\nu} = 831 - 842 \text{ cm}^{-1}$ den P–F-Schwingungen der Gegenionen zugeordnet.^[85]

Die elektrochemischen Untersuchungen zeigen für die am C-Terminus substituierten Verbindungen (**2a**, **2d**) eine reversible Oxidation bei 1.30 V, die dem Ru^{II}/Ru^{III}-Redoxpaar zugeordnet wurde. Bei den am N-Terminus substituierten Verbindungen **2b** und **2f** verschiebt sich dieses Signal zu niedrigerem Potential, so dass es bei $E_{1/2} = 1.05 \text{ V}$ bzw. $E_{1/2} = 1.26 \text{ V}$ gefunden wurde. Im Vergleich mit den unsubstituierten Komplexen **1a** und **1b** ist das Potential von **2b** praktisch identisch, das des Ferrocenaminosäure-substituierten Derivats **2f** liegt deutlich höher und nur etwas niedriger als die der C-terminal substituierten Komplexe. Die reversiblen Wellen der Ferrocencarbonsäure-Einheiten (N-Terminus) sind bei $E = 0.37 \text{ V}$ (**2a**, **2d**) bzw. 0.58 V (**2f**) zu finden, die der Aminoferrocen-Einheiten (C-Terminus) bei $E = 0.66 \text{ V}$, bzw. $E = 0.64 \text{ V}$ (**2d**, **2b**). Abbildung 4.24 zeigt beispielhaft das Cyclovoltammogramm des zweifach substituierten Bisferrocenylruthenium-Komplexes **2d**.

Tabelle 4.12. CV-Daten der Ferrocen-substituierten Verbindungen ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{N}(\text{Bu})_4\text{PF}_6$ vs. SCE).

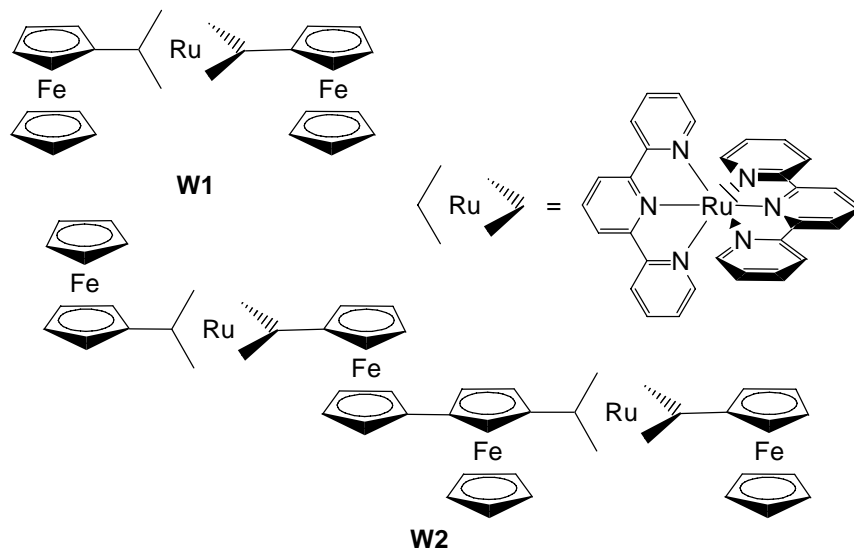
	2a	2b	2d	2f
$E_{1/2}/\text{V}$ ($\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$)	1.30	1.05	1.30	1.26
$E_{1/2}/\text{V}$ (Fc/Fc^+)		0.64	0.66	0.58
$E_{1/2}/\text{V}$ (Fc'/Fc'^+)	0.37		0.37	
$E_{1/2}/\text{V}$ (tpy/tpy')	-1.21	-1.10	-1.18	-1.25
	-1.60 (irr.)	-1.55 (irr.)	-1.50 (irr.)	-1.57 (irr.)

Im Reduktionsbereich finden bei allen Ruthenium-Ferrocenamiden zwei ligandzentrierte Reduktionen statt, von denen eine reversibel ist, während die Zweite irreversibel erscheint. Diese Wellen wurden der Reduktion der Terpyridinliganden zugeschrieben. Jedoch ist eine Adsorption des neutralen, also zweifach reduzierten, Komplexes auf der Elektrode möglich, was das Fehlen der Rückoxidationswelle verursachen würde. Das könnte erklären, warum ein tpy-Ligand reversibel reduziert wird, der Zweite jedoch nicht, obwohl sich ihre Stabilität kaum unterscheidet. Alle cyclovoltammetrischen Daten sind in Tabelle 4.12 zusammengefasst.

**Abbildung 4.24.** Cyclovoltammogramm (in CH_3CN) des doppelt substituierten Bisferrocenruthenium-Komplexes **2d**.

Die UV/Vis-Spektren der Verbindungen **2a** – **2f** zeigen die charakteristische MLCT-Bande des Bis(terpyridin)ruthenium-Fragments bei $\lambda = 492 - 497$ nm (Tabelle 4.13). Zusätzlich sind

Ferrocen → Terpyridin-Übergänge denkbar, allerdings wurden solche, wie sie z.B. bei **W1** (526 nm)^[86] oder **W2** (578 nm)^[87] beobachtet wurden (Schema 4.16), im niedrigen Energiebereich nicht gefunden.



Schema 4.16. Ferrocen-Bis(terpyridin)ruthenium-Komplexe mit Fc → tpy-Übergängen im niedrigen Energiebereich.

Dennoch sind die Extinktionskoeffizienten der mit Ferrocen am *N*-Terminus substituierten Verbindungen (**2b** – **2f**) mit $\sim 25000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ signifikant höher, als bei dem am *C*-Terminus substituierten **2a**. Dessen Extinktionskoeffizient ist vergleichbar mit denen der unsubstituierten Komplexen **1a** und **1b**.

Tabelle 4.13. Photophysikalische Daten der Ferrocen-substituierten Verbindungen in CH_3CN .

	2a	2b	2c	2d	2f
Absorption					
$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	497 (19570)	497 (26820)	497 (25350)	492 (25370)	497 (25100)
Emission					
$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\lambda_{\text{exc}}/\text{nm}$)	739 (497)	704 (497)	701 (497)	704 (492)	719 (497)
Quantenausbeute					
ϕ	6.2×10^{-6}	3.7×10^{-4}	7.9×10^{-4}	1.2×10^{-6}	7.2×10^{-4}
Lebensdauer ($\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$)	n.b.	13.6 (93)	22.3 (96)	n.b.	21.7 (97)
τ/ns (Anteil/%)		1.0 (7)	0.6 (4)		0.8 (3)

Die UV/Vis-Spektren der am *N*-Terminus unsubstituierten Verbindungen wurden deshalb von denen der entsprechend substituierten abgezogen (Abbildung 4.25), so dass die Spektren „**2b** – **1a**“ und „**2d** – **2a**“ erhalten wurden. Diese Differenzspektren zeigen je eine Bande bei $\lambda \approx$

493 nm mit $\varepsilon \approx 7000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, die einem $d(\text{Fe}) \rightarrow \pi^*(\text{tpy-NHR})$ -Übergang zugeschrieben werden können, der vom *N*-terminalen Ferrocenylsubstituenten in das elektronenarme π -System des Aminoterpyridinliganden stattfindet.^[82,86,87]

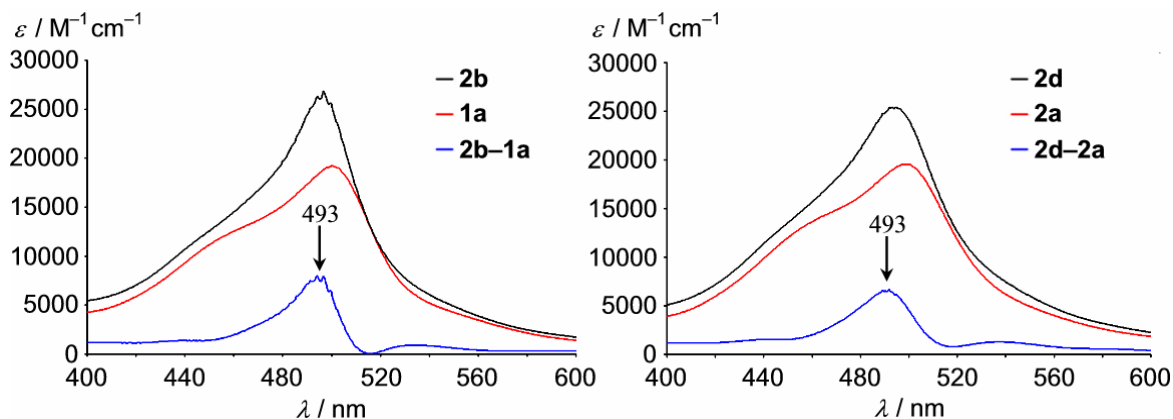


Abbildung 4.25. Differenzspektren „**2b** – **1a**“ (links) und „**2d** – **2a**“ (rechts) in CH_3CN .

Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Banden im energiearmen Bereich um $\lambda = 500 \text{ nm}$ aus den Absorptionen der Elektronenübergänge vom Rutheniumzentrum und vom *N*-terminalen Ferrocenylbaustein in die verschieden substituierten Terpyridinliganden zusammengesetzt sind. Um die einzelnen Komponenten sichtbar zu machen, wurde das Spektrum des doppelt substituierten Derivats **2d** mit drei Absorptionsbanden gefittet. Das Ergebnis zeigt Abbildung 4.26.^[88] Dabei könnte die grüne Bande ($\lambda_{\text{max}} = 502 \text{ nm}$) dem $[d_{yz}(\text{Ru}), \pi(\text{tpy-NH}_2)] \rightarrow [\pi^*(\text{tpy-COOR})]$ -Übergang (siehe S. 63), die Blaue ($\lambda_{\text{max}} = 493 \text{ nm}$) dem $d(\text{Fe}) \rightarrow \pi^*(\text{tpy-NHR})$ -Übergang und die Rote ($\lambda_{\text{max}} = 471 \text{ nm}$) den $(d_{xy}/d_{xz}(\text{Ru})) \rightarrow [\pi^*(\text{tpy-COOR})]$ -Übergängen entsprechen.

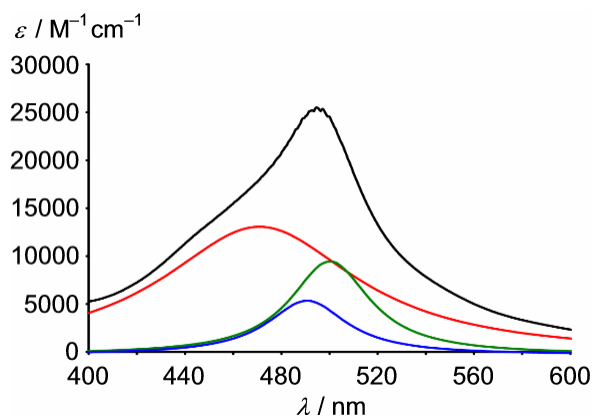


Abbildung 4.26. Bandenanalyse der MLCT-Bande im Absorptionsspektrum von **2d** in CH_3CN .

Bei Anregung des MLCT-Übergangs zeigen alle Ferrocen-substituierten Verbindungen Raumtemperatur-Lumineszenz mit Maxima bei $\lambda_{\text{max}} = 701 - 739 \text{ nm}$. Allerdings ist die

Quantenausbeute der Aminoferrocen-substituierten Komplexe **2a** und **2d** um zwei Größenordnungen kleiner, als die der mit Ferrocencarbonsäure gekuppelten Derivate **2b**, **2c** und **2f**. Im direkten Vergleich äquimolarer Lösungen von **2a** und **2d** mit **1a** und **2b** wird ersichtlich, dass die Luminesz zu ca. 90 – 95% gelöscht ist (Abbildung 4.27).

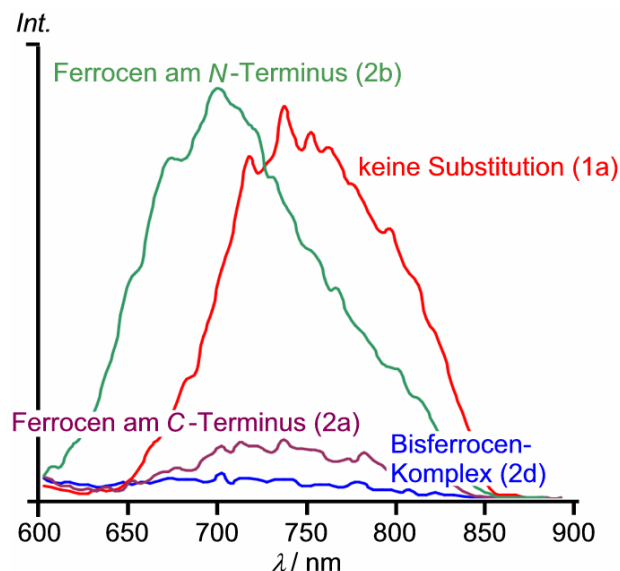


Abbildung 4.27. Emissionsspektren der Verbindungen **1a**, **2a**, **2b** und **2d** in CH₃CN.

Aufgrund der schwachen Lumineszenz konnte die Lebensdauer der Emission der am C-Terminus von **1b** substituierten Verbindungen **2a** und **2d** nicht bestimmt werden. Die Abnahme der Emission der Konjugate, die das Ferrocenoylfragment am N-Terminus von **1b** tragen (**2b**, **2c** und **2f**), verläuft biexponentiell. Im Fall der Carbonsäuren **2c** und **2f** wurde ein solcher Verlauf aufgrund der Aggregation der Carbonsäuregruppen, bzw. aufgrund von Protonentransfer im angeregten Zustand (ESIPT), erwartet. Die Lebensdauern von **2c** und **2f** befinden sich im Bereich der bisher untersuchten Verbindungen (**2c**: $\tau_1 = 22.3$ ns; $\tau_2 = 0.6$ ns; **2f**: $\tau_1 = 21.7$ ns; $\tau_2 = 0.8$ ns). Der Carbonsäureester **2b** zeigt ebenfalls einen biexponentiellen Abfall der Emission. Eine Abnahme der Lumineszenz mit zwei Komponenten wurde in dieser Arbeit bislang nur bei Carbonsäurederivaten beobachtet. Da die Lebensdauer von **2b** mit $\tau_1 = 13.6$ ns ($\tau_2 = 1.0$ ns) im Vergleich zu den bisher beschriebenen Bis(terpyridin)ruthenium-Komplexen recht klein ist, kann davon ausgegangen werden, dass der schnelle Relaxationsweg möglicherweise durch Verunreinigungen hervorgerufen wird.

Um die elektronischen und energetischen Unterschiede zwischen den am N- und am C-Terminus von **1b** substituierten Ferrocen-Konjugaten zu quantifizieren, wurden die geometrischen und elektronischen Strukturen der Verbindungen **2a**, **2b** und **2d** mit DFT-

Methoden (B2LYP/LANL2DZ) berechnet. Abbildung 4.28 zeigt die Minimumstruktur des doppelt substituierten Komplexes **2d**.

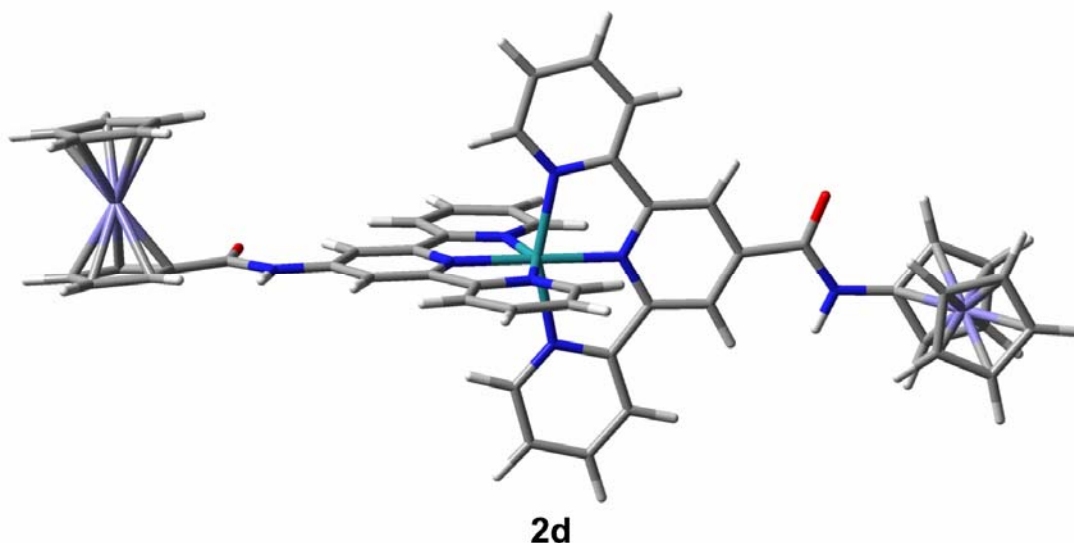


Abbildung 4.28. Energieminimierte DFT-Struktur von **2d**.

Die Modellierungen zeigen, dass die „ t_{2g} “-Orbitale wiederum die höchsten besetzten Ruthenium-zentrierten Orbitale und die π^* -Orbitale der Terpyridinliganden die niedrigsten unbesetzten sind. Das LUMO ist bei allen berechneten Verbindungen auf dem C-terminalen Terpyridinliganden lokalisiert.

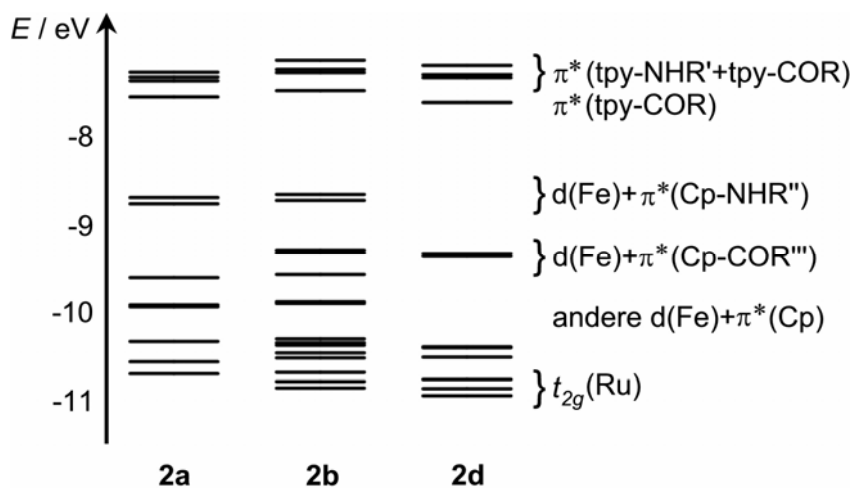


Abbildung 4.29. Berechnete Kohn-Sham-MO-Energien der Verbindungen **2a**²⁺, **2b**²⁺ und **2d**²⁺.

Die Ferrocen-zentrierten Orbitale befinden sich zwischen den „ t_{2g} “ (Ru)- und π^* (tpy)-Orbitalen und setzen sich aus $d(\text{Fe})$ - und π^* (Cp)-Orbitalen zusammen. Dabei liegen die Orbitale des C-terminalen Ferrocens [$d(\text{Fe}) + \pi^*$ (Cp-NHR'')] höher, als die des N-terminalen [$d(\text{Fe}) + \pi^*$ (Cp-COR''')]. Dieses Ergebnis stimmt mit dem höheren Oxidationspotential des

Ferrocens der *N*-terminalen Amide überein. Abbildung 4.29 zeigt die aus den DFT-Daten der berechneten Verbindungen zusammengestellten Molekülorbitaldiagramme.

Die verschiedenen experimentell erhaltenen Informationen wurden in einem Energiediagramm zusammengefasst. Dabei stammen die $^1\text{MLCT}$ -Übergänge von $t_{2g}(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{tpy})$ -Anregungen, wobei die energetisch niedrigeren Übergänge (≈ 500 nm) aus dem ($d_{yz}(\text{Ru}), \pi(\text{tpy-NH}_2) \rightarrow \pi^*(\text{tpy-COOR})$)-Übergang stammen und die energetisch etwas höheren aus den ($d_{xy}/d_{xz}(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{tpy-COOR})$)-Übergängen (≈ 475 nm) (Abbildung 4.26).

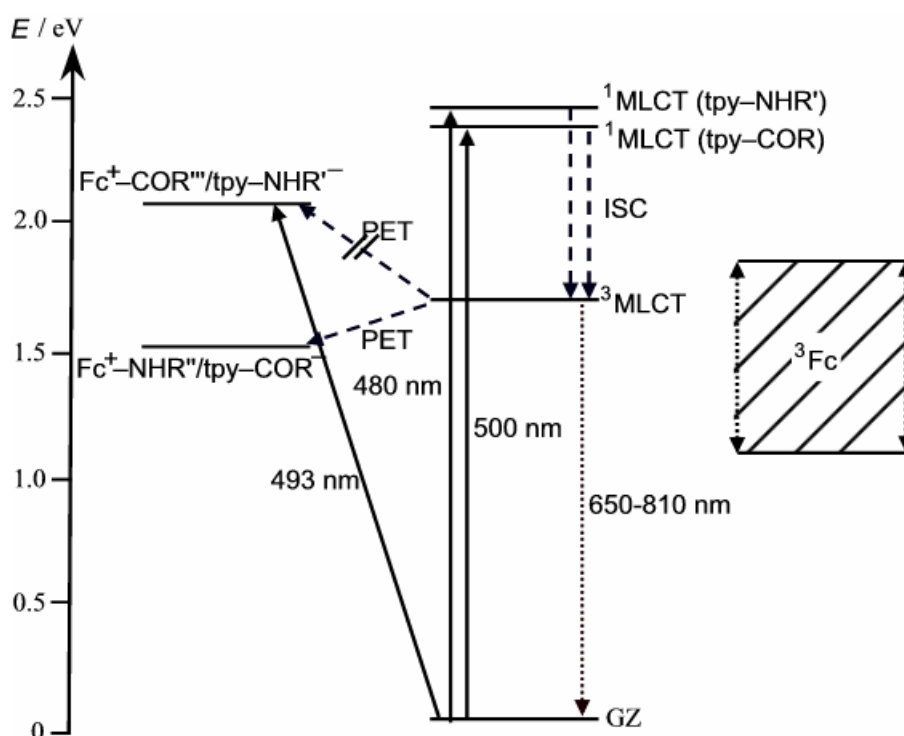
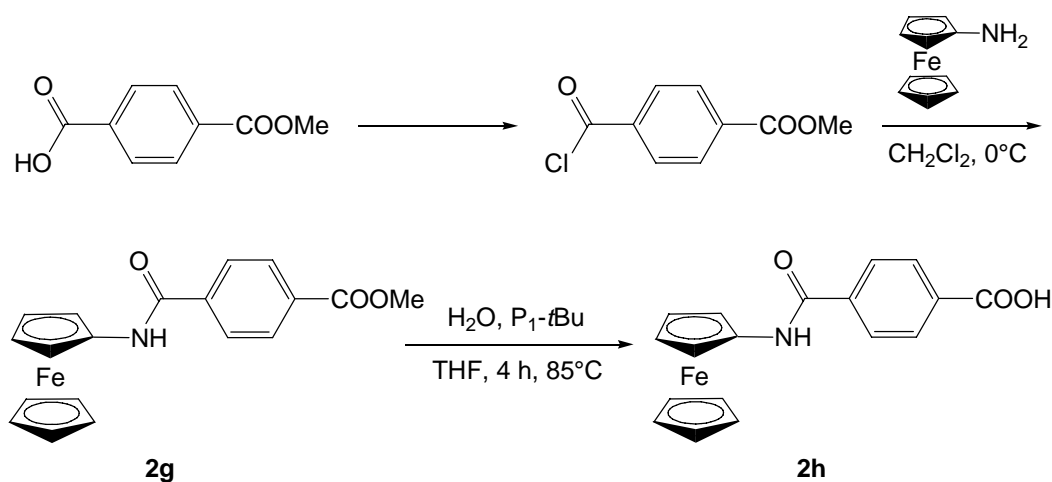


Abbildung 4.30. Jablonski-Diagramm, aus verschiedenen experimentell bestimmten Daten berechnet [durchgezogen: Anregung, gepunktet: Emission, gestrichelt: Intersystem Crossing (ISC) bzw. Photoelektronentransfer (PET)].

Bei niedriger Energie konnten $d(\text{Fe}) \rightarrow \pi^*(\text{tpy-NHR}')$ -Anregungen (≈ 493 nm) für die Verbindungen **2b** und **2d** experimentell beobachtet werden (Abbildung 4.25). Mit Hilfe dieser Werte, der Emissionsspektren ($^3\text{MLCT}$, Abbildung 4.27) und der Werte der elektrochemischen Untersuchungen der am *N*-Terminus von **1b** substituierten **2a** und **2d** (Potentialunterschied zwischen tpy/tpy^- und $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$, Tabelle 4.12) wurde ein Jablonski-Diagramm erstellt (Abbildung 4.30). Eine Anregung von **2a**, **2b** bzw. **2d** bei $\lambda_{\text{exc}} = 480 - 500$ nm führt also zu einer Population der $^1\text{MLCT}$ -Zustände, die durch Intersystem Crossing in den tiefsten $^3\text{MLCT}$ -Zustand übergehen. Dieser emittiert im Fall des *N*-terminal substituierten **2b** bei einer Wellenlänge von 704 nm. Bei den *C*-terminal substituierten **2a** und **2d** findet ein Elektronen-

transfer unter Bildung des ladungstrennten Zustands statt, indem das Ferrocen-Fragment ein Elektron auf den Terpyridinliganden überträgt. Das Löschen der Lumineszenz der C-terminalen Ferrocenamide ist also ein direkter Hinweis darauf, dass ein Elektronentransfer ($\text{Fc} \rightarrow \text{tpy}$) stattgefunden hat. Auch bei dem N-terminalen Ferrocenamid **2b** ist ladungstrennter Zustand möglich, allerdings wird dieser direkt angeregt und kann deshalb in den Absorptionsspektren beobachtet werden (Abbildung 4.25, Abbildung 4.30). Dieser Zustand wird allerdings nicht durch Photoelektronentransfer, sondern durch Inter System Crossing aus dem $^1\text{MLCT}$ erreicht. Um zu überprüfen, ob ein Photoelektronentransfer auch am N-Terminus durch Löschen der Lumineszenz beobachtet werden kann, wurden die Ferrocenaminosäuresubstituierten Verbindungen **2e** und **2f** synthetisiert. Da diese Ferrocenderivate ein niedrigeres $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Redoxpotential besitzen, als Ferrocencarbonsäure, sollte der ladungstrennte Zustand energetisch unter dem $^3\text{MLCT}$ -Zustand liegen. Die elektrochemischen und photophysikalischen Daten zeigen allerdings, dass ein exergoner Photoelektronentransfer nicht erreicht wird. Zwar liegt das $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Redoxpotential von **2f** um 60 mV niedriger, als das von **2b**, das Potential der tpy/tpy^- -Reduktion liegt in **2f** allerdings ebenfalls um 20 mV niedriger (Tabelle 4.12), so dass der ladungstrennte Zustand energetisch auf nahezu gleichem Niveau liegt, wie in **2b** ($\Delta E \approx 0.01$ eV). Aus diesem Grund wurde ein weiteres Ferrocenylderivat synthetisiert. Dafür wurde Aminoferrocen über eine Amidbindung an Terephthalsäuremethylester gekuppelt, so dass das Redoxpotential der neuen Verbindung im gleichen Bereich liegen sollte, wie das von Aminoferrocen ($E_{1/2}$ (**2a**) = 0.37 V). Tatsächlich wird die Säure **2h** bei 0.45 V reversibel oxidiert. Schema 4.17 zeigt die Synthese von **2h**.



Schema 4.17. Synthese der Ferrocenderivate **2g** und **2h**.

Leider konnte **2h** bislang nicht erfolgreich an **1a** gebunden werden. Die Löslichkeit von **2h** ist in Acetonitril mäßig, worin **1a** leicht löslich ist. Dagegen ist **1a** in THF schwer löslich, worin

2h sich leicht löst. Mischungen der beiden Lösungsmittel oder andere Lösungsmittel brachten kein befriedigendes Ergebnis. Aus diesem Grund konnte kein reines Produkt isoliert werden, da die Reaktion nicht vollständig ablief. Die Gemische aus dem gewünschten Produkt, **1a**, Phosphazenenbase und Zersetzungsprodukten konnten bislang nicht getrennt werden.

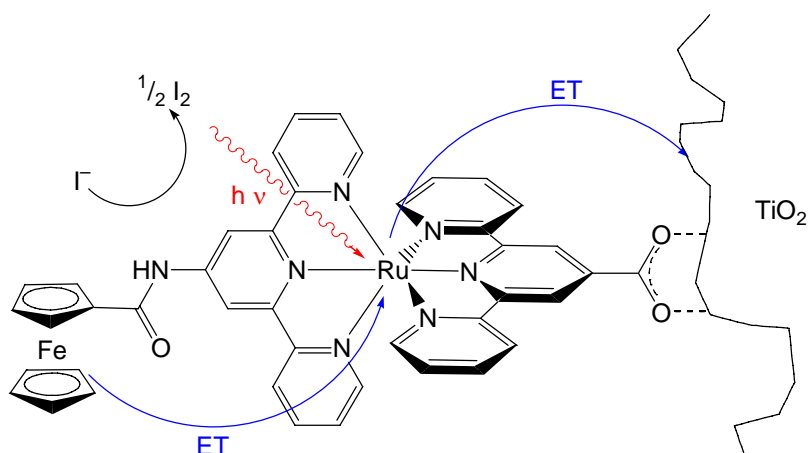
Um die Probleme der Löslichkeit zu umgehen, könnte versucht werden, die Reaktion von **2h** mit **1b** an einer Festphase durchzuführen, da dann nur einer der Reaktanden gelöst sein muss. Diese Versuche stehen jedoch noch aus.

Der energetisch niedrig liegende Ferrocen-Triplettzustand befindet sich etwa bei 1.1 – 1.8 eV,^[15] also in der gleichen Region, wie der ³MLCT- und der ladungstrennte Zustand. So könnte auch strahlungslose Relaxation durch Triplett-Triplett-Energietransfer die Abnahme der Lumineszenz erklären.^[89,90,91,92] Da Elektronentransfer ein aktivierter Prozess ist (Reorganisationsenergie), Energietransfer aber fast ohne Aktivierungsbarriere abläuft, könnte der Elektronentransfer bei sehr niedriger Temperatur eventuell so verlangsamt werden, dass die Relaxation über Lumineszenz wieder der vorherrschende Prozess wird. Lumineszenz der Verbindungen **2a** und **2d** bei 77 K in gefrorener Matrix wäre also ein starker Hinweis dafür, dass es sich tatsächlich um einen ladungstrennten Zustand handelt, der durch Elektronentransfer erreicht wird. Diese Messungen stehen jedoch noch aus.

Die Lage des ³Fc-Zustands sollte, im Gegensatz zu den Oxidationspotentialen, in den am *N*- und den am *C*-Terminus substituierten Verbindungen sehr ähnlich sein, so dass die Lumineszenz der am *C*-Terminus substituierten Derivate ebenfalls als Hinweis auf PET in **2a** und **2d** gewertet werden kann.

Photoströmmessungen

Um den Einfluss der Ferrocenyleinheit als Elektronendonator auf die Eigenschaften des Rutheniumkomplexes bei der Verwendung als Farbstoff in einer DSSC zu testen, wurden an der Universität Jena Photoströmmessungen des Aminokomplexes **1b** und der Ferrocen-substituierten Komplexe **2c** und **2f** vorgenommen. Dabei sollte die Fc-<Ru>-TiO₂-Triade als Donor-Chromophor-Akzeptor-System agieren (siehe Kapitel 3.2.1) und dadurch die Effektivität steigern.^[36,45,46,93] Schema 4.18 zeigt die erhofften Prozesse an der TiO₂-Oberfläche.



Schema 4.18. Mögliche Elektronentransferprozesse auf der TiO₂-Oberfläche.

Der Versuchsaufbau entsprach dabei im Prinzip dem einer Grätzel-Zelle^[94] und ist in Abbildung 4.31 gezeigt. Im Gegensatz zu konventionellen Farbstoffsolarzellen, bei denen die TiO₂-Schicht auf transparentem Glas aufgebracht ist, erfolgt bei dieser Anordnung (plasma-chemisch erzeugtes Bulk-TiO₂, nicht transparent) die Bestrahlung elektrolytseitig, was die Stromausbeute herabsetzt. Die genannten Komplexe **1b**, **2c** und **2f** dienen als Farbstoff. Dafür wurden sie über die Carbonsäurefunktion auf eine hochporöse, korallenartige Solectro-TiO₂-Schicht^[95] adsorbiert und mit LED-Licht verschiedener Wellenlängen bestrahlt.^[96,97] Als Elektrolyt wurde eine Lösung von I⁻/I₂ in Acetonitril verwendet. Als Kenngröße wird der *IPCE*-Wert (incident photon to current efficiency) bestimmt.^[98]

$$IPCE = 1250 j [\mu\text{A}/\text{cm}^2] \lambda [\text{nm}]^{-1} I [\text{W}/\text{m}^2]^{-1}$$

j = Stromdichte; λ = Wellenlänge; I = Photonenfluss

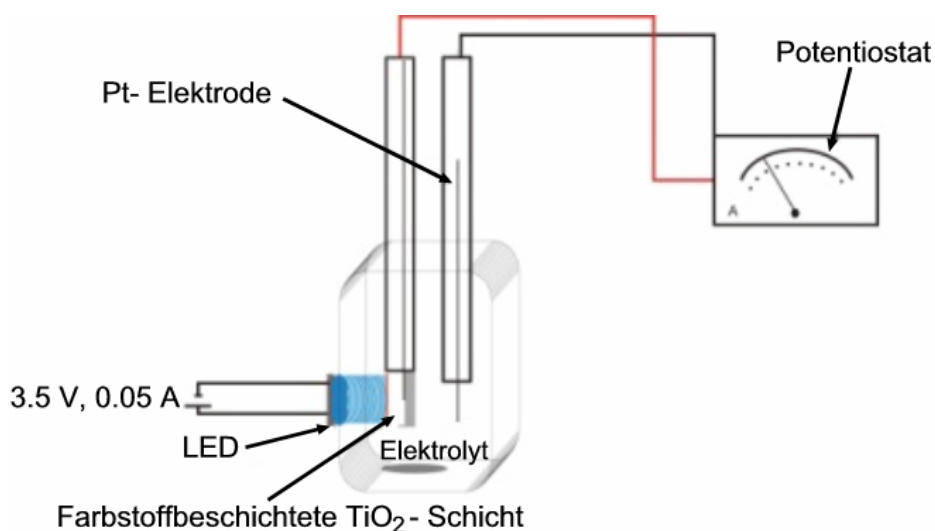


Abbildung 4.31. Versuchsaufbau zur Photostrommessung.^[2]

Die gemessenen Ströme zeigt Abbildung 4.32. Der *IPCE* mit **1b** als Farbstoff liegt im typischen Bereich für Bis(terpyridin)ruthenium-Verbindungen,^[75] er ist jedoch ca. zehn Mal größer, als mit **2c** und dieser noch einmal etwa fünf Mal größer, als mit **2f**.

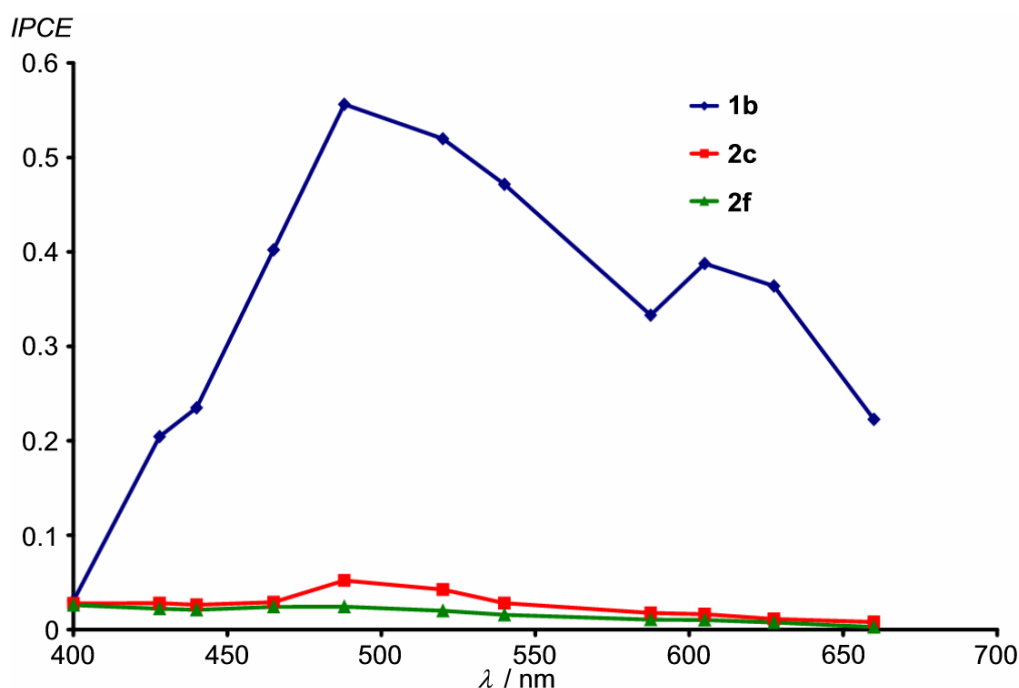


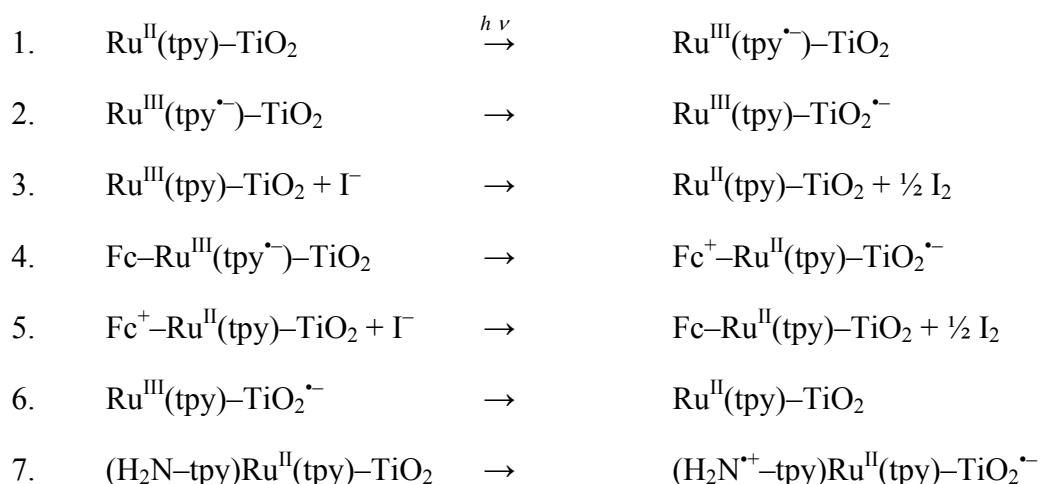
Abbildung 4.32. Photostrommessungen mit **1b**, **2b** bzw. **2f** als Farbstoff.

Die Kurve von **1b** entspricht bei höherer Energie (400 – 580 nm) etwa der Form des Absorptionsspektrums, allerdings hat sie im niedrigen Energiebereich ein zweites Maximum (~620 nm). Diese Wellenlänge entspricht etwa der des Emissionsmaximums von **1b**, das die Energielücke zwischen ³MLCT- und Grundzustand widerspiegelt. Offenbar kann der ³MLCT auch direkt angeregt werden. Dies führt zu einem starken Anstieg des Photostroms, da aus

diesem Zustand das Photoelektron in das Leitungsband des TiO₂ injiziert wird. Die entsprechende Bande kann man bei starker Vergrößerung auch im Absorptionsspektrum von **1b** als Schulter erkennen. Eine solche direkte Anregung des ³MLCT ist aufgrund der starken Spin-Bahn-Kopplung des Ruthenium schwach erlaubt.^[99]

Um zu verstehen, warum der Photostrom der Ferrocenyl-substituierten Verbindungen so viel schwächer ist, ist es hilfreich, die möglichen ablaufenden Redox-Prozesse genauer zu betrachten:

An der TiO₂-Anode:



An der Platinkathode:



Reaktion 1 beschreibt die MLCT-Anregung des Komplexes. Da das Absorptionsmaximum bzw. der Extinktionskoeffizient bei allen drei Verbindungen sehr ähnlich ist, sollte der Grund für die unterschiedlichen *IPCE* nicht bei diesem Reaktionsschritt liegen. Das Gleiche gilt für Reaktion 8, die unabhängig vom verwendeten Farbstoff ist.

Reaktion 2 beschreibt den Übergang des Photoelektrons aus dem ³MLCT-Zustand in das Leitungsband des TiO₂-Trägers. Dieser Schritt ist vom Ru^{II}/Ru^{III}-Redoxpotential und der energetischen Lage des ³MLCT-Zustands des Komplexes abhängig. Der unsubstituierte Komplex **1b** und der Ferrocenyl-substituierte Komplex **2c** haben ein sehr ähnliches Redoxpotential ($E_{1/2} = 1.06$ V bzw. $E_{1/2} = 1.05$ V), während das von **2f** deutlich höher ist ($E_{1/2} = 1.26$ V). Da **1b** und **2c** nahezu gleiche Ru^{II}/Ru^{III}-Redoxpotentiale besitzen und der ³MLCT von **2c** und **2f** energetisch höher liegt, als der von **1b** [$\lambda_{\text{Em}} = 739$ nm (**1b**), $\lambda_{\text{Em}} = 701$ nm (**2c**), $\lambda_{\text{Em}} = 719$ nm (**2f**)], ist sowohl die Lage der Redoxpotentiale als auch die des ³MLCT als

Hinderungsgrund unwahrscheinlich. Allerdings sind die Lebensdauern von **2c** und **2f** geringer ($\tau = 13.6$ ns, bzw. $\tau = 21.7$ ns), als die von **1b** ($\tau = 26.3$ ns), was durch einen Triplett–Triplett-Energietransfer vom Ruthenium-Komplex zum Ferrocenyl-Fragment verursacht werden könnte.^[15] Das würde die Injektion des Photoelektrons verhindern und so den niedrigen Photostrom erklären.

Reaktion 3 beschreibt die Reduktion des Ru^{III} durch den Elektrolyten, um den Farbstoff in den Ausgangszustand zu bringen. Amidbindungen können Halogenidionen über Wasserstoffbrücken koordinieren und so die Oxidationsstufe +III des Metallions stabilisieren.^[100] So könnte I⁻ den Reduktionsschritt in 3. verlangsamen und damit die Regeneration von Ru^{II} hemmen.

Die erhoffte Ladungstrennung (Reaktion 4.) wurde, wie im Kapitel 4.2.1 beschrieben, in den Derivaten **2c** und **2f** nicht erreicht. Dem entsprechend kann auch die Oxidation des Elektrolyten durch eine Ferrociniumspezies ausgeschlossen werden (Reaktion 5).

Schließlich könnte eine durch den Ferrocenyl-Baustein erleichterte Rekombination, d. h. der Elektronentransfer vom TiO₂ zurück zum Rutheniumkomplex, ein Grund für den geringen Photostrom bei den Messungen mit **2c** und **2f** sein.

Um den Einfluss dieser potentiellen Störreaktionen genauer zu klären, sind weitere Messungen nötig, so könnte z.B. die Zugabe von Ferrocen in die Elektrolytlösung bei der Messung von **1b** klären, ob Ferrocen an sich die Effektivität senkt, oder ob sie durch den Elektronentransfer zu den direkt gebundenen Ferrocenylfragmenten verursacht wird. Diese Messungen stehen jedoch noch aus.

Umgekehrt könnte auch **1b** ein besonders effektiver Farbstoff sein. So wurde in Kapitel 4.1.3 der LLCT-Charakter der Verbindungen mit Aminogruppe beschrieben. Dabei wirkt bei Anregung der tpy–NH₂-Ligand als Donor und der tpy–COOH-Ligand als Akzeptor, die Wechselwirkung könnte man als $[(\text{OOC-tpy})\text{Ru}(\text{tpy-NH}_2)^+]$ beschreiben. Aus diesem Grund könnte in **1b** ein „interner“ lichtinduzierter ladungstrennter Zustand erreicht werden, der die Injektion des Photoelektrons begünstigt (Reaktion 8).

Eine weitere Erklärung für die höhere Aktivität der Zelle bei Verwendung von **1b** als Farbstoff könnte die kovalente Bindung des Komplexes über die freie Aminogruppe sein. So wurde bei sogenanntem Stickstoff-dotiertem TiO₂ eine erhöhte Aktivität bei photokatalytischem Abbau von Ameisensäure auf kovalent gebundene höhere Melamine zurückgeführt. Diese binden durch Kondensationsreaktionen von Ti–OH mit dem Amin und wirken als

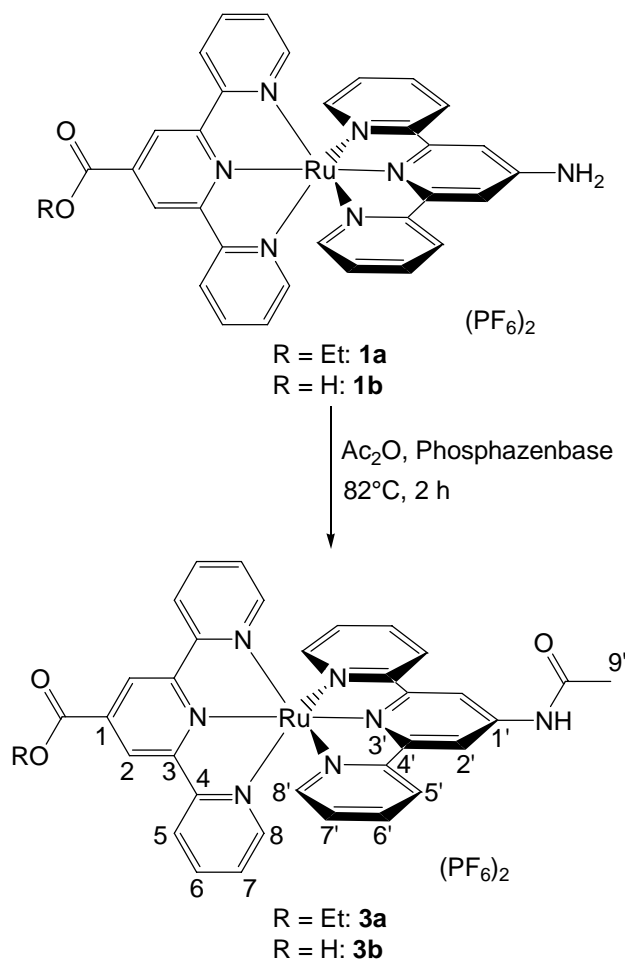
Sensibilisatoren, also Farbstoffe, für sichtbares Licht.^[101] Eine solche kovalente Bindung ist auch mit dem Aminokomplex **1b** denkbar und würde erklären, warum nur diese Verbindung nennenswerte Aktivität in der Photostromzelle zeigt. Allerdings ist diese Aminogruppe so elektronenarm und dadurch ein so schwaches Nukleophil, dass eine Kondensationsreaktion, nur mit sehr starken Elektrophilen oder starken Basen möglich ist. Da bei der Präparation der Photoanode keines von Beiden vorhanden war und die Adsorption auf die TiO₂-Schicht bei Raumtemperatur stattfindet, kann die kovalente Bindung über die Aminogruppe wohl ausgeschlossen werden.

Grundsätzlich konnte jedoch gezeigt werden, dass die Bis(terpyridin)ruthenium-Komplexe als Sensibilisatoren in Farbstoffsolarzellen verwendet werden können, und dass die Substituenten an den Liganden großen Einfluss auf den erreichbaren *IPCE* haben. Deshalb sollen in Zukunft neue Derivate mit anderen Elektronendonoren getestet werden.

4.2.2 Weitere Bisterpyridinrutheniumamide

Acetamide

Um zu überprüfen, ob die Aminogruppe einen besonderen Einfluss auf die Eigenschaften der Bis(terpyridin)ruthenium-Komplexe haben, oder ob sie eher von den amidgebundenen Substituenten beeinflusst werden, wurden weitere Amid-substituierte Metalloaminosäuren synthetisiert. Zunächst wurden die Acetamide der Bis(terpyridin)ruthenium-Komplexe **1a** und **1b** dargestellt. Die nicht-funktionalisierten Acetamide sollten als Vergleichssubstanzen für die Amine **1a** und **1b**, bzw. deren mit Redox- oder photoaktiven Substituenten versehenen Derivate dienen (siehe Kapitel 4.1.3). Dafür wurden die entsprechenden Amine **1a** und **1b** mit Phosphazenenbase in Acetonitril aktiviert und mit Acetanhydrid zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Rohprodukte wurden in Ethanol (Ester) bzw. Wasser (Säure) aufgenommen und mit NH_4PF_6 gefällt. Das Ester-Acetamid **3a** konnte mit einer Ausbeute von 94% und die Säure **3b** mit 51% isoliert werden (Schema 4.19).



Schema 4.19. Synthese der Acetamide **3a** und **3b**.

Charakterisierung

Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **3a** und **3b** unterscheiden sich wie erwartet kaum, lediglich die Signale der Estergruppe von **3a** fallen sofort auf. Die erfolgreiche Kupplung zum Amid ist allerdings an den Resonanzen der zur Amidgruppe *ortho*-ständigen Wasserstoffatome ($\text{H}^{2'}$) erkennbar. Sie sind im Vergleich zu den Aminen um ca. 1 ppm tieffeldverschoben und erscheinen bei $\delta = 8.96$. Ferner findet man die Signale der Amidprotonen bei $\delta = 9.42$ (**3a**) bzw. $\delta = 9.46$ (**3b**) und die der Acetamid-Methylprotonen bei $\delta = 2.37$. Die restlichen Wasserstoffatome treten bei typischen Verschiebungen in Resonanz. Die Daten sind in Tabelle 4.14 zusammengefasst.

Tabelle 4.14. NMR-Daten der Metalloaminosäureacetamide **3a** und **3b** in CD_3CN .

	3a (^1H)	3a (^{13}C)	3b (^1H)	3b (^{13}C)
1		137.0		137.0
2	9.18 (s, 2H)	123.6	9.19 (s, 2H)	124.6
5	8.65 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H)	125.7	8.64 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H)	126.4
6	7.86 – 7.99 (m, 2H)	139.0	7.86 – 7.98 (m, 2H)	139.7
7	7.20 – 7.25 (m, 2H)	128.7	7.19 – 7.28 (m, 2H)	129.4
8	7.46 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 2H)	153.3	7.45 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 2H)	154.0
1'		148.1		154.4
2'	8.96 (s, 2H)	113.8	8.96 (s, 2H)	114.5
5'	8.38 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H)	125.3	8.39 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H)	126.1
6'	7.86 – 7.99 (m, 2H)	139.2	7.86 – 7.98 (m, 2H)	139.9
7'	7.20 – 7.25 (m, 2H)	128.3	7.19 – 7.28 (m, 2H)	129.1
8'	7.46 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 2H)	153.7	7.11 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 2H)	154.4
9'	2.37 (s, 3H)	24.8	2.37 (s, 3H)	25.5
3, 3', 4, 4'		158.6 (2C), 158.0, 157.4		159.4, 159.3, 158.1, 156.6
NHCO	9.42 (s, 1H)	171.5	9.46 (s, 1H)	n.b.
COOR		165.0		n.b.
CH ₂	4.65 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 2H)	63.7		
CH ₃	1.56 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 2H)	14.6		

In den ^{13}C -NMR-Spektren fällt im Vergleich zu den Aminen **1a** und **1b** das Signal der Amid-Carbonylgruppe bei $\delta = 171.5$ (**3a**) und das der Methylgruppe bei $\delta = 24.8$ (**3a**) und $\delta = 25.5$ (**3b**) auf. Außerdem erfahren die Resonanzen der zur Amidgruppe *ortho*-ständigen C-Atome ($\text{C}^{2'}$) eine Tieffeldverschiebung von ca. 5 ppm. Die übrigen Verschiebungen der Signale der

Terpyridin-Kohlenstoffatome von **3a/3b** entsprechen denen der Ausgangsverbindungen **1a/1b**. Abbildung 4.33 zeigt exemplarisch das ^{13}C -NMR-Spektrum von **3a**. Im Spektrum der Säure **3b** zeigt sich im Vergleich zu dem des Esters **3a** eine leichte Tieffeldverschiebung aller Signale, außer dem des quartären Kohlenstoffatoms direkt an der Carbonsäuregruppe (C^1). Dafür wurde die stärkste Verschiebung (ca. 6 ppm) am gegenüberliegenden $\text{C}^{1'}$ beobachtet. Es ist überraschend, dass die Tieffeldverschiebung nicht an dem C-Atom gefunden wurde, an dem die funktionelle Gruppe verändert wurde. Es wurde jedoch auch bei den bisher besprochenen Verbindungen schon festgestellt, dass der Donor/Akzeptor-Charakter großen Einfluss auf die Verschiebung der Signale an den funktionellen Gruppen hat. Dabei kann nicht vorhergesagt werden, ob die Veränderung die Donor- oder Akzeptorseite stärker beeinflusst (siehe 4.1.2). Da **3b** geringer löslich ist, als der entsprechende Ester **3a**, konnte keine Probenlösung mit der erforderlichen Konzentration erhalten werden, um die Signale der Carbonyl-Kohlenstoffatome zu beobachten.

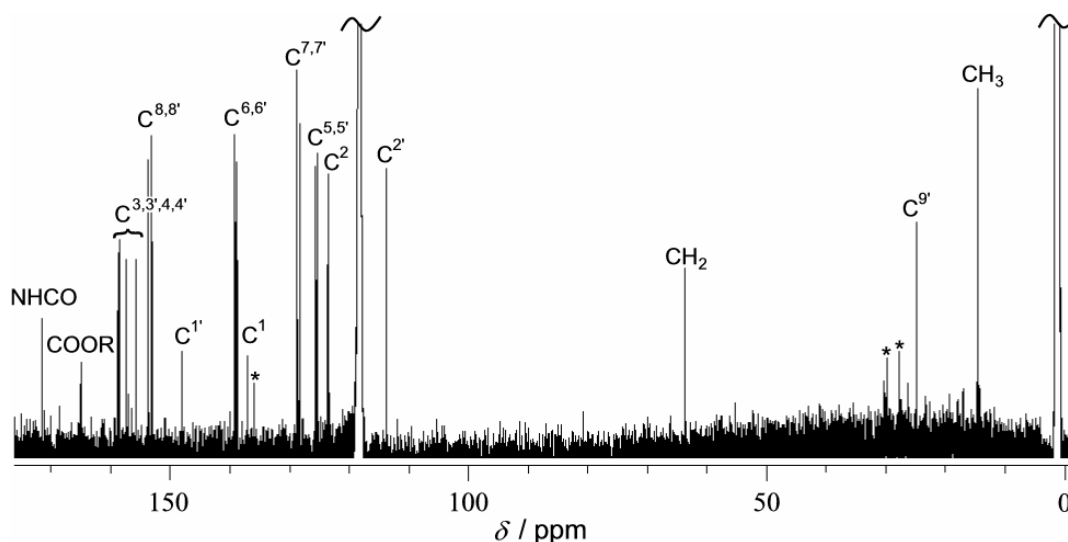


Abbildung 4.33. ^{13}C -NMR-Spektrum von **3a** in CD_3CN .

Beide Amidverbindungen konnten massenspektrometrisch (FAB^+) nachgewiesen werden, außerdem wurde die Reinheit der Produkte durch Elementaranalysen bestätigt.

Die Infrarotspektren zeigen je eine breite Bande im Bereich der O–H- und N–H-Streckschwingungen (**3a**: $\tilde{\nu} = 3467 \text{ cm}^{-1}$, **3b**: $\tilde{\nu} = 3433 \text{ cm}^{-1}$), die eine weitere Interpretation nicht zulässt. Diese Bande wurde auch in den Spektren der Ausgangsverbindungen beobachtet und wird den O–H- und N–H-Streckschwingungen sowie eingelagertem Wasser zugeordnet. Weiter wurden die Absorptionen der aromatischen und aliphatischen C–H-Streckschwingung bei $\tilde{\nu} = 3046 \text{ cm}^{-1}$ (**3a**), bzw. $\tilde{\nu} = 3085 \text{ cm}^{-1}$ (**3b**) und bei $\tilde{\nu} = 2936 \text{ cm}^{-1}$ (**3a** bzw. **3b**)

gefunden. Die Absorptionen der C=O-Streckschwingungen konnten bei $\tilde{\nu} = 1717 \text{ cm}^{-1}$ (**3a**) bzw. $\tilde{\nu} = 1711 \text{ cm}^{-1}$ (**3b**) beobachtet werden, während sich die der Amidgruppe bei $\tilde{\nu} = 1683 \text{ cm}^{-1}$ (**3a**) und $\tilde{\nu} = 1685 \text{ cm}^{-1}$ (**3b**) (Amid I) und $\tilde{\nu} = 1525 \text{ cm}^{-1}$ (**3a** und **3b**) (Amid II) befinden. Ferner wurden die Banden der C=C- und C=N-Streckschwingung, die der C–O-Streckschwingung und die der P–F-Schwingung zugeordnet.

3a konnte in entgastem Acetonitril elektrochemisch bei $E_{1/2} = 1.25 \text{ V}$ reversibel gegen Kalomel oxidiert werden. Diese Oxidation wurde dem $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ -Redoxpaar zugeordnet. Ferner zeigt das Cyclovoltammogramm zwei ligandzentrierte irreversible Reduktionen bei -1.15 V und -1.73 V . Da **3b** in Acetonitril nicht löslich genug ist, um eine ausreichend konzentrierte Lösung herzustellen, konnte nur **3a** elektrochemisch untersucht werden.

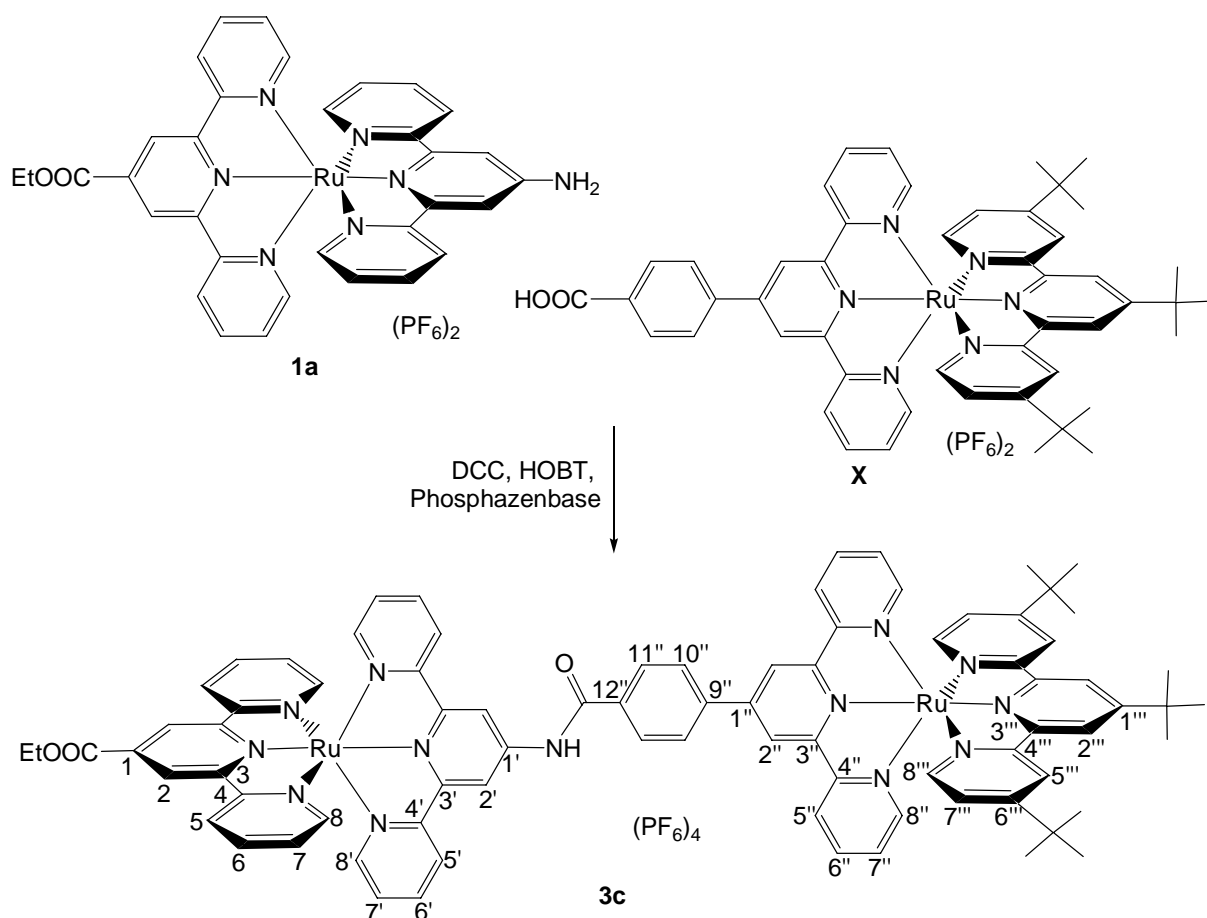
Die Absorptionsspektren von **3a** und **3b** zeigen die typische MLCT-Bande im sichtbaren Bereich mit $\lambda_{\text{max}} = 491 \text{ nm}$ bzw. 493 nm (**3a** bzw. **3b**). Auch die Extinktionskoeffizienten liegen mit $21600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und $22210 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ im erwarteten Bereich. Bei Einstrahlung in die MLCT-Bande lumineszieren beide Verbindungen bei Raumtemperatur mit $\lambda_{\text{max}} = 690 \text{ nm}$ bzw. 699 nm (**3a** bzw. **3b**) und Quantenausbeuten von 1.6×10^{-3} (**3a**) bzw. 1.3×10^{-3} (**3b**). Hierbei ist anzumerken, dass der Trend dieser Werte im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen **1a** und **1b** gegenläufig ist. Die homoleptischen Komplexe **1h** und **1i** zeigen allerdings ein ähnliches Verhalten. Der Grund hierfür könnte die Verschiebung des Donor/Akzeptor-Charakters sein, da die Amidgruppe ein deutlich schwächerer Donor ist, als die Aminogruppe. Die Lebensdauer der Lumineszenz ist mit 21.7 ns (**3a**) und 21.3 ns (**3b**) etwas kürzer, als die der Amine **1a** (33.7 ns) und **1b** (26.3 ns). Eine zweite Komponente der Lumineszenzabnahme der Carbonsäure **3b** zeigt sich auch hier (siehe S. 36). Die Daten sind in Tabelle 4.15 zusammengefasst.

Tabelle 4.15. Photophysikalische Daten der Acetamide **3a** und **3b** in CD_3CN .

	3a	3b
Absorption		
$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	491 (21600)	493 (22210)
Emission		
$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\lambda_{\text{exc}}/\text{nm}$)	690 (491)	699 (493)
Quantenausbeute		
ϕ	1.6×10^{-3}	1.3×10^{-3}
Lebensdauer ($\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$)		
τ/ns (Anteil/%)	21.7 (100)	21.3 (95)
		4.1 (5)

Mehrkernige Bis(terpyridin)ruthenium-Amide

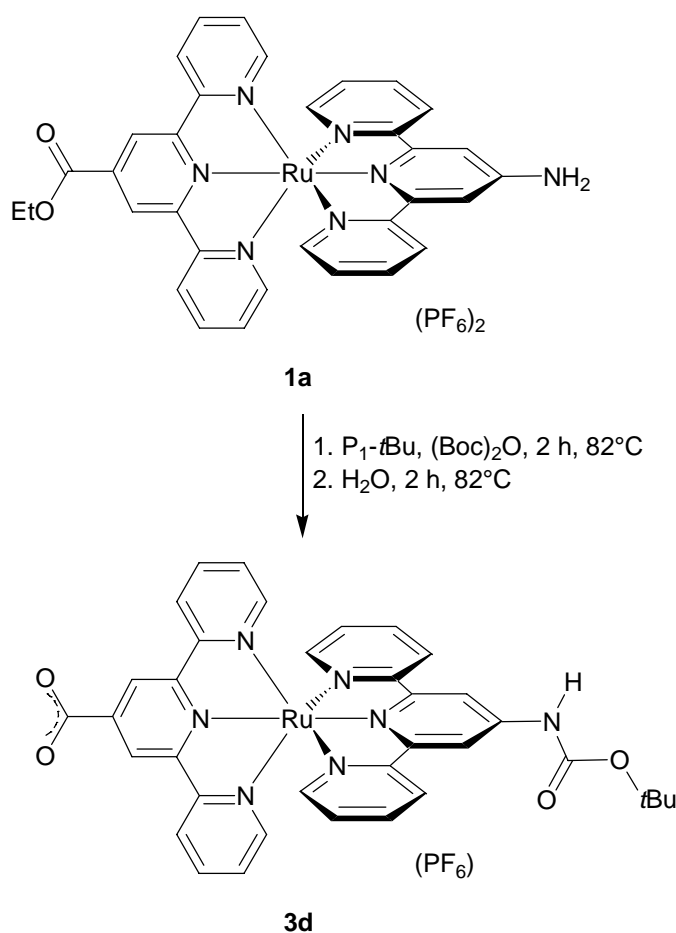
Nach der erfolgreichen Synthese der Ferrocen-substituierten Amide sollte diese Vorgehensweise auf schwieriger zu kuppelnde Substrate ausgeweitet werden. Dazu wurde $[(\text{EtOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{tpy})\text{Ru}(\text{tpy}-t\text{Bu}_3)]^{2+} \text{X}^{[102]}$ mit dem Komplex **1a** umgesetzt, dessen Carbonsäuregruppe als Ester geschützt ist. So wurde die Carbonsäuregruppe von **X** mit DCC/HOBt aktiviert und mit **1a** in Anwesenheit von Phosphazenenbase in acht Stunden bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach dem Ausfällen mit NH_4PF_6 und Umkristallisieren konnte der zweikernige Rutheniumkomplex **3c** mit 50% Ausbeute isoliert werden (Schema 4.20).



Schema 4.20. Synthese des zweikernigen Rutheniumkomplexes **3c**.

Nach der erfolgreichen Kupplung eines Bis(terpyridin)ruthenium-Komplexes an die Metalloaminosäure **1a** sollte nun die Synthese eines „Dimers“ der Verbindung **1b** entwickelt werden. Dazu ist es notwendig, dass die Carbonsäurefunktion des einen Reaktionspartners und die Aminofunktion des anderen geschützt ist. Wie oben erwähnt, trägt der Esterkomplex **1a** eine bereits geschützte Carbonsäurefunktion. Anders liegt der Fall bei der Aminogruppe, die zunächst mit einer Fmoc-Gruppe (Fmoc = 9-Fluorenylmethoxycarbonyl) geschützt werden sollte. Versuche mit Fmoc-Cl waren jedoch aufgrund der besprochenen schwachen Nukleo-

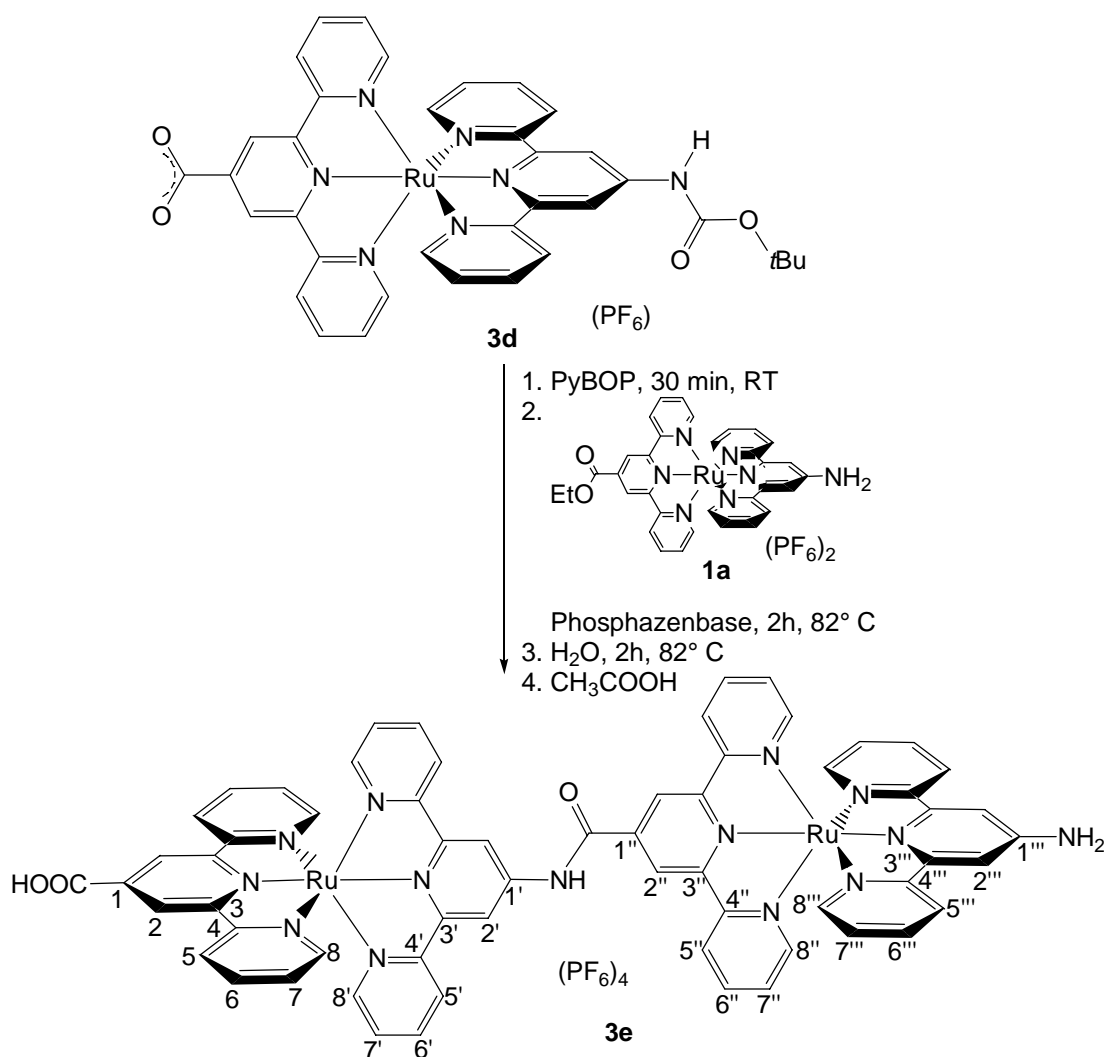
philie der Aminogruppe nicht erfolgreich. Durch die Verwendung von Phosphazenenbase zur Kupplung wurden diese Anstrengungen verworfen, da die Basenlabilität dieser Schutzgruppe nicht mit der bisher angewandten Kupplungsmethode kompatibel ist. Aus diesem Grund wurde die Basen-stabile Boc-Schutzgruppe (Boc = *tert*Butyloxycarbonyl) gewählt, die in einer zweistündigen Reaktion in Acetonitril mit Hilfe von Phosphazenenbase an die Aminogruppe von **1a** gekuppelt werden konnte. Da unter diesen Bedingungen Spuren von Wasser zur alkalischen Hydrolyse der Estergruppe führen, wurde nach der Kupplung durch Zugabe von Wasser zum Reaktionsgemisch, direkt zur Boc-geschützten freien Säure **3d** mit 94% Ausbeute umgesetzt (Schema 4.21).



Schema 4.21. Schützung der Aminogruppe der Metalloamino­säure **1a** zum Boc-Derivat **3d**.

Da die Boc-Schutzgruppe Säure-labil ist, konnte die Aktivierung nicht über die DCC/HOBt-Strategie durchgeführt werden, denn sie setzt voraus, dass die zu aktivierende Carbonsäuregruppe protoniert ist. Dies würde die Reaktionslösung allerdings so sauer werden lassen, dass die Schutzgruppe abgespalten würde. Deshalb wurde der geschützte Komplex **3d** mit PyBOP [(Benzotriazol-1-yloxy)tripyrrolidinophosphoniumhexafluorophosphat] aktiviert, das eine Carboxylatgruppe voraussetzt. Zu der Lösung des aktivierten **3d** wurde der Esterkomplex

1a gegeben und durch Phosphazenenbase aktiviert. Nach zwei Stunden bei 82°C wurde dem Reaktionsgemisch Wasser hinzugefügt und weitere zwei Stunden erhitzt, um die Säurefunktion zu entschützen. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in wenig Acetonitril aufgenommen und mit Essigsäure angesäuert. Dies führt zur Abspaltung der Boc-Schutzgruppe und so konnte der zweikernige Komplex **3e** durch die Zugabe eines Überschusses Wasser ausgefällt werden. Die Ausbeute betrug 75% (Schema 4.22).



Schema 4.22. Synthese des zweikernigen Bis(terpyridin)ruthenium-Komplexes **3e**.

Charakterisierung

Von den beiden zweikernigen Komplexen **3c** und **3e**, sowie der geschützten Spezies **3d** konnten ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erhalten werden. Im ^1H -NMR-Spektrum des Boc-geschützten Komplexes **3d** ist die erfolgreiche Kupplung der Schutzgruppe am Erscheinen des Signals des Amidprotons bei $\delta = 10.30$ zu erkennen. Des Weiteren zeigt das Singulett der zur Amidgruppe *ortho*-ständigen Wasserstoffatome eine starke Tieffeldverschiebung von mehr als 1 ppm gegenüber der Ausgangsverbindung **1b** und ist bei $\delta = 9.26$ zu finden. Die Methylprotonen der Schutzgruppe treten bei $\delta = 1.68$ in Resonanz, während die übrigen Signallagen den Verschiebungen der Ausgangsverbindung entsprechen (Tabelle 4.16, rechts). Die Spektren der zweikernigen Komplexe sind wie erwartet etwas weniger übersichtlich, als die der einkernigen. Die gelungene Synthese von **3c** zeigt das Signal des Amidprotons an, das bei $\delta = 10.07$ erscheint. Im Hochfeld ist das Quartett der Estergruppe bei $\delta = 4.64$ und das zugehörige Triplet bei $\delta = 1.59$ zu erkennen. Das Signal der *tert*-Butylgruppe am mittleren Ring des Terpyridinliganden ist bei $\delta = 1.77$ zu finden, während die *tert*-Butylgruppen der äußeren Ringe des Terpyridins bei 1.33 ppm in Resonanz treten. Durch die Ähnlichkeit der chemischen Umgebung der restlichen Wasserstoffatome sind ihre Signale überlagert und nur teilweise einzelnen Protonen zuzuordnen.

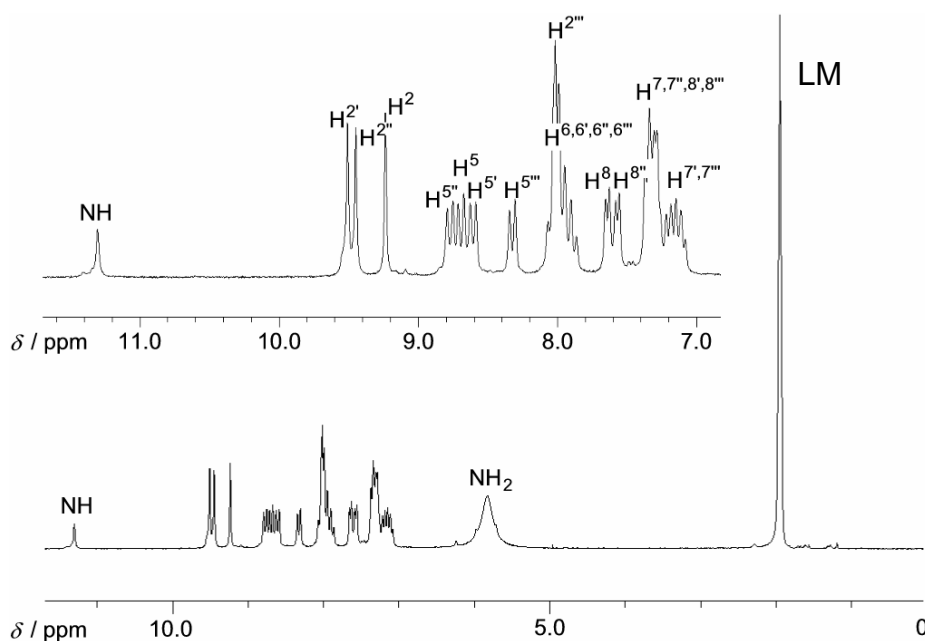


Abbildung 4.34. ^1H -NMR-Spektrum des „Dimers“ **3e** in CD_3CN .

So konnten im Fall von **3c** nur die Resonanzen von H^8 ($\delta = 7.53$) und der zu den funktionellen Gruppen *ortho*-ständigen Wasserstoffatome eindeutig zugeordnet werden. Sie befinden sich

Allgemeiner Teil

mit 9.11 ppm (H^2), 9.33 ppm ($H^{2'}$), 9.21 ppm ($H^{2''}$) und 8.81 ppm ($H^{2'''}$) bei erwarteter chemischer Verschiebung. Die übrigen Resonanzen verteilen sich auf fünf Signalhaufen, die jeweils die Signale der Protonen enthalten, die sich in ihrer chemischen Umgebung sehr ähneln und deshalb die gleiche Nummerierung tragen (siehe Tabelle 4.16, Schema 4.20 und Abbildung 4.35).

Tabelle 4.16. 1H -NMR-Daten der Verbindungen **3c** bis **3e** (CD_3CN).

	3c	3e	3d
2	9.11 (s, 2H)	9.24 (s, 2H)	9.32 (s, 2H)
5	8.63 – 8.70 (m, 2H)	8.69 (d, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, 2H)	8.61 (d, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, 2H)
6	7.97 – 7.99 (m, 2H)	7.86 – 8.07 (m, 2H)	7.86 – 7.93 (m, 2H)
7	7.25 – 7.31 (m, 2H)	7.29 – 7.37 (m, 2H)	7.11 – 7.19 (m, 2H)
8	7.53 (d, $^3J_{HH} = 5.0$ Hz, 2H)	7.65 (d, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, 2H)	7.44 (d, $^3J_{HH} = 5.5$ Hz, 2H)
2'	9.33 (s, 2H)	9.51 (s, 2H)	9.26 (s, 2H)
5'	8.41 – 8.52 (m, 2H)	8.61 (d, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, 2H)	8.52 (d, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, 2H)
6'	7.97 – 7.99 (m, 2H)	7.86 – 8.07 (m, 2H)	7.86 – 7.93 (m, 2H)
7'	7.15 – 7.22 (m, 2H)	7.08 – 7.22 (m, 2H)	7.11 – 7.19 (m, 2H)
8'	7.25 – 7.31 (m, 2H)	7.29 – 7.37 (m, 2H)	7.37 (d, $^3J_{HH} = 5.5$ Hz, 2H)
2''	9.21 (s, 2H)	9.45 (s, 2H)	
5''	8.63 – 8.70 (m, 2H)	8.77 (d, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, 2H)	
6''	7.97 – 7.99 (m, 2H)	7.86 – 8.07 (m, 2H)	
7''	7.25 – 7.31 (m, 2H)	7.29 – 7.37 (m, 2H)	
8''	7.25 – 7.31 (m, 2H)	7.57 (ddd, $^3J_{HH} = 5.2$ Hz, $^4J_{HH} = 1.2$ Hz, 2H)	
2'''	8.81 (s, 2H)	7.86 – 8.07 (m, 2H)	
5'''	8.41 – 8.52 (m, 2H)	8.33 (d, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, 2H)	
6'''		7.86 – 8.07 (m, 2H)	
7'''	7.15 – 7.22 (m, 2H)	7.08 – 7.22 (m, 2H)	
8'''	7.25 – 7.31 (m, 2H)	7.29 – 7.37 (m, 2H)	
10'''	8.41 – 8.52 (m, 2H)		
11'''	8.41 – 8.52 (m, 2H)		
NHCO	10.07 (s, 1H)	11.30 (s, 1H)	10.30 (s, 1H)
NH ₂		5.83 (s, 2H)	
CH ₂	4.64 (q, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 2H)		
CH ₃	1.59 (t, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 2H)		1.68 (s, 9H)
CH ₃ '	1.77 (s, 9H)		
CH ₃ ''	1.33 (s, 18H)		

Auch im Spektrum des Dimers **3e** ist die gelungene Kupplung zum Amid am Erscheinen des Signals des Amidprotons im Tieffeld bei $\delta = 11.30$ erkennbar (Abbildung 4.34). Da die Schutzgruppen direkt nach der Synthese abgespalten wurden, befindet sich im Hochfeld nur das Signal der terminalen Aminogruppe bei $\delta = 5.83$. Dazwischen erscheinen die Signale der Terpyridinprotonen, die in diesem Fall etwas besser voneinander zu unterscheiden sind. Die Resonanz des zur Amidgruppe *ortho*-ständigen Protons $H^{2'}$ zeigt eine starke Tieffeldverschiebung im Vergleich zu seinem Pendant am anderen Kern. So ist das Signal von $H^{2'}$ bei $\delta = 9.51$ zu finden, während das von $H^{2''}$ in einem Multipllett bei ca. 8.00 ppm erscheint. Des Weiteren ist die Resonanz der entsprechenden zur Amidgruppe *ortho*-ständigen Protonen am C-Terminus ($H^{2''}$) mit $\delta = 9.45$ etwas weiter tieffeldverschoben, als die der Wasserstoffatome H^2 neben der Carbonsäuregruppe, deren Signal bei $\delta = 9.24$ erscheint. Die übrigen Signale der Terpyridinprotonen befinden sich bei ähnlicher Verschiebung, wie in den Ausgangsverbindungen und können Tabelle 4.16 entnommen werden.

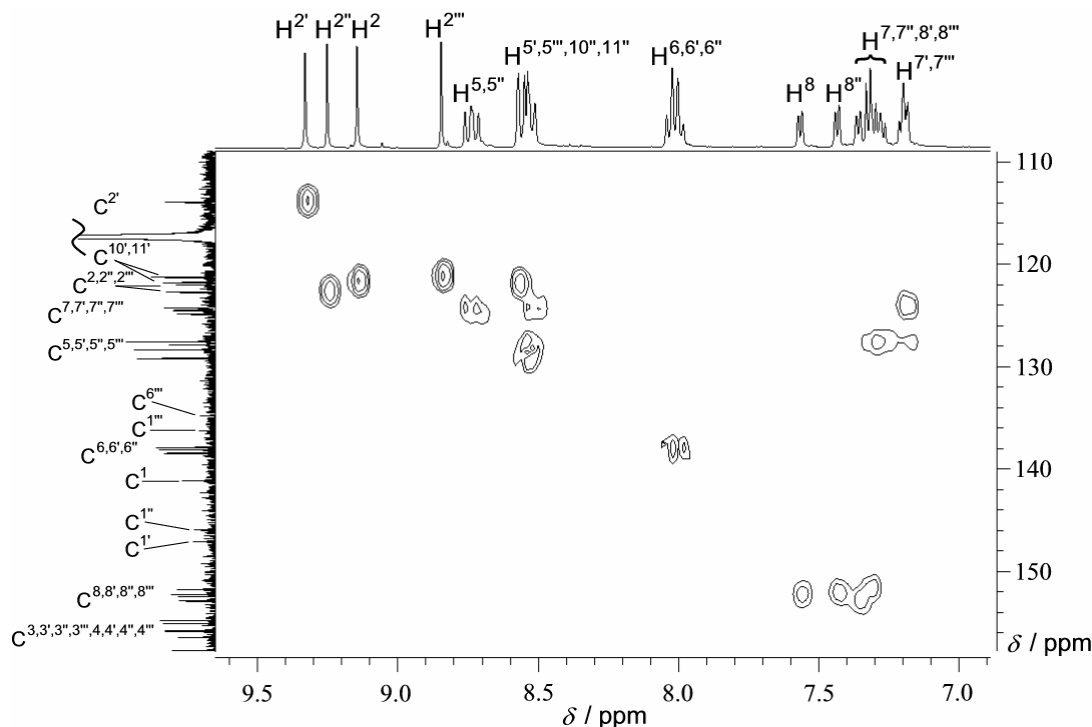


Abbildung 4.35. CH-Cosy-Spektrum des zweikernigen Komplexes **3c**.

Die ^{13}C -NMR-Spektren zeigen keine auffälligen Verschiebungen. Erwähnenswert sind nur die Signale der quartären Kohlenstoffatome der Phenylengruppe in **3c**, die bei sehr tiefem Feld erscheinen. Durch die Amidbindung befinden sich auf beiden Seiten der Phenylengruppe elektronenziehende, positiv geladene Fragmente, deshalb ist $C^{9''}$ bei $\delta = 162.0$ und $C^{12''}$ bei

Allgemeiner Teil

$\delta = 163.5$ zu finden. Alle übrigen Resonanzen zeigen die erwarteten Verschiebungen (Tabelle 4.17, Abbildung 4.35).

Tabelle 4.17. ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen **3c** bis **3e** (CD_3CN).

	3c	3e	3d
1	141.6	138.9	148.4
2	123.2	124.0	125.1
3, 3', 3'', 3''', 4, 4', 4'', 4'''	155.3, 155.5, 156.3, 156.6, 158.1, 158.3, 158.5, 158.6	155.0, 156.3, 157.4, 158.1, 158.7, 158.8, 159.0, 159.4,	155.6, 156.5, 158.5, 158.8
5, 5', 5'', 5'''	128.0, 128.3, 128.7, 129.7	128.0, 128.6, 128.8, 128.9	127.9 (C^7), 128.0 (C^7)
6, 6', 6'', 6'''	138.3, 138.6, 138.9, 135.3	138.8, 139.2 (2C), 139.4	138.4 (C^6), 138.7 (C^6)
7, 7', 7'', 7'''	124.7, 124.9, 125.0, 125.3	124.9, 125.5, 125.6, 125.9	123.8 (C^5), 124.6 (C^5)
8	153.3	153.2	152.8
1'	147.6	147.9	143.7
2'	114.3	115.3	112.7
8'	152.8	153.8	153.2
1''	146.4	157.1	
2''	122.4	122.6	
8''	152.7	153.4	
9''	162.0		
10'', 11''	122.2, 121.7		
12''	163.5		
1'''	136.77	137.3	
2'''	114.3	109.7	
8'''	152.2	153.7	
CONH	166.8	n.b.	153.3
C=O	164.5	165.0	167.0
CH_3'	30.6		
CH_3''	29.9		
$\text{C}^{\text{q}'}$	36.8		82.7
$\text{C}^{\text{q}''}$	35.7		
CH_2	63.3		
CH_3	14.9		28.0

Die Reinheit der Verbindungen **3c** bis **3e** konnte durch Elementaranalysen belegt werden, außerdem konnten ESI-Massenspektren der Verbindungen erhalten werden. Die Spektren der zweikernigen Komplexe sind dabei besonders interessant, da am Abstand der Isotopenpeaks die Ladung des detektierten Moleküls abgelesen werden kann (m/z). Im Spektrum von **3c** sind

die Signale von $[M]^{4+}$, $[M-H]^{3+}$ und $[M-2H]^{2+}$ mit Abständen der einzelnen Signale von 0.25, 0.33 und 0.5 zu erkennen, in dem von **3e** wurden Signale von $[M]^{4+}$ und $[M-H]^{3+}$ gefunden (Abbildung 4.36).

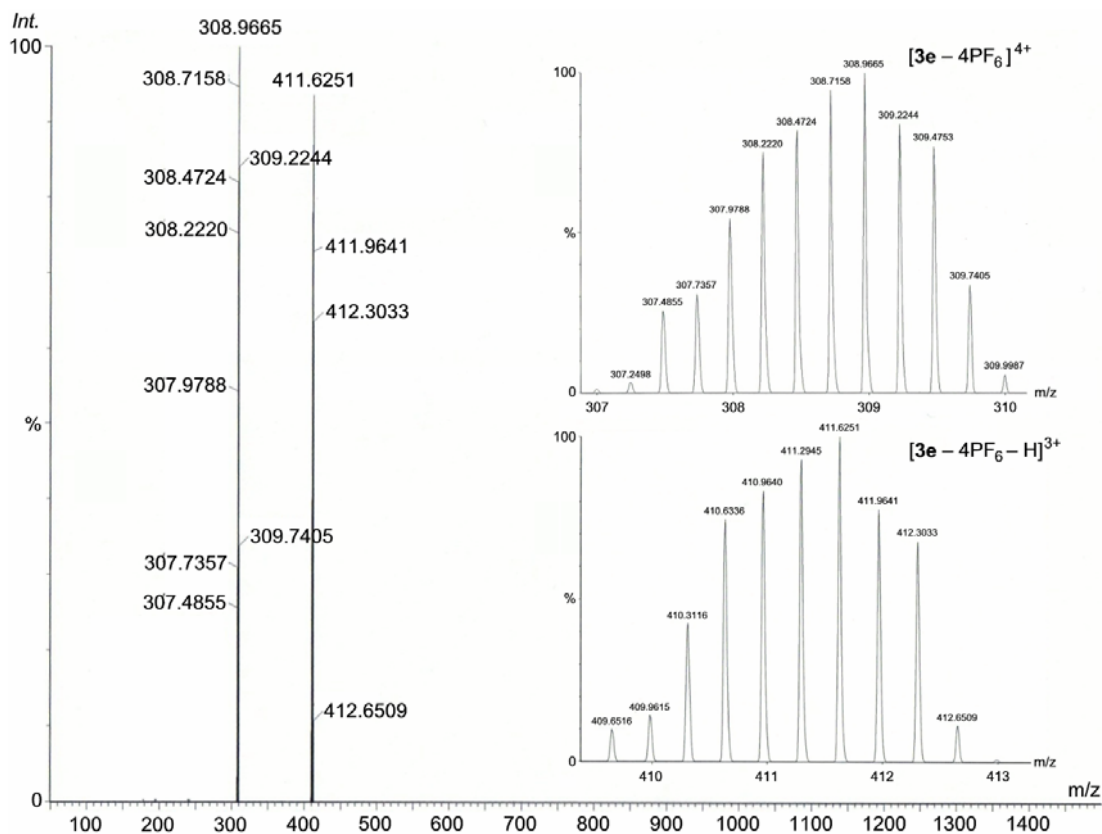


Abbildung 4.36. ESI-Spektrum von **3e** in CH_3CN .

Die IR-Spektren von **3c** – **3e** zeigen die typische breite Bande im Bereich der O–H- und N–H-Streckschwingungen bei ca. $\tilde{\nu} = 3450 \text{ cm}^{-1}$ und die Absorption der aromatischen C–H-Streckschwingung bei $\tilde{\nu} = 3076 - 3085 \text{ cm}^{-1}$. Die C–H-Schwingungen der *tert*-Butylgruppen in **3c** und **3d** verursachen Banden bei $\tilde{\nu} = 2968 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 2936 \text{ cm}^{-1}$. Die Carbonylschwingung der Carboxylatgruppe erzeugt in **3d** eine Absorption bei $\tilde{\nu} = 1711 \text{ cm}^{-1}$, die der Urethangruppe bei $\tilde{\nu} = 1689 \text{ cm}^{-1}$ (Amid I). Bei den zweikernigen Verbindungen **3c** und **3e** überlagern die entsprechenden Banden und erscheinen bei $\tilde{\nu} = 1689 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1687 \text{ cm}^{-1}$. Die N–H-Biegeschwingungen der Amidgruppen (Amid II) verursachen Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 1526 \text{ cm}^{-1}$ (**3c**), $\tilde{\nu} = 1525 \text{ cm}^{-1}$ (**3d**) und $\tilde{\nu} = 1526 \text{ cm}^{-1}$ (**3e**). Ferner wurden die Banden der C=C- und C=N-Streckschwingungen bei $\tilde{\nu} = 1612 \text{ cm}^{-1}$ (**3c**) und $\tilde{\nu} = 1563 \text{ cm}^{-1}$ (**3d** und **3e**) und die der C–O-Schwingung bei $\tilde{\nu} = 1245 \text{ cm}^{-1}$ (**3e**), 1249 cm^{-1} (**3d**) und 1255 cm^{-1} (**3d**) gefunden. In allen Spektren findet man im Fingerprintbereich die Absorp-

tion der P–F-Valenzschwingungen der Gegenionen bei $\tilde{\nu} = 838 \text{ cm}^{-1}$ (**3e**), 841 cm^{-1} (**3c**) und 843 cm^{-1} (**3d**).

Die elektrochemische Untersuchung des Boc-geschützten Komplexes **3d** zeigt die reversible $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ -Oxidation bei $E_{1/2} = 1.27 \text{ V}$ und zwei ligandzentrierte irreversible Reduktionen bei -1.39 V und -1.66 V . In den Cyclovoltammogrammen der zweikernigen Verbindungen sind zwei Ruthenium-zentrierte reversible Oxidationen zu erkennen. Die erste findet im Bereich der einkernigen Komplexe bei $E_{1/2} = 1.18 \text{ V}$ (**3c**) bzw. $E_{1/2} = 1.06 \text{ V}$ (**3e**) statt, die zweite bei $E_{1/2} = 1.28 \text{ V}$ (**3c**) bzw. $E_{1/2} = 1.29 \text{ V}$ (**3e**). Betrachtet man die Werte der Ferrocenyl-substituierten Amide, zeigt sich, dass die am *N*-Terminus substituierten Verbindungen bei niedrigerem Potential ($\sim 1.05 \text{ V}$) oxidiert werden, als die am *C*-Terminus ($\sim 1.30 \text{ V}$). Danach kann davon ausgegangen werden, dass die erste Oxidation an dem Rutheniumbaustein stattfindet, der die Carbonsäure- bzw. Estergruppe und die Amidbrücke am *N*-Terminus trägt. Dementsprechend stammt die zweite Oxidation von den am *C*-Terminus substituierten Bausteinen, also dem *tert*-Butyl-substituierten Komplex in **3c** bzw. dem, der in **3e** die freie Aminogruppe trägt. Im Cyclovoltammogramm von **3c** sind vier ligandzentrierte Reduktionen zu erkennen. Die ersten drei sind reversibel und befinden sich bei $E_{1/2} = -1.11 \text{ V}$, -1.24 V und -1.57 V , während die vierte bei -1.87 V irreversibel ist.

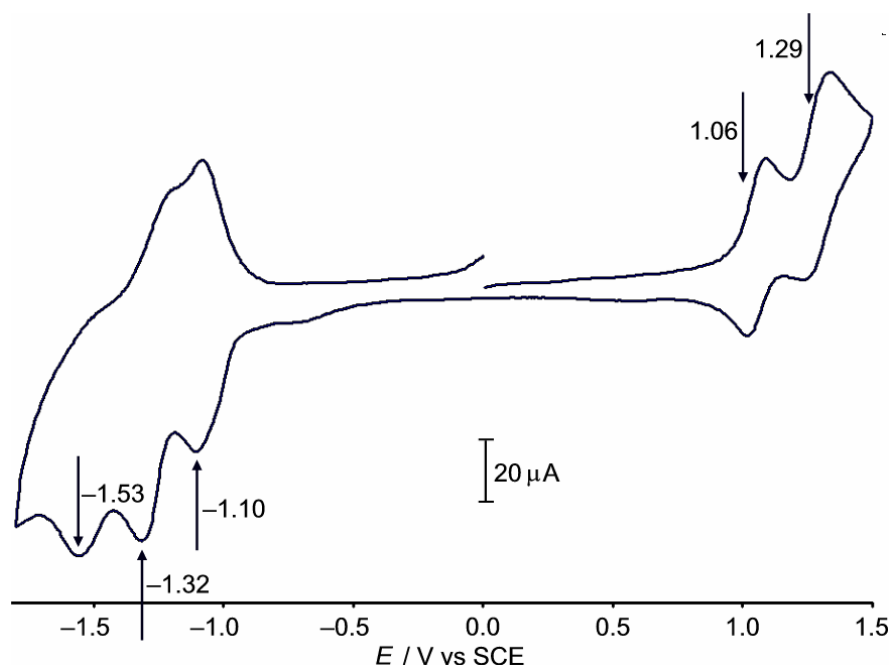
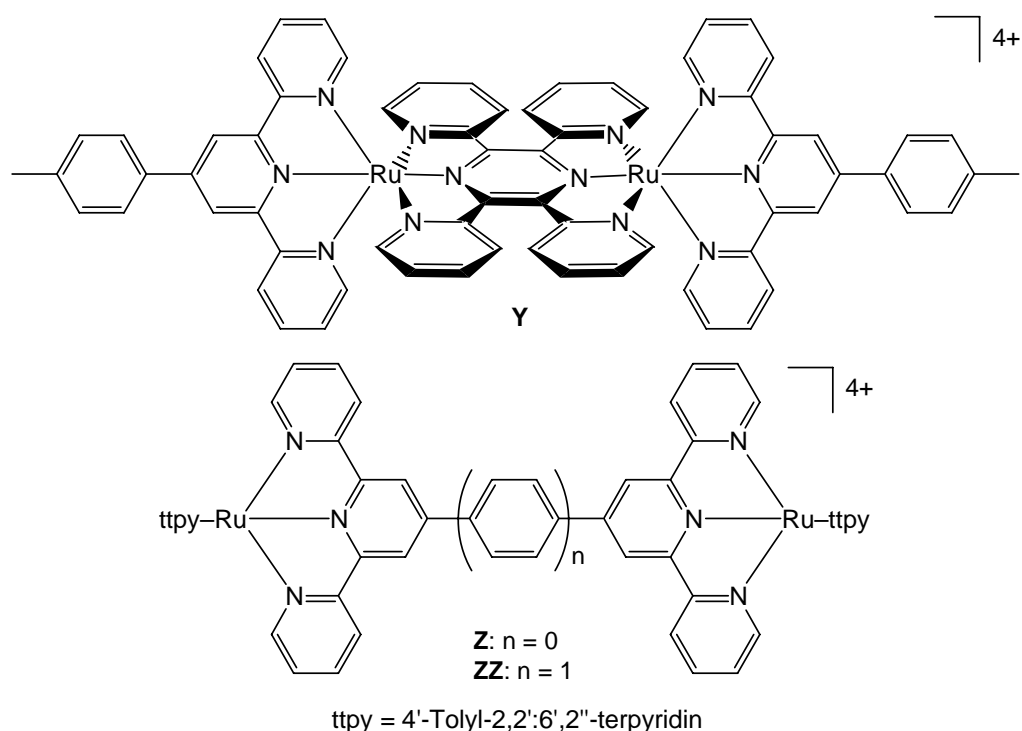


Abbildung 4.37. Cyclovoltammogramm von **3e** in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{N}(\text{Bu})_4\text{PF}_6$ vs. SCE.

Das „Dimer“ **3e** wird drei Mal irreversibel reduziert, nämlich bei -1.10 V , -1.32 V und -1.53 V . Dieses Cyclovoltammogramm ist exemplarisch in Abbildung 4.37 gezeigt, alle

Werte sind in Tabelle 4.18 aufgeführt. Diese Werte deuten auf eine starke Wechselwirkung zwischen den Ruthenium-Bausteinen, wie es erstmals am Creutz-Taube Ion^[103] beobachtet wurde und auch für zweikernige Bis(terpyridin)rutheniumkomplexe berichtet wurde. In diesen Intervallenzverbindungen genannten mehrkernigen Komplexen können die Oxidationszahlen der Bausteine aufgrund der elektronischen Wechselwirkung zwischen ihnen nicht zugeordnet werden. Deshalb wird die Oxidationszahl des Creutz-Taube Ions $[(\text{H}_3\text{N})_5\text{Ru}(\text{Pyr})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ (Pyr = Pyrazin) mit 2.5 angegeben. So zeigen die stark wechselwirkenden Rutheniumzentren in Komplex **Y** wie **3c** und **3e** zwei reversible Oxidationswellen (**Y**: $\Delta E_{1/2} = 300$ mV; **3c**: $\Delta E_{1/2} = 100$ mV; **3e**: $\Delta E_{1/2} = 230$ mV), während die weniger wechselwirkenden Rutheniumbausteine in **Z** und **ZZ** (Schema 4.23) bei gleichem Potential oxidiert werden und so nur eine Welle zeigen. Die elektronische Kopplung der Rutheniumeinheiten ist also ausgeprägter, je größer $\Delta E_{1/2}$ ist, da bei elektronisch gekoppelten Zentren die zweite Oxidation mehr Energie benötigt, während elektronisch isolierte Zentren gleichzeitig oxidiert werden (**Z** und **ZZ**).^[104]



Schema 4.23. Zweikernige Bis(terpyridin)ruthenium-Komplexe mit unterschiedlich ausgeprägter Wechselwirkung zwischen den Bausteinen.

3e besteht aus zwei nahezu identischen Bausteinen und hat mit $\Delta E_{1/2} = 230$ mV eine große Lücke zwischen den Oxidationswellen. Hier kann von einer starken Kopplung ausgegangen werden. Die Lücke bei **3c** ist mit $\Delta E_{1/2} = 100$ mV weniger ausgeprägt, auch sind die Bausteine

nicht identisch. So könnte der Potentialunterschied auch durch die verschiedenen Bausteine erklärt werden. Allerdings ist der Abstand und die Beschaffenheit der Brücke zwischen den Kernen in **3c** und **3e** identisch, so dass auch bei **3c** von einer ausgeprägten Wechselwirkung zwischen den Rutheniumfragmenten ausgegangen werden kann.

In den Absorptionsspektren findet man die charakteristische Bande des MLCT-Übergangs, wobei die Extinktionskoeffizienten der zweikernigen Komplexe wie erwartet etwa doppelt so groß sind, wie die der einkernigen (Abbildung 4.38). Auffällig ist die Rotverschiebung des Absorptionsmaximums des Dimers **3e**. Es befindet sich bei $\lambda = 522$ nm und damit etwa 25 nm weiter im energiearmen Bereich, als das des anderen zweikernigen Komplexes ($\lambda = 496$ nm) oder das der Ausgangsverbindung. Auch das Emissionsmaximum ($\lambda_{\text{exc}} = 522$ nm) von **3e** befindet sich mit $\lambda = 750$ nm bei größerer Wellenlänge, als das von **3c** ($\lambda_{\text{exc}} = 496$ nm), das bei $\lambda = 692$ nm liegt (Abbildung 4.38). Allerdings emittieren die einkernigen Aminkomplexe **1a** und **1b** bei vergleichbaren Wellenlängen. Ähnlich wie für **1a** gezeigt (siehe Kapitel 4.1.3), kann auch bei der MLCT-Absorption von **3e** ein LLCT-Charakter angenommen werden, da sich das Molekül auf der *N*-terminalen Seite nicht von **1a** unterscheidet. Durch die Beteiligung des Aminoterpyridin-Liganden am HOMO wird, wie bei **1a**, der $^1\text{MLCT}$ und der $^3\text{MLCT}$ zu niedrigerer Energie verschoben (siehe Kapitel 4.1.3).

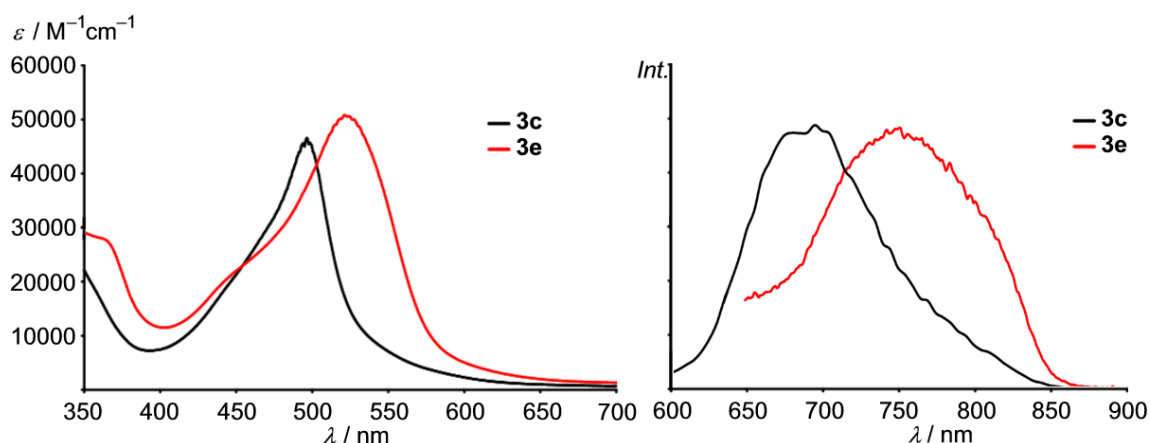


Abbildung 4.38. UV/Vis-Spektren (links) und Emissionsspektren (rechts) der zweikernigen Verbindungen **3c** und **3e**.

Eine weitere Erklärung für die Rotverschiebung der Absorption in **3e** könnte die Destabilisierung der π^* -Orbitale durch die Vergrößerung des π -Systems sein, wodurch die oben beschriebene elektronische Kopplung der Rutheniumbausteine möglich wird. So wird das Absorptionsmaximum in der Reihe **ZZ**, **Z**, **Y** mit zunehmender Wechselwirkung zu immer größerer

Wellenlänge verschoben. Dabei liegt das Absorptionsmaximum von **Y**, das die stärkste Kopplung dieser Reihe aufweist, vergleichbar mit **3e**, bei $\lambda_{\max} = 553 \text{ nm}$.^[104]

Das Emissionsmaximum von **3e** ist bei vergleichbarer Wellenlänge wie das von **1a** zu finden, d. h. die Emission stammt aus dem niedrigsten ³MLCT-Zustand. Dieses Verhalten stimmt mit *Kashas Rule* überein und zeigt gleichzeitig, dass die ³MLCT-Zustände der beiden Rutheniumbausteine im Gleichgewicht stehen.^[105] Das LUMO von **3e** ist aufgrund des stärkeren Akzeptors (auf der anderen Seite der Amidbrücke befindet sich ein elektronenziehender Komplex) abgesenkt, was die bathochrome Verschiebung der Absorption erklärt. Bei **3c** fehlt dieser LLCT-Charakter, deshalb liegt der ³MLCT-Zustand höher, bzw. das HOMO niedriger, so dass die Emission energiereicher ist. Die kürzerwellige Absorption ist durch ein höher liegendes LUMO erklärbar, da die starke Akzeptorgruppe durch eine Phenylengruppe vom Komplex getrennt ist. Dadurch schwächt sich ihr Einfluss stark ab. Dieser Effekt konnte bereits bei den Metalloaminosäuren mit Phenylengruppe beobachtet werden (siehe Kapitel 4.1.2).

Die Emission des Boc-geschützten Komplexes **3d** erreicht ihr Maximum bei $\lambda = 699 \text{ nm}$ mit einer Quantenausbeute von $\phi = 1.0 \times 10^{-4}$. Die der zweikernigen Komplexe liegen bei $\phi = 1.4 \times 10^{-3}$ (**3c**) und $\phi = 1.6 \times 10^{-3}$ (**3e**). Diese Werte entsprechen etwa denen der einkernigen Spezies **1a** und **1b**.

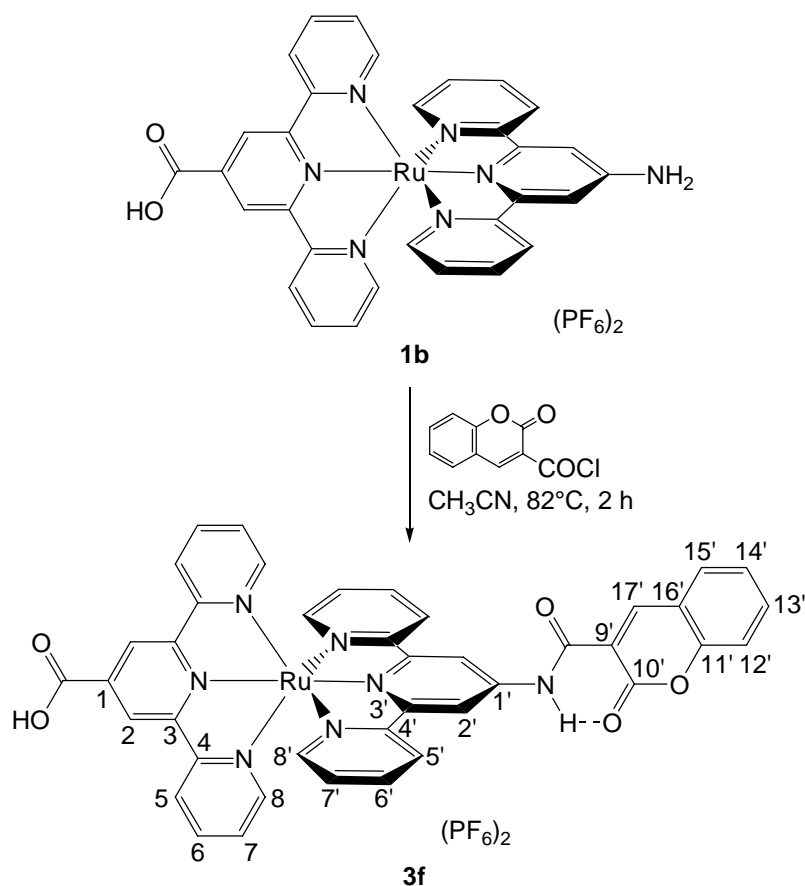
Tabelle 4.18. Photophysikalische und elektrochemische Daten von **3c** – **3d** in CH₃CN.

	3c	3e	3d
Absorption			
λ_{\max}/nm ($\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	496 (46550)	522 (50620)	489 (19990)
Emission			
λ_{\max}/nm ($\lambda_{\text{exc}}/\text{nm}$)	692 (496)	750 (522)	699 (489)
Quantenausbeute			
ϕ	1.4×10^{-3}	1.6×10^{-3}	1.0×10^{-4}
Lebensdauer ($\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$)			
τ/ns (Anteil/%)	21.6 (100)	22.4 (99)	20.9 (92)
CV			
$E_{1/2}/\text{V}$	1.18 (Ru ^{II} /Ru ^{III}), 1.28 (Ru ^{IV} /Ru ^{III}),	1.06 (Ru ^{II} /Ru ^{III}), 1.29 (Ru ^{IV} /Ru ^{III}),	1.27 (Ru ^{II} /Ru ^{III}),
CH ₃ CN/N(Bu) ₄ PF ₆ vs. SCE	-1.11, -1.24, -1.57, - 1.87 (irr.) (tpy/tpy ⁻)	-1.10, -1.32, -1.53 (alle irr.) (tpy/tpy ⁻)	-1.39, -1.66 (irr.) (tpy/tpy ⁻)

Die Lebensdauer der Lumineszenz der zweikernigen Komplexe ist mit 21.6 ns (**3c**) bzw. 22.4 ns (**3e**) etwas kürzer, als die der Ausgangsverbindungen **1a/1b** (33.7 ns/26.3 ns). Sie liegen allerdings, genau wie die von **3d**, im Bereich der bisher besprochenen Amidverbindungen. Dabei wurde für die Carbonsäuren **3d** und **3e**, wie bei den bisher beschriebenen Verbindungen, eine zweite Komponente τ_2 beobachtet, die möglicherweise wieder durch Protonentransfer im angeregten Zustand (ESIPT, S. 37) verursacht wird. Erwartungsgemäß findet sich diese zweite Komponente nicht in **3c**, da dieser Relaxationsweg durch die Estergruppe blockiert ist. Die photophysikalischen Informationen sind in Tabelle 4.18 zusammengefasst.

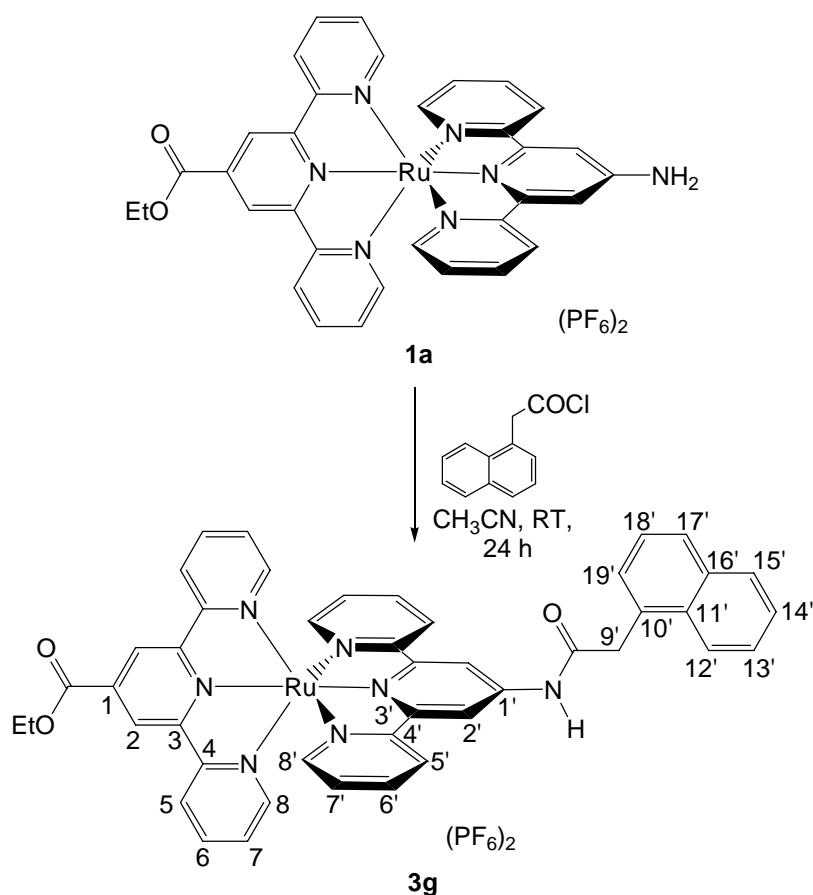
4.2.3 Bis(terpyridin)ruthenium-Komplexe mit Lichtantennen

Zur Erweiterung der Synthesestrategie wurde eine Möglichkeit gesucht, die Amidbindung ohne Phosphazenenbase zu bilden. Dazu wurden Carbonsäurechloride von Fluorophoren hergestellt, um sie mit der Metalloaminosäure **1b** bzw. ihrem Ester **1a** umzusetzen.^[106]



Schema 4.24. Synthese des Coumarin-substituierten Amids **3f** aus **1b**.

Zuerst wurde 3-Cumarincarbonsäurechlorid durch Erhitzen für 18 h auf 82°C mit **1b** gekuppelt. Nach dem Umkristallisieren aus einem Acetonitril/Wasser-Gemisch konnte das Cumarinamid **3f** mit 82% Ausbeute erhalten werden (Schema 4.24). 1-Naphthylessigsäurechlorid lässt sich bereits bei Raumtemperatur erfolgreich mit Ester **1a** umsetzen. Nach 24 h wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand aus einer Methylenchlorid/Diethylether-Mischung umkristallisiert. So konnte Amid **3g** in 83% Ausbeute isoliert werden (Schema 4.25).



Schema 4.25. Synthese des Naphthalin-substituierten Komplexes **3g**.

Charakterisierung

Von beiden Verbindungen konnten 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erhalten werden. Im Protonenspektrum erkennt man die erfolgreiche Kupplung am Erscheinen der Singulettts der Amidgruppen, die bei $\delta = 11.38$ (**3f**) und $\delta = 9.68$ (**3g**) zu finden sind. Während das Signal des Naphthalinderivats in etwa die erwartete chemische Verschiebung aufweist, ist das des Cumarinderivats stark tieffeldverschoben. Der mögliche Grund hierfür ist, dass zwischen dem

Allgemeiner Teil

Proton der Amidgruppe und dem Carbonylsauerstoffatom des Cumarinylfragments eine Wasserstoffbrücke gebildet werden kann, wie es in Schema 4.24 oben angedeutet ist.

Tabelle 4.19. NMR-Daten der Amide **3f** und **3g** (CD₃CN).

	3f (¹ H)	3f (¹³ C)	3g (¹ H)	3g (¹³ C)
1		138.6		137.1
2	9.26 (s, 2H)	124.0	9.17 (s, 2H)	123.6
3,3',4,4'		156.2, 157.1, 158.7 (2C)		155.8, 157.4, 158.5, 158.6
5	8.66 (d, ³ J _{HH} = 8.0 Hz, 2H)	125.7	8.64 (d, ³ J _{HH} = 8.0 Hz, 2H)	125.7
6	7.85 – 8.04 (m, 2H)	139.0	7.92 – 7.96 (m, 2H)	138.0
7	7.10 – 7.26 (m, 2H)	128.6	7.21 (ddd, ³ J _{HH} = 5.6 Hz, ⁴ J _{HH} = 1.2 Hz, 2H)	128.7
8	7.48 (d, ³ J _{HH} = 5.4 Hz, 2H)	153.3	7.45 (d, ³ J _{HH} = 5.2 Hz, 2H)	153.3
1'		146.7		147.9
2'	9.23 (s, 2H)	115.2	8.99 (s, 2H)	114.1
5'	8.51 (d, ³ J _{HH} = 8.0 Hz, 2H)	125.5	8.36 (d, ³ J _{HH} = 8.0 Hz, 2H)	125.4
6'	7.85 – 8.04 (m, 2H)	139.2	7.86 (ddd, ³ J _{HH} = 8.0 Hz, ⁴ J _{HH} = 1.2 Hz, 2H)	139.2
7'	7.10 – 7.26 (m, 2H)	128.4	7.09 (ddd, ³ J _{HH} = 5.6 Hz, ⁴ J _{HH} = 1.2 Hz, 2H)	128.4
8'	7.30 (d, ³ J _{HH} = 5.2 Hz, 2H)	153.7	7.26 (d, ³ J _{HH} = 5.6 Hz, 2H)	153.7
9'		163.0	4.47 (s, 2H)	42.4
10'		166.2		132.0
11'		162.4		133.2
12'	7.85 – 8.04 (m, 1H)	136.4	8.22 (d, ³ J _{HH} = 8.0 Hz, 1H)	125.0
13'	7.53 – 7.60 (m, 1H)	126.8	7.63 – 7.68 (m, 1H)	129.6
14'	7.53 – 7.60 (m, 1H)	126.8	7.63 – 7.68 (m, 1H)	127.5
15'	7.85 – 8.04 (m, 1H)	131.7	8.00 (d, ³ J _{HH} = 7.6 Hz, 1H)	129.7
16'		155.7		134.9
17'	7.20 (s, 1H)	151.3	7.92 – 7.96 (m, 1H)	129.1
18'	7.57 – 7.61 (m, 1H)	126.7	7.57 – 7.61 (m, 1H)	126.7
19'	7.57 – 7.61 (m, 1H)	127.0	7.57 – 7.61 (m, 1H)	127.0
NHCO	11.38 (s, 1H)	n.b.	9.68 (s, 1H)	172.2
C=O		n.b.		165.0
CH ₂			4.64 (q, ³ J _{HH} = 7.2 Hz, 2H)	63.8
CH ₃			1.57 (t, ³ J _{HH} = 7.2 Hz, 3H)	14.6

Die signifikante Tieffeldverschiebung des Signals des Amidprotons von 1.7 ppm in **3f** gegenüber **3g** ist ein starker Hinweis für ihre Bildung. Des Weiteren zeigt die Tieffeldverschiebung

der Resonanzen der zur Amidgruppe *ortho*-ständigen Protonen (H^2) die gelungene Kupplung an, sie erscheinen bei $\delta = 9.23$ (**3f**) und $\delta = 8.99$ (**3g**). Die übrigen Signale der Terpyridinliganden befinden sich im erwarteten Bereich. Auch die Wasserstoffatome der organischen Chromophore treten in etwa bei den Verschiebungen der Ausgangsverbindungen in Resonanz. Die ^{13}C -NMR-Spektren zeigen alle erwarteten Signale, bis auf die der Carbonylkohlenstoffatome von **3f**, die nicht beobachtet werden konnten. Die beobachteten Resonanzen befinden sich ebenfalls im erwarteten Bereich. Alle Daten der NMR-Spektren sind in Tabelle 4.19 zusammengefasst.

Die Zusammensetzung der Verbindungen **3f** und **3g** konnte massenspektrometrisch belegt werden, zudem zeigen Elementaranalysen ihre Reinheit.

Die Infrarotspektren im Festkörper von **3f** und **3g** zeigen je eine breite Bande im Bereich der O-H- und N-H-Streckschwingungen (**3f**: $\tilde{\nu} = 3479\text{ cm}^{-1}$, **3g**: $\tilde{\nu} = 3453\text{ cm}^{-1}$), die für eine weitere Interpretation nicht geeignet ist. Diese Bande wurde auch in den Spektren der Ausgangsverbindungen **1a/1b** beobachtet (siehe Kapitel 4.1.1). Des Weiteren wurden die Absorptionen der aromatischen C-H-Streckschwingungen bei $\tilde{\nu} = 3056\text{ cm}^{-1}$ (**3f**), bzw. $\nu = 3077\text{ cm}^{-1}$ (**3g**) gefunden. Die Banden der C=O-Streckschwingungen konnten bei $\tilde{\nu} = 1717\text{ cm}^{-1}$ (**3f**) bzw. $\tilde{\nu} = 1721\text{ cm}^{-1}$ (**3g**) beobachtet werden, während sich die der Amidgruppe bei $\tilde{\nu} = 1674\text{ cm}^{-1}$ (**3f**) und $\tilde{\nu} = 1690\text{ cm}^{-1}$ (**3g**) (Amid I) und $\tilde{\nu} = 1526\text{ cm}^{-1}$ (**3f**) und $\tilde{\nu} = 1525\text{ cm}^{-1}$ (**3g**) (Amid II) befinden. Ferner wurden die Banden der C=C- und C=N-Streckschwingung ($\tilde{\nu} = 1575\text{ cm}^{-1}$, bzw. $\tilde{\nu} = 1564\text{ cm}^{-1}$), die der C–O-Streckschwingung ($\tilde{\nu} = 1234\text{ cm}^{-1}$, bzw. $\tilde{\nu} = 1255\text{ cm}^{-1}$) und die der P–F-Schwingung ($\tilde{\nu} = 842\text{ cm}^{-1}$) zugeordnet.

Die Absorptionsspektren zeigen im sichtbaren Bereich die charakteristische Bande des Bis(terpyridin)ruthenium-Fragments mit Maxima bei $\lambda = 496\text{ nm}$ (**3f**) und $\lambda = 494\text{ nm}$ (**3g**). Ihre Extinktionskoeffizienten sind mit $18950\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und $23530\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ im erwarteten Bereich. Zusätzlich zu den bekannten Absorptionen der Terpyridinliganden im UV-Bereich^[107] wurden die Banden des Cumarins bei $\lambda = 339\text{ nm}$ ($35740\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, Abbildung 4.39) und des Naphthalinfragments bei $\lambda = 227\text{ nm}$ ($10370\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) beobachtet.

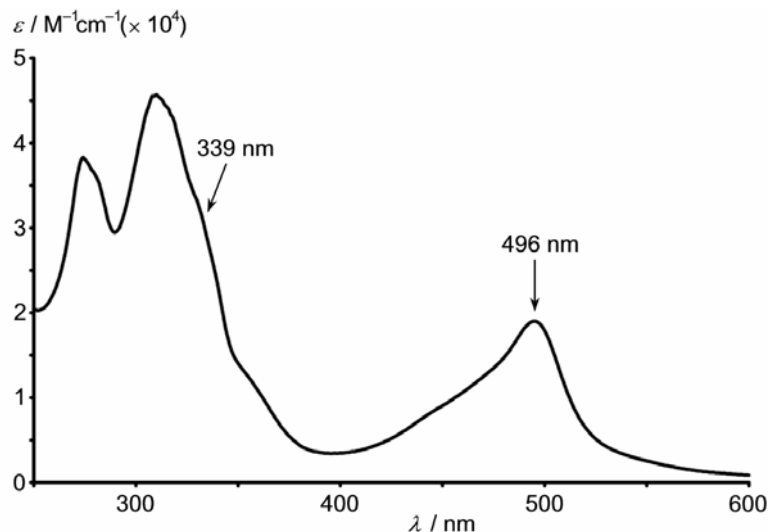


Abbildung 4.39. UV/Vis-Spektrum des Cumarinyl-Konjugats **3f** in CH_3CN .

Beide Verbindungen lumineszieren bei Raumtemperatur bei Anregung des MLCT mit Maxima bei $\lambda = 699 \text{ nm}$ (**3f**) und $\lambda = 683 \text{ nm}$ (**3g**) und Quantenausbeuten von 6.9×10^{-4} bzw. 1.2×10^{-3} . Bei Anregung der $\pi-\pi^*$ -Übergänge der organischen Chromophore wurde Emission mit den gleichen Maxima und nahezu identischer Intensität beobachtet. Abbildung 4.40 zeigt die Emissionsspektren des Konjugats **3f** mit Cumarin bei verschiedenen Anregungswellenlängen. Bei $\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$ absorbiert ausschließlich der Bis(terpyridin)ruthenium-Komplex, während bei $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$ nahezu ausschließlich der Cumarinyl-Baustein angeregt wird. Trotzdem ist die Emission bei beiden Anregungswellenlängen praktisch gleich intensiv. Dagegen fällt die Intensität bei Anregung einer äquimolaren Lösung von **3a** ($\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$), das eine Methylgruppe statt des organischen Chromophors trägt, deutlich ab.

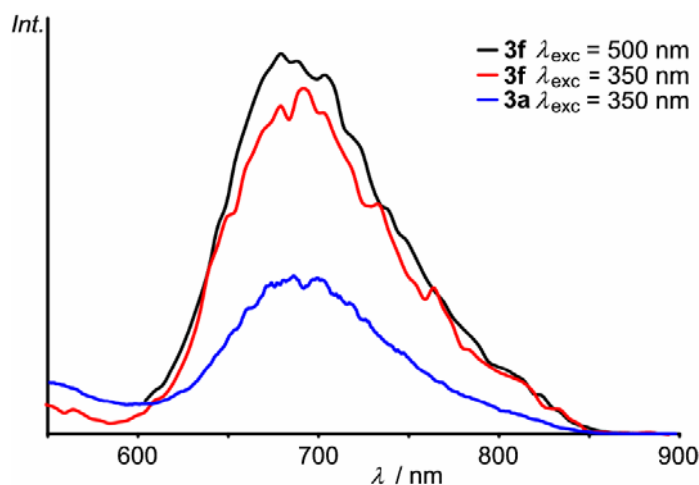


Abbildung 4.40. Emissionsspektren der Cumarinyl-Konjugats **3f** bei verschiedener Anregungswellenlänge und **3a** als Vergleichssubstanz ohne organisches Chromophor in CH_3CN bei Raumtemperatur.

Die hohe Intensität der Emission bei $\lambda = 699$ nm von **3f** bei Anregung des organischen Chromophors wird einem Energietransfer vom Cumarinyl-Fragment zum Rutheniumzentrum zugeschrieben, wie weiter unten erklärt wird (siehe Kapitel 4.3.1). Diese Eigenschaften stimmen mit Beobachtungen von Castellano überein, der $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen-NHCOR})]^{2+}$ - und $[\text{Ru}(\text{phen-NHCOR})_3]^{2+}$ -Komplexe (phen = Phenanthrolin, R = Cumarin als Donor) untersuchte (siehe Kapitel 3.2.2). Dabei wurde bei Anregung zwischen 300 nm und 550 nm ebenfalls nur die Lumineszenz des Ruthenium-Komplexes bei $\lambda = 606$ nm, bzw. $\lambda = 600$ nm beobachtet, während die Fluoreszenz des Cumarinylfragments vollständig gelöscht ist.^[44]

Das Cumarinderivat **3f** zeigt einen biexponentiellen Abfall der Lumineszenz (es trägt eine freie Carbonsäuregruppe), wenn der MLCT angeregt wird ($\lambda_{\text{exc}} = 500$ nm, $\tau_1 = 19.3$ ns, $\tau_2 = 2.1$ ns) und einen triexponentiellen Abfall, wenn in die Absorptionsbande des Cumarins eingestrahlt wird ($\lambda_{\text{exc}} = 370$ nm, $\tau_1 = 19.6$ ns, $\tau_2 = 2.9$ ns, $\tau_3 = 0.4$ ns). Bei Anregung des organischen Chromophors enthält die Emissionsabnahme also drei Komponenten, nämlich die beiden des Ru-Komplexes ($\tau_1 = 19.3$ ns und $\tau_2 = 2.1$ ns) und eine weitere, die der Lebensdauer der Fluoreszenz des organischer Chromophors entspricht ($\tau_3 = 0.38$ ns). Sie wurde deshalb der Emission des Cumarins zugeschrieben. Die Lebensdauer des Naphthalinderivats enthält bei Anregung des MLCT erwartungsgemäß nur eine Komponente, da es sich um einen Ester handelt. Sie liegt mit $\tau = 18.7$ ns im erwarteten Bereich. Leider konnte die Lebensdauer dieser Verbindung bei Anregung des Naphthalins nicht bestimmt werden, da das verwendete Gerät nicht über Anregungsdioden mit so kurzer Wellenlänge verfügt. Alle Daten sind in Tabelle 4.20 zusammengefasst.

Allgemeiner Teil

Tabelle 4.20. Photophysikalische und elektrochemische Daten der Amide **3f** und **3g** in CH₃CN.

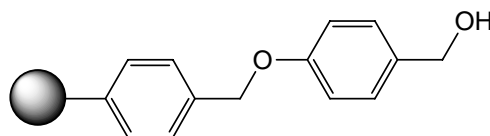
	3f	3g
Absorption	496 (18950) (Ru),	494 (23530)
λ_{\max}/nm ($\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	339 (35740) (Cumarin)	227 (10370) (Naphthalin)
Emission		
λ_{\max}/nm ($\lambda_{\text{exc}}/\text{nm}$)	699 (496)	683 (494)
Quantenausbeute		
ϕ	6.9×10^{-4}	1.2×10^{-3}
Lebensdauer	19.3 (97), 2.1 (3) ($\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$)	18.7 (100)
τ/ns (Anteil/%)	19.6 (81), 2.9 (8), 0.38 (11) ($\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$)	($\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$)
CV	1.29 (Ru ^{II} /Ru ^{III}),	1.28 (Ru ^{II} /Ru ^{III}),
$E_{1/2}/\text{V}$	-0.90, -1.05, -1.27 (alle irr.)	-0.96 (irr.), -1.22 (irr.), -1.74
CH ₃ CN/N(Bu) ₄ PF ₆ vs. SCE	(Cum/Cum ⁻ , tpy/tpy ⁻)	(tpy/tpy ⁻ , Naph/Naph ⁻)

Die Darstellung der Bis(terpyridin)ruthenium-Komplexe **3f** und **3g** zeigt, dass die Synthesestrategie über Säurechloride sogar bei Raumtemperatur erfolgreich ist. Diese Methode kann in deutlich weniger alkalischem Milieu durchgeführt werden, als die Aktivierung durch Phosphazenenbase und kann damit vielfältig eingesetzt werden, z. B. bei Festphasensynthesen.

4.3 Festphasensynthesen

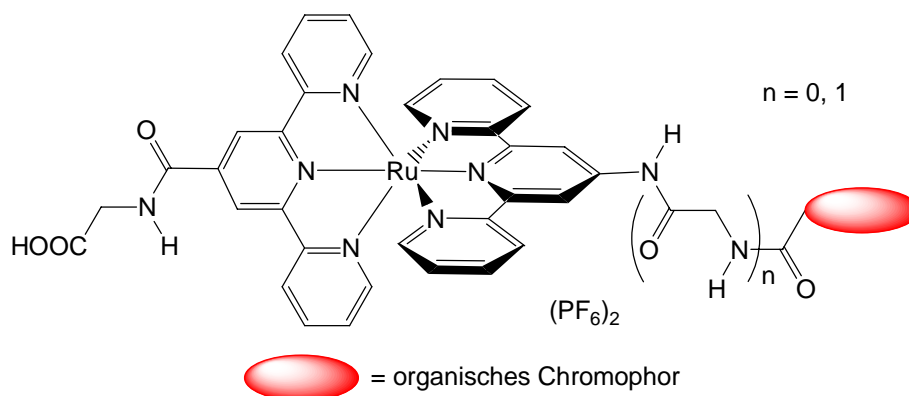
Nachdem die Synthese der Amide mit organischen Chromophoren in Lösung erfolgreich war und es Hinweise auf einen Energietransfer von ihnen auf das Rutheniumzentrum gab, sollte eine Bibliothek von Verbindungen verschiedener organischer Fluorophore mit der Metalloaminosäure **1b** dargestellt und auf ihre photophysikalischen Eigenschaften untersucht werden. Deshalb wurde nach einem Syntheseweg gesucht, der Nebenprodukte ausschließt, da photoaktive Nebenprodukte diese Untersuchungen empfindlich stören können. Um besondere Reinheit der Produkte zu gewährleisten und aufgrund der Beschränkung des Lösungsmittels auf Acetonitril oder polarere Substanzen bei Reaktionen mit diesem Komplex, sollten die Verbindungen an einer Festphase synthetisiert werden. Sie lässt das Arbeiten mit einem Überschuss der nicht immobilisierten Reaktanden zu, wodurch ein vollständiger Umsatz erreicht wird. Des Weiteren ist die Aufarbeitung nach jedem Reaktionsschritt auf Waschen und Filtrieren beschränkt, was sie einfach und effektiv macht und so die Reinheit der Produkte gewährleistet. Schließlich muss der immobilisierte Reaktand nicht im verwendeten Lösungsmittel löslich sein, so dass schwer lösliche Substanzen, die an eine Festphase gebunden sind, in praktisch jedem Lösungsmittel umgesetzt werden können.

Als Festphase wurde ein TentaGel S-Harz mit Wanglinker (Schema 4.26) gewählt, da beim Standard-Wangharz (Polystyrol) keine vollständige Beladung mit der sterisch anspruchsvollen Metalloaminosäure **1b** erreicht wurde. Zusätzlich zur niedrigeren Beladung des TentaGel S-Harzes gewährleistet ein Glycinbaustein als Abstandhalter die vollständige Beladung. Die höhere Flexibilität der Polyethylenglykolketten (PEG) und die besseren Quelleigenschaften bieten zusätzliche Vorteile bei der Verwendung von so sperrigen Bausteinen, wie es Bis(terpyridin)ruthenium-Komplexe sind.^[108,109]



Schema 4.26. Struktur des Wang Linkers.^[110]

Zunächst wurde Fmoc-geschütztes Glycin (Fmoc = 9-Fluorenyl-methoxycarbonyl) immobilisiert, indem ein Überschuss Fmoc–Gly–Cl in Methylchlorid zum gewaschenen und gequollenen TentaGel S-Harz gegeben und zwei Stunden in einem Überkopfschüttler geschüttelt wurde.^[49] Anschließend wurde drei Mal mit Methylchlorid gewaschen und der gesamte Schritt noch einmal wiederholt. Dadurch konnte eine vollständige Beladung des Harzes gewährleistet werden, weshalb ein End-Capping, d.h. das Acylieren von Aminogruppen, die nicht reagiert hatten, nicht nötig war. Dann wurde 20 Minuten mit einer Piperidin/Methylchlorid-Mischung (1:5) geschüttelt, um die Fmoc-Schutzgruppe abzuspalten. An dieser Stelle wurde die Beladung des Harzes UV-spektroskopisch anhand der Bande des bei der Abspaltung entstehenden 9-(1-Piperidinylmethyl)fluorens (bei $\lambda = 290$ nm) bestimmt.^[49] Nach erneutem mehrmaligen Waschen und Filtrieren wurde die mit PyBOP (PyBOP = Benzotriazol-1-yloxytripyrrolidinophosphoniumhexafluorophosphat) und Pyridin aktivierte Metalloaminosäure **1b** in Acetonitril durch 12 Stunden Schütteln an das Harz gekuppelt.

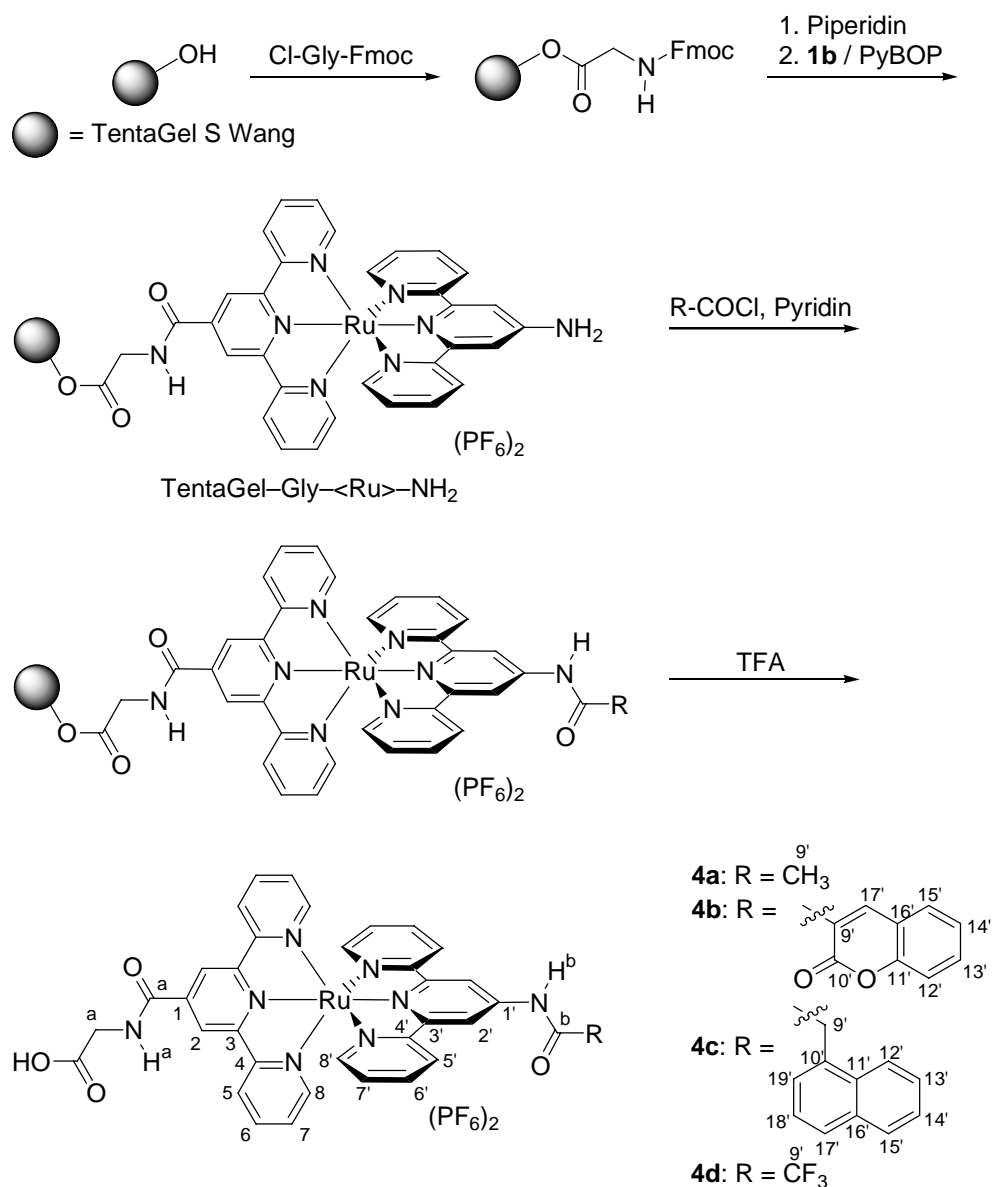


Schema 4.27. Die zwei Gruppen von Verbindungen mit Ru-Komplexbaustein und organischen Chromophoren: das organische Chromophor direkt am Ru-Komplex ($n = 0$) oder getrennt durch ein Glycinmolekül ($n = 1$).

Dabei musste die Aminofunktion des Komplexes nicht geschützt werden, da sie aufgrund ihrer Elektronenarmut unter diesen Bedingungen nicht reagiert. Dies ist allerdings auch der Grund, dass die Aminogruppe durch die starke Phosphazenenbase aktiviert oder mit starken Elektrophilen wie Carbonsäurechloriden zu Amiden gekuppelt werden muss.^[111] Da bei Versuchen mit Phosphazenenbase die teilweise Spaltung der PEG-Ketten beobachtet wurde, zeigte sich die Verwendung von Carbonsäurechloriden als vorteilhafter, um die verschiedenen organischen Bausteine an die Metalloaminosäure zu koppeln. An dieser Stelle teilt sich die Synthese in zwei Gruppen: die erste Gruppe trägt das organische Chromophor direkt am Ru-Komplexbaustein, die zweite Gruppe enthält ein Glycinmolekül als Abstandhalter zwischen beiden (Schema 4.27).

4.3.1 Amide mit dem organischen Chromophor direkt am Ruthenium-Komplex

Um Acyl-, Cumarinyl-, Naphthyl- und Trifluoracylbausteine an TentaGel–Gly–<Ru>–NH₂ zu koppeln, wurden die entsprechenden Säurechloride dargestellt und in Lösung zusammen mit der Festphase und Pyridin, um freigesetztes HCl abzufangen, für zwölf Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt. Anschließend wurde mehrmals mit Methylenchlorid gewaschen und filtriert und das Produkt schließlich durch Trifluoressigsäure vom Harz freigesetzt.



Schema 4.28. Synthese der Amide **4a** – **4d**, mit direkt an den Komplex gebundenen organischen Rest.

Die trifluoressigsäure Lösung wurde im Vakuum eingengt, der Rückstand in wenig Acetonitril aufgenommen und das Produkt durch Zugabe einer wässrigen NH₄PF₆-Lösung ausge-

fällt und abfiltriert. Nach dem Trocknen wurden die Amide **4a** – **4d** in 73 – 80% Ausbeute elementaranalysenrein isoliert (Schema 4.28).

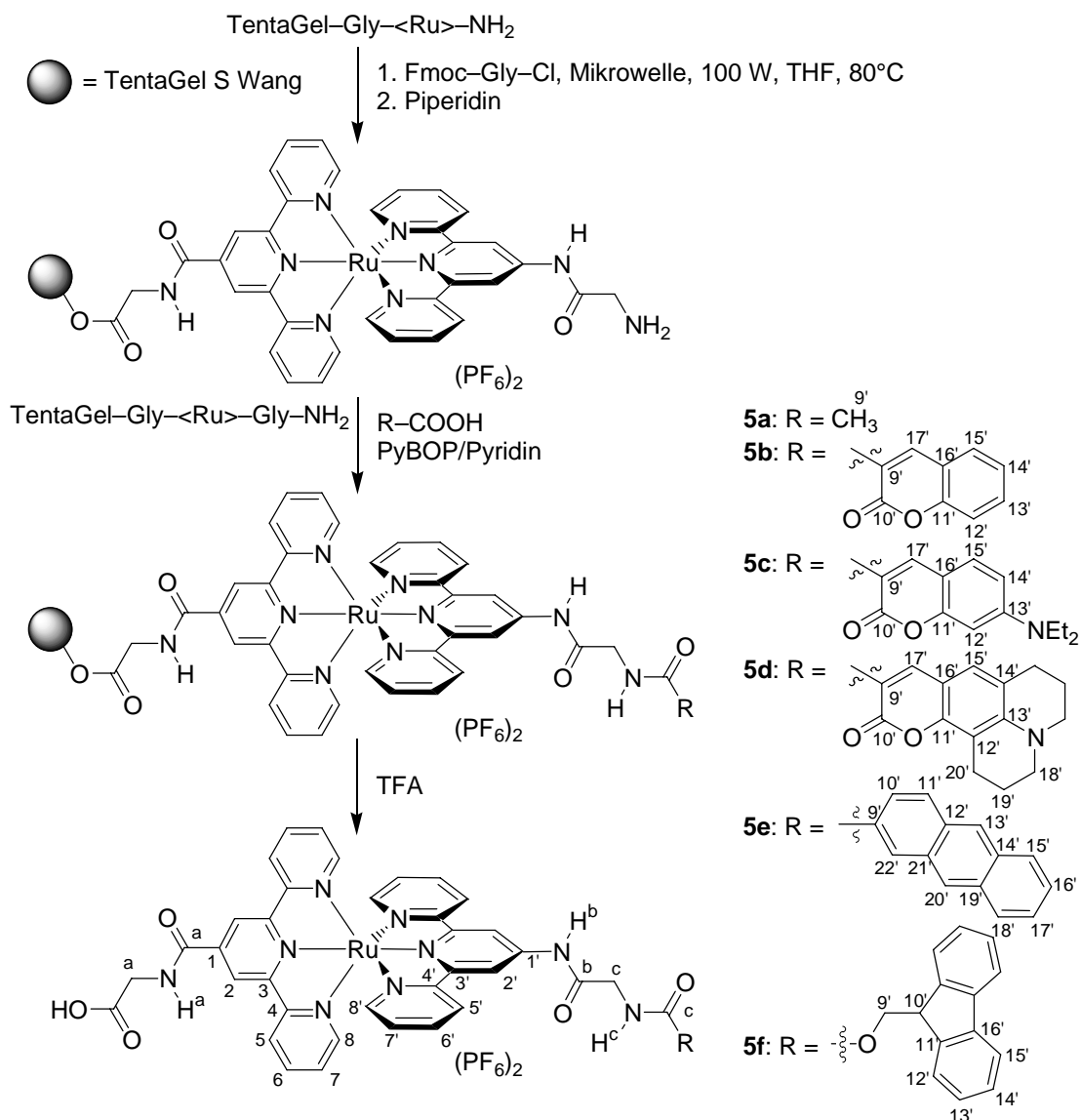
Alle Versuche, 3-Carbonsäure-9-diethylaminocumarin oder Cumarin 343 zu kuppeln, scheiterten. Zwar belegten Massenspektren (FAB) die Bildung der Carbonsäurechloride, allerdings sind ihre ¹H-NMR-Spektren uneinheitlich, so dass keine vollständige Umsetzung angenommen werden kann. Der Grund hierfür könnte die Protonierung der Aminogruppen der Cumarinderivate sein, die bei den sauren Reaktionsbedingungen in SOCl₂ angenommen werden muss. Sie deaktiviert die Carbonsäuregruppe, so dass die Umsetzung zum Chlorid erschwert wird und deshalb nicht vollständig abläuft. Da eine mildere Kupplungsmethode mit der schwachen Nukleophilie der Aminogruppe von **1b** nicht kompatibel ist, wurden andere Wege gesucht, um diese Fluorophore an den Komplex zu binden.

4.3.2 Amide mit Glycin als Abstandhalter zwischen organischem Chromophor und Ruthenium-Komplex

Um eine Variation der Entfernung zwischen den organischen Chromophoren und dem Ruthenium-Komplex zu erhalten, wurde eine zweite Verbindungsreihe dargestellt, die ein Glycinmolekül als Abstandhalter zwischen der Metalloaminosäure **1b** und dem organischen Rest enthält. Dies ermöglicht den Vergleich der photophysikalischen Eigenschaften gleicher organischer Chromophore mit unterschiedlichem Abstand zum Komplex. Außerdem konnten säureempfindlichere organische Bausteine verwendet werden, die nicht als Carbonsäurechloride gekuppelt werden konnten. Da die Aminogruppe des Glycins deutlich elektronenreicher ist, als die der Metalloaminosäure **1b**, konnten zur Kupplung Standardreagenzien verwendet werden.

Die Kupplung von Fmoc–Gly–Cl an den immobilisierten Komplex **1b** erwies sich als schwieriger, als die in Kapitel 4.3.1 gezeigten. Bei Raumtemperatur wurde kein Umsatz beobachtet, also wurde das Reaktionsgemisch aus TentaGel–Gly–<Ru>–NH₂, Pyridin und Fmoc–Gly–Cl in THF für zwei Stunden in der Mikrowelle auf 80°C erhitzt.^[112] Dabei fand die gewünschte Umsetzung statt, jedoch nicht immer vollständig. Erst nach der Überprüfung aller an der Reaktion beteiligten Substanzen, wurde festgestellt, dass kleinste Spuren von Wasser die Reaktion empfindlich stören. So musste stets frisch absolutiertes THF verwendet werden, um die vollständige Umsetzung zu erreichen.

Nach dem Kuppeln des Glycinbausteins wurde die Schutzgruppe von TentaGel-Gly-⟨Ru⟩-Gly-Fmoc mit Piperidin/Methylenchlorid abgespalten, um TentaGel-Gly-⟨Ru⟩-Gly-NH₂ zu erhalten. Diese Aminogruppe ist deutlich reaktiver, als die des Komplexes, allerdings auch empfindlicher, so dass mildere Kupplungsbedingungen gewählt wurden. So wurde zur Kupplung der Acyl-, Cumarinyl-, Cumarin-NEt₂-yl- und Cumarin 343-yl-Bausteine die PyBOP/Pyridin-Strategie verwendet (Schema 4.29).^[49]



Schema 4.29. Synthese der Acyl-, Cumarinyl-, Cumarin-NEt₂-yl-, Cumarin 343-yl- und Fmoc-Glycinamide **5a** – **5f**.

Aufgrund der geringen Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln, vor Allem im basischen Milieu, wurde für die Kupplung des Anthracenylbausteins die DCC/HOBt-Strategie angewendet. In allen Fällen wurde eine Lösung der aktivierten Carbonsäure zum TentaGel-Gly-⟨Ru⟩-Gly-NH₂ gegeben und für zwölf Stunden bei raumtemperatur geschüttelt. Anschließend

wurden die Produkte mit TFA von der Festphase getrennt und mit wässriger NH_4PF_6 -Lösung ausgefällt. So konnten die Amide **5a** – **5e** in Ausbeuten von 33 – 73% isoliert werden. Vor dem Abspalten der Schutzgruppe wurde HO-Gly-<Ru>-Gly-Fmoc durch TFA vom Harz getrennt und mit wässriger NH_4PF_6 -Lösung gefällt. So konnte **5f** mit 80% Ausbeute erhalten werden. (Schema 4.29).

Charakterisierung

Von allen Verbindungen (**4a** – **4d** und **5a** – **5f**) konnten ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erhalten werden, die sich wie erwartet, sehr ähnlich sind. Als Beispiel zeigt Abbildung 4.41 das ^1H -NMR-Spektrum des Cumarin- NEt_2 -Derivats **5c**.

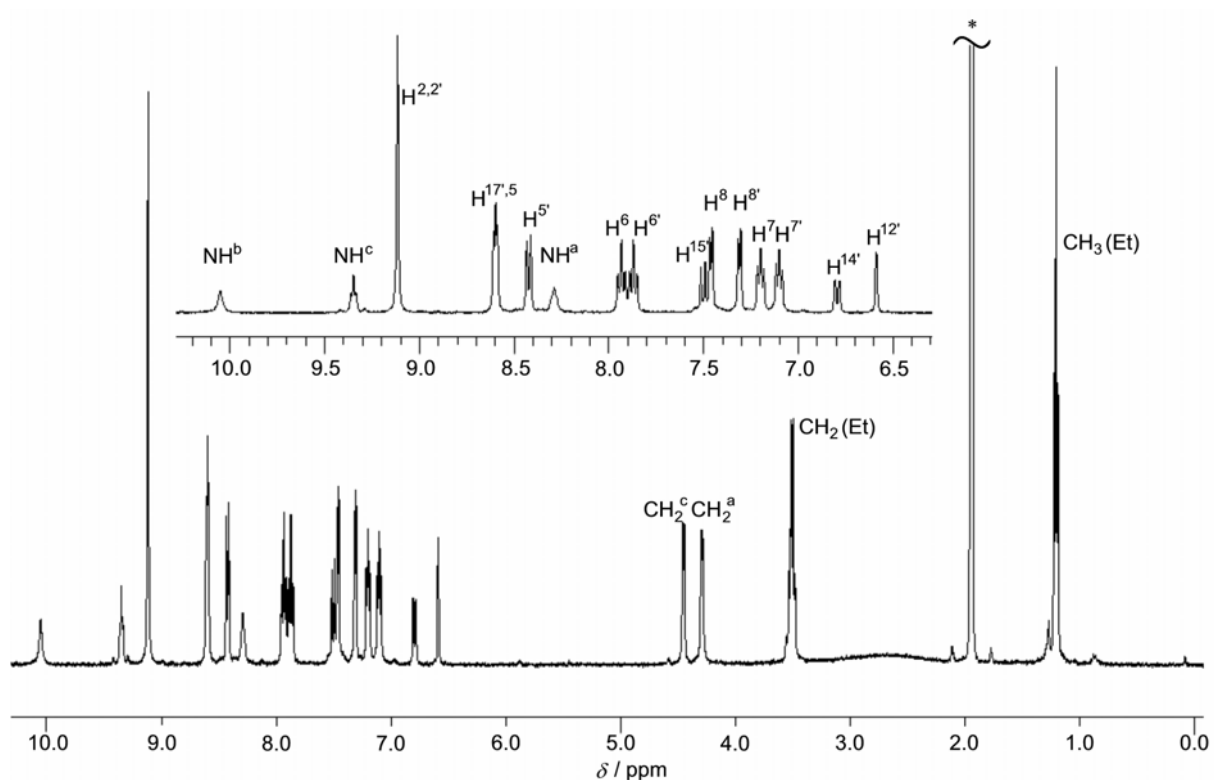


Abbildung 4.41. ^1H -NMR-Spektrum des Cumarin- NEt_2 -Derivats **5c** in d_3 -Acetonitril (*).

In allen Spektren belegen die Signale der Amidprotonen die erfolgreichen Kupplungsschritte. Dabei ist das Singulett der Amidbrücke am *N*-Terminus des Komplexes (NH^b) am weitesten tieffeldverschoben ($\delta = 10.05$), während das Triplett der Brücke am *C*-Terminus (NH^a) bei $\delta = 8.29$ erscheint. Die Protonen der Amidgruppe am Cumarinylrest (NH^c) treten ebenfalls als Triplett bei $\delta = 9.35$ in Resonanz. Diese starke Tieffeldverschiebung gegenüber NH^a kann, wie bei **3d** beschrieben (Kapitel 4.2.3), auf eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem

Amidproton und dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe des Cumarins erklärt werden. Alle Verbindungen, die ein Cumarinylrest enthalten (**4b**, **5b**, **5c** und **5d**), zeigen diese starke Verschiebung. Dagegen wird die Tieffeldverschiebung des Amidsignals am *N*-Terminus des Komplexes von der Elektronenarmut durch die Nachbarschaft zum zweifach positiv geladenen Komplexkation verursacht. Wie schon bei den anderen *N*-terminalen Amiden beobachtet, ist auch hier die Resonanz des zur Amidgruppe *ortho*-ständigen Wasserstoffatoms (H^2) gegenüber der Ausgangsverbindung um ca. 1 ppm zu tieferem Feld verschoben. Das gilt für alle Verbindungen dieser Serie. Die übrigen Terpyridinwasserstoffatome und die Protonen des Cumarinylrestes treten bei erwarteter Verschiebung in Resonanz. Bei $\delta = 4.29$ (CH_2^a) und $\delta = 4.45$ (CH_2^c) wurden die Dubletts der Glycin-Methylengruppen gefunden und mit Hilfe des HSQC-Spektrums zugeordnet, das Abbildung 4.42 zeigt. Auf diese Weise konnten die Signale aller Verbindungen mit zwei Glycinbausteinen bestimmt werden. Alle 1H -NMR-Daten sind in Tabelle 6.1 und Tabelle 6.2 zusammengefasst.

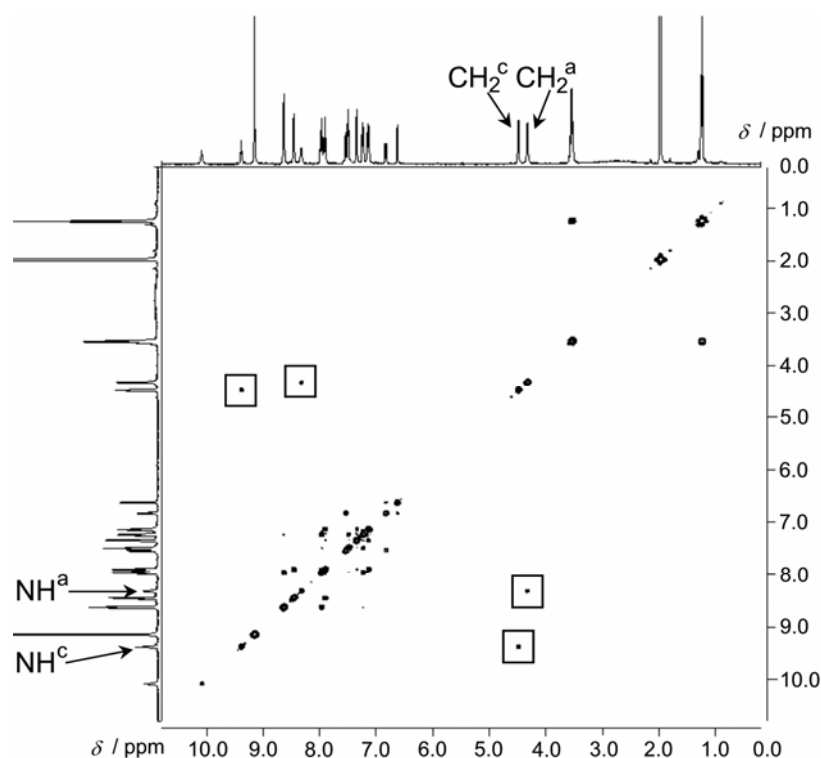


Abbildung 4.42. HSQC-Spektrum von **5c**.

Die ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **4a** – **4d** und **5a** – **5f** zeigen alle erwarteten Signale, auch die der quartären Kohlenstoffatome und der Carbonylgruppen. Die Daten sind in Tabelle 6.3 und Tabelle 6.4 zusammengefasst.

Zusätzlich zu den NMR-Spektren belegen ESI- und HR-ESI-Massenspektren die Zusammensetzung der Verbindungen **4a** – **4d** und **5a** – **5f** und Elementaranalysen bestätigen ihre Reinheit.

In den IR-Spektren in CsI wurden die Banden bei $\tilde{\nu} = 3445 \text{ cm}^{-1}$ den N–H- und O–H-Streckschwingungen zugeordnet, wie in den bereits besprochenen Spektren können auch sie aufgrund ihrer Breite nicht weiter interpretiert werden. Die Absorptionen der entsprechenden C–H-Schwingungen erscheinen um $\tilde{\nu} = 3075 \text{ cm}^{-1}$ (CH_{aryl}) und $\tilde{\nu} = 2930 \text{ cm}^{-1}$ (CH_{alkyl}). Bei niedrigerer Energie ($\tilde{\nu} = 1702 - 1733 \text{ cm}^{-1}$) finden sich die Signale der Carbonyl-Streckschwingungen. Banden der C=C- und C=N-Bindungen wurden bei $\tilde{\nu} = 1571 - 1614 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet, während die der Amidgruppen bei $\tilde{\nu} = 1615 - 1693 \text{ cm}^{-1}$ (Amid I) und $\tilde{\nu} = 1521 - 1538 \text{ cm}^{-1}$ (Amid II) zu finden sind. Schließlich sind die Banden der C–O-Schwingung bei $\tilde{\nu} = 1219 - 1230 \text{ cm}^{-1}$ und die der P–F-Bindungen der Anionen um $\tilde{\nu} = 843 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen.

Die elektrochemischen Untersuchungen wurden in entgastem Acetonitril gegen Kalomel durchgeführt, als Leitsalz kam $n\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ zum Einsatz, da das BAr^{F} -Anion hochgeladene Kationen besser in Lösung stabilisiert, als das Hexafluorophosphat-Ion. Das fördert die Reversibilität der Redoxvorgänge, da hochgeladene oxidierte oder reduzierte Spezies leicht auf der Elektrode adsorbieren, was zu einem irreversiblen Verlauf der Welle führt.^[113] Alle Cyclovoltammogramme zeigen eine reversible Oxidation bei etwa 1.30 V, die dem $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ -Redoxpaar zugeordnet wurde. Sie ist praktisch unabhängig vom organischen Substituenten. Bei den Messungen der Verbindungen mit Amin-substituiertem Cumarin (**5c** und **5d**) wurde ein zweites reversibles Signal bei $E_{1/2} = 1.12 \text{ V}$ bzw. $E_{1/2} = 0.90 \text{ V}$ beobachtet, das von der Oxidation des Alkylamins am Cumarinchromophor verursacht wird. Die Terpyridinliganden werden zwischen -0.8 V und -1.2 V irreversibel reduziert. Die Cyclovoltammogramme von **4b**, **4c**, **5b**, **5c**, **5e** und **5f** zeigen zusätzlich Signale für die Reduktion der Chromophore bei niedrigerem Potential, während das von **5d** nur einen breiten Reduktionspeak bei -1.29 V enthält. In Abbildung 4.43 ist beispielhaft das Cyclovoltammogramm des Cumarin- NEt_2 -Derivats **5c** abgebildet.

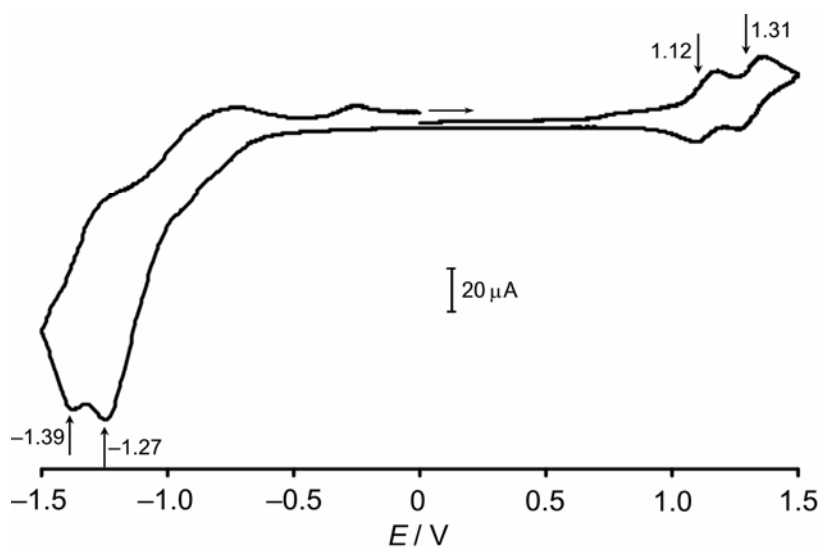


Abbildung 4.43. Cyclovoltammogramm des Cumarin-NEt₂-Derivats **5c** (CH₃CN vs. SCE).

Die elektrochemischen Daten aller Verbindungen dieser Serie sind in Tabelle 4.21 zusammengefasst.

Tabelle 4.21. Elektrochemische Daten der Verbindungen **4a** – **4d** und **5a** – **5f** (CH₃CN vs. SCE).

	$E_{1/2}$ / V (Ru ^{II} /Ru ^{III})	$E_{1/2}$ / V (tpy/tpy ⁻)	$E_{1/2}$ / V (Chromophor)
4a	1.284	-0.847 -0.946 (irr.)	
4b	1.320	-0.762 -1.193 (irr.)	-1.494 (irr.)
4c	1.299	-0.832 -0.974 (irr.)	-1.187 (irr.)
4d	1.252	-0.446 -1.362 (irr.)	
5a	1.295	-0.942 -1.151 (irr.)	
5b	1.296	-0.947 -1.237 (irr.)	-1.301 (irr.)
5c	1.308	-0.827 -0.968 (irr.)	1.119 -1.268 (irr.)
5d	1.318	-1.293 (irr.)	0.902 -1.364 (irr.)
5e	1.305	-1.045 -1.157 (irr.)	
5f	1.270	-0.843 (irr.)	-1.089 (irr.)

Die Absorptionsspektren (Abbildung 4.44 und Abbildung 4.45) zeigen die charakteristische MLCT-Bande des Bis(terpyridin)ruthenium-Komplexes bei $\lambda_{\max} = 488 - 492$ nm. Auch diese Eigenschaft des Komplexbausteins ist praktisch unabhängig vom angeknüpften organischen Chromophor. Die Terpyridinliganden absorbieren bei $\lambda_{\max} = 308 - 310$ nm und $\lambda_{\max} = 275$ nm ($\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge), während die Cumarin- und Naphthalin-substituierten **4b** und **4c** zusätzliche Banden im UV-Bereich des Spektrums bei $\lambda_{\max} = 332$ und 224 nm verursachen.^[114,115] Analog zu **4b** absorbiert das ebenfalls Cumarin enthaltende **5b** bei $\lambda_{\max} = 328$ nm, die Banden der substituierten Cumarinderivate in **5c** und **5d** wurden bei $\lambda_{\max} = 422$ nm^[116] bzw. $\lambda_{\max} = 441$ nm^[117] beobachtet. Die Absorptionen der Anthracenylgruppe in **5e** sind bei $\lambda_{\max} = 390$ nm und $\lambda_{\max} = 258$ nm zu finden.^[118] Diese Werte zeigen, dass die Spektren nahezu eine Superposition der Spektren der einzelnen Komponenten darstellen, was zeigt, dass die Chromophore zumindest im Grundzustand elektronisch voneinander isoliert sind.

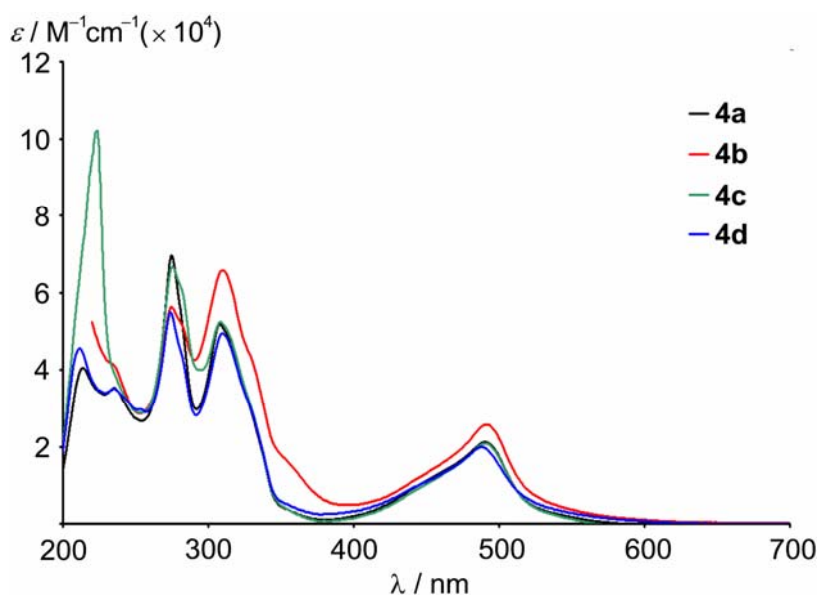


Abbildung 4.44. UV/Vis-Spektren der Verbindungen **4a**, **4b**, **4c** und **4d** in CH_3CN .

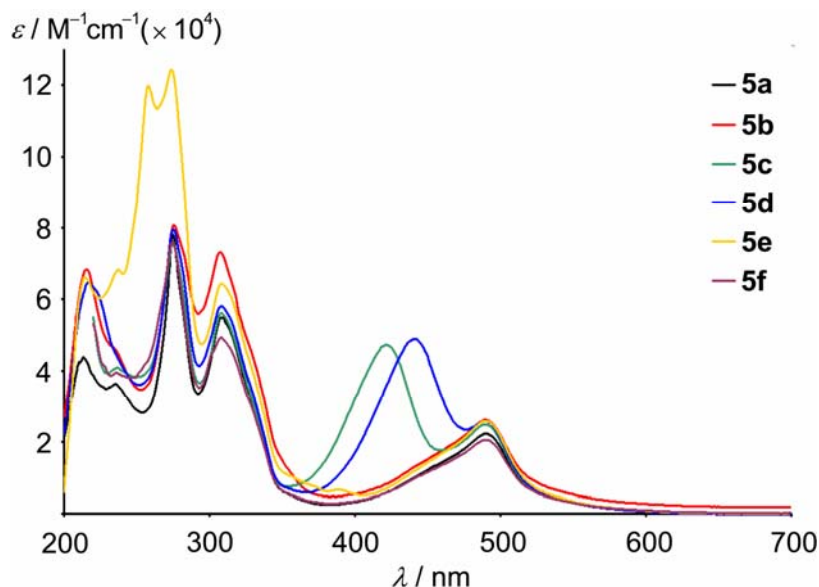


Abbildung 4.45. UV/Vis-Spektren der Verbindungen **5a**, **5b**, **5c**, **5d**, **5e** und **5f** in CH_3CN .

Alle Verbindungen dieser Serie lumineszieren bei Raumtemperatur, wenn sie bei der Wellenlänge der MLCT-Bande angeregt werden. Die Quantenausbeuten betragen dabei zwischen 5×10^{-4} und 1×10^{-3} , vergleichbar mit den bisher beschriebenen Komplexen oder $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{tpy}-\text{COOEt})]^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}} = 667$, $\phi = 2.7 \times 10^{-4}$).^[18] Das Absorptionsspektrum des Chromophor-freien Acetamids **4a** in Abbildung 4.44 zeigt, dass die Absorption im Bereich von etwa 330 – 450 nm sehr niedrig ist. Nur die Ausläufer der Banden der Terpyridine bewirken ein wenig Absorption. Wird in diesem Bereich angeregt (340 nm), luminesziert **4a** deutlich schwächer, als bei Anregung der MLCT-Bande (493 nm). Das gleiche Experiment mit dem Cumarin-substituierten **4b** führt zu Lumineszenz nahezu gleicher Intensität (Abbildung 4.46). Diese Beobachtung deutet stark auf einen Energietransfer vom organischen Fluorophor zur Rutheniumeinheit hin.

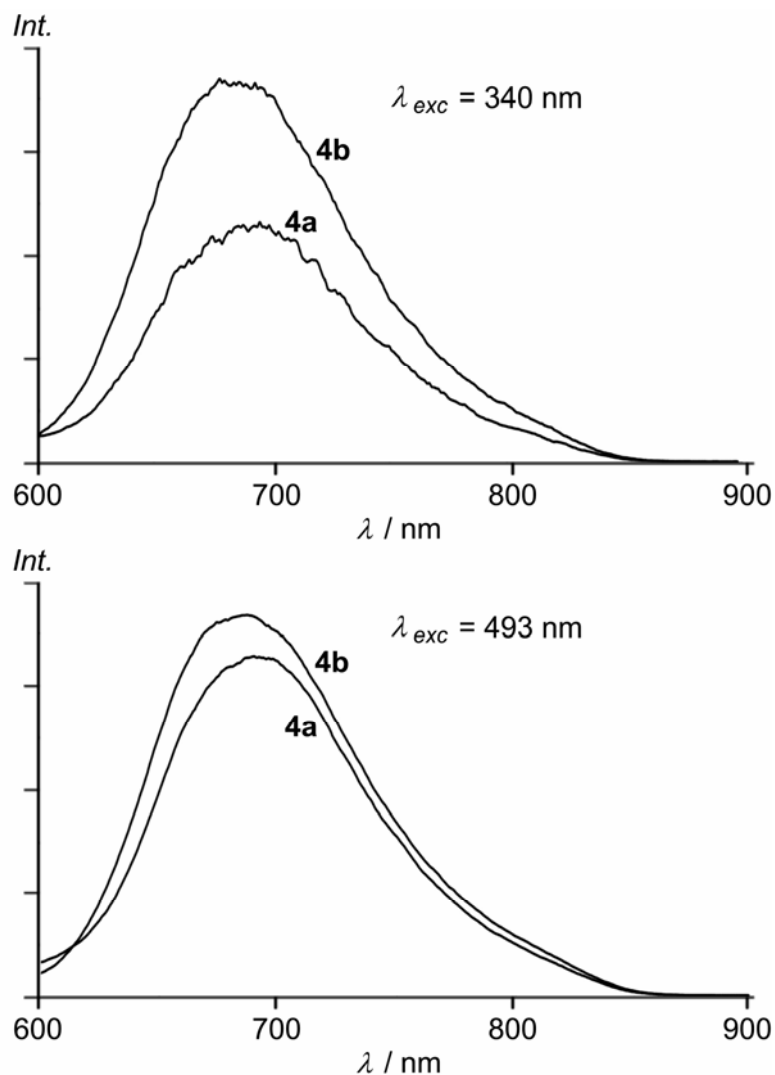


Abbildung 4.46. Emissionsspektren des Fluorophor-freien **4a** und dem Cumarin tragenden **4b** bei verschiedenen Anregungswellenlängen in CH_3CN bei Raumtemperatur.

Die Verbindungen mit einem Glycinmolekül zwischen dem Komplex und dem organischen Fluorophor (**5b** – **5e**) zeigen analoges Verhalten. Die Anregungsspektren dieser Verbindungen (Abbildung 4.47), zeigen, dass die Absorptionslücke, die das Spektrum des Fluorophor-freien Acetamids **5a** zeigt, im Bereich zwischen 330 – 450 nm von den organischen Chromophoren geschlossen wird.

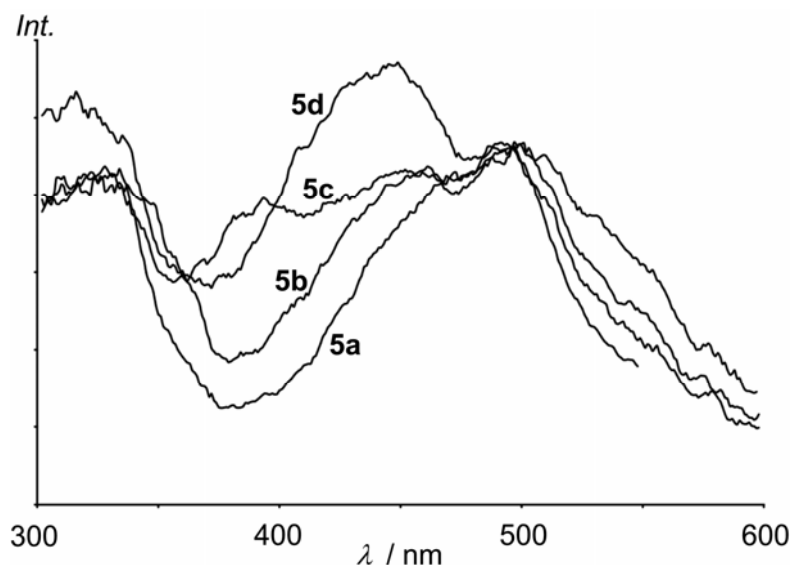


Abbildung 4.47. Anregungsspektren der Verbindungen **5a – 5d** ($\lambda_{\text{obs}} = 667 \text{ nm}$) in Acetonitril.

Entsprechend dem vermuteten Energietransfer ist die Emission der organischen Chromophore nahezu vollständig gelöscht (Tabelle 4.22). So ist die Fluoreszenz der organischen Bausteine in **4b**, **4c**, **5b**, **5c** and **5d** bis auf weniger als 7% gelöscht, im Vergleich zu der der freien Chromophore. Das Anthracen tragende Derivat **3d** fluoresziert noch mit etwa 21% der Intensität der freien Anthracen-2-carbonsäure.

Tabelle 4.22. Photophysikalische Daten der Verbindungen **4a – 4d** und **5a – 5f** in Acetonitril.

	Absorption MLCT: $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) / \text{nm}$ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Absorption ($\pi \rightarrow \pi^*$): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) / \text{nm}$ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Emission $\lambda_{\text{max}} (^3\text{MLCT}) /$ $\text{nm} (\lambda_{\text{exc}} / \text{nm})$	Emission $\lambda_{\text{max}} (\text{Chrom.}) /$ $\text{nm} (\lambda_{\text{exc}} / \text{nm})$	Quantenausbeute $\phi (^3\text{MLCT})$ ($\lambda_{\text{exc}} / \text{nm}$)	Fluoreszenz- löschung /% relative Int
4a	490 (21150)		671 (490)		9.28×10^{-4} (455)	
4b	492 (25750)	332 (40290)	668 (492)	405 (332)	9.19×10^{-4} (455)	93.6
4c	490 (20810)	224 (102080)	664 (490)	377 (224)	6.42×10^{-4} (463)	99.1
4d	488 (19868)		666 (488)		6.30×10^{-4} (471)	
5a	490 (22290)		670 (490)		6.14×10^{-4} (468)	
5b	490 (26180)	328 (46290)	667 (490)	401 (328)	5.41×10^{-4} (435)	99.6
5c	490 (24950)	422 (47350)	665 (490)	462 (422)	4.99×10^{-4} (459)	98.1
5d	490 (25820)	441 (49090)	665 (490)	478; 518 (441)	8.52×10^{-4} (468)	99.7
5e	491 (25830)	390 (6750);	666 (491)	413 (390)	1.05×10^{-3} (435)	78.4
5f	490 (20590)	n.b.	667 (490)		6.99×10^{-4} (463)	

Dieser Wert deutet auf einen weniger effizienten Energietransfer zwischen dem Anthracen- und dem Ruthenium-Baustein hin, der möglicherweise durch eine unvorteilhafte Orientierung von Donor (Anthracen)- und Akzeptorchromophor (Ruthenium-Komplex) verursacht wird (siehe DFT-Rechnungen). Um die These des intramolekularen Energietransfers zu erhärten, wurde der Bis(terpyridin)ruthenium-Komplex **1a** mit Cumarin-3-carbonsäure titriert. Dabei wurden Emissionsspektren mit Anregungswellenlängen von $\lambda_{\text{exc}} = 422 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$ aufgenommen. Die Mischungen zeigen praktisch keine Ruthenium-zentrierte Emission bei Anregung mit 422 nm, während die Fluoreszenz des Cumarins vollständig erhalten bleibt. Dagegen bleibt die Phosphoreszenz des Komplexes des Cumarin-substituierten **5c** nahezu gleich intensiv, und die Fluoreszenz des Cumarins ist nahezu vollständig gelöscht, wenn bei 422 nm angeregt wird (Abbildung 4.48).

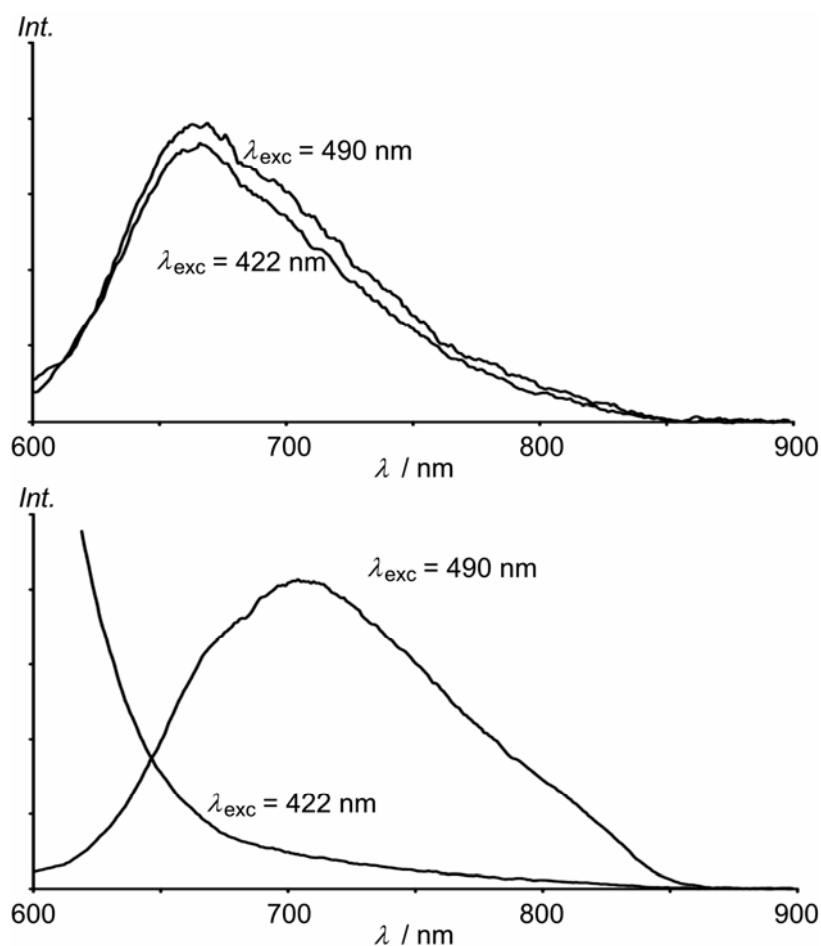


Abbildung 4.48. Emissionsspektren von **5c** (oben) und einer äquimolaren Mischung aus **1a** und Cumarin-3-carbonsäure (unten) bei verschiedenen Anregungswellenlängen in CH_3CN bei Raumtemperatur.

Energietransfer ist in allen Verbindungen dieser Serie thermodynamisch möglich. So ist ein Übergang vom angeregten Singulettzustand der Lichtantenne zum $^1\text{MLCT}$ des Komplexes

möglich, gefolgt von einem Intersystem Crossing zum emittierenden $^3\text{MLCT}$. Ebenso könnte ein Triplett \rightarrow Triplett-Übergang von der Lichtantenne zum $^3\text{MLCT}$ des Komplexes stattfinden, wobei das Intersystem Crossing in den Triplettzustand des organischen Chromophors durch die Nähe zum schweren Rutheniumatom möglich würde. Dieser Weg ist allerdings weniger wahrscheinlich, da in den Verbindungen mit Glycineinheit zwischen den Chromophoren der Singulett \rightarrow Triplett-Übergang in der organischen Einheit aufgrund des größeren Abstands zum Rutheniumkern weniger ausgeprägt sein sollte, als bei der Serie mit direkt an den Komplex gebundenen Fluorophoren. Die nahezu vollständige Auslöschung der Fluoreszenz der organischen Fluorophore in **5b**, **5c** und **5d** spricht deshalb gegen einen solchen Singulett \rightarrow Triplett-Übergang in den organischen Chromophoren.^[114,44]

In den Anregungsspektren fällt eine Verbreiterung der MLCT-Bande auf, vergleicht man die Verbindungen mit und ohne Glycin-Abstandhalter. Abbildung 4.49 zeigt dieses Phänomen am Beispiel der Cumarin-substituierten Derivate **4b** und **5b**. In den entsprechenden Absorptionsspektren wurde eine solche Verbreiterung nicht beobachtet. Der Grund dafür könnten verschiedene Vorzugskonformationen sein, die das Molekül in Lösung einnehmen kann und die den Energietransfer beeinflussen. Grundsätzlich hängt der Energietransfer vom Abstand und der räumlichen Orientierung von Donor und Akzeptor ab. Dabei gibt es zwei mögliche Mechanismen: der Förster-Mechanismus beruht auf Dipol–Dipol-Übergängen, die von der relativen Ausrichtung der beteiligten Dipole bestimmt wird (siehe Kapitel 3.2.2).

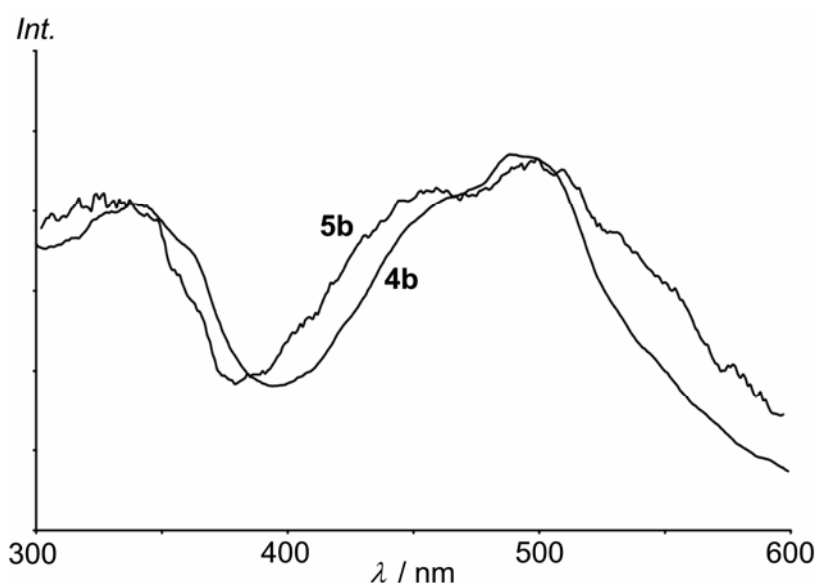


Abbildung 4.49. Anregungsspektren der Glycin-substituierten Derivate **4b** und **5b** ($\lambda_{\text{obs}} = 660 \text{ nm}$).

Der Dexter-Mechanismus verläuft über die Bindungen und ist deshalb von den Orbitalen der verbückenden Einheit und deren Ausrichtung und Überlappung abhängig.^[108] Triplett \rightarrow

Triplet-Energietransfer kann ebenfalls durch die Veränderung des Diederwinkels der beteiligten Komponenten beeinflusst werden.^[119]

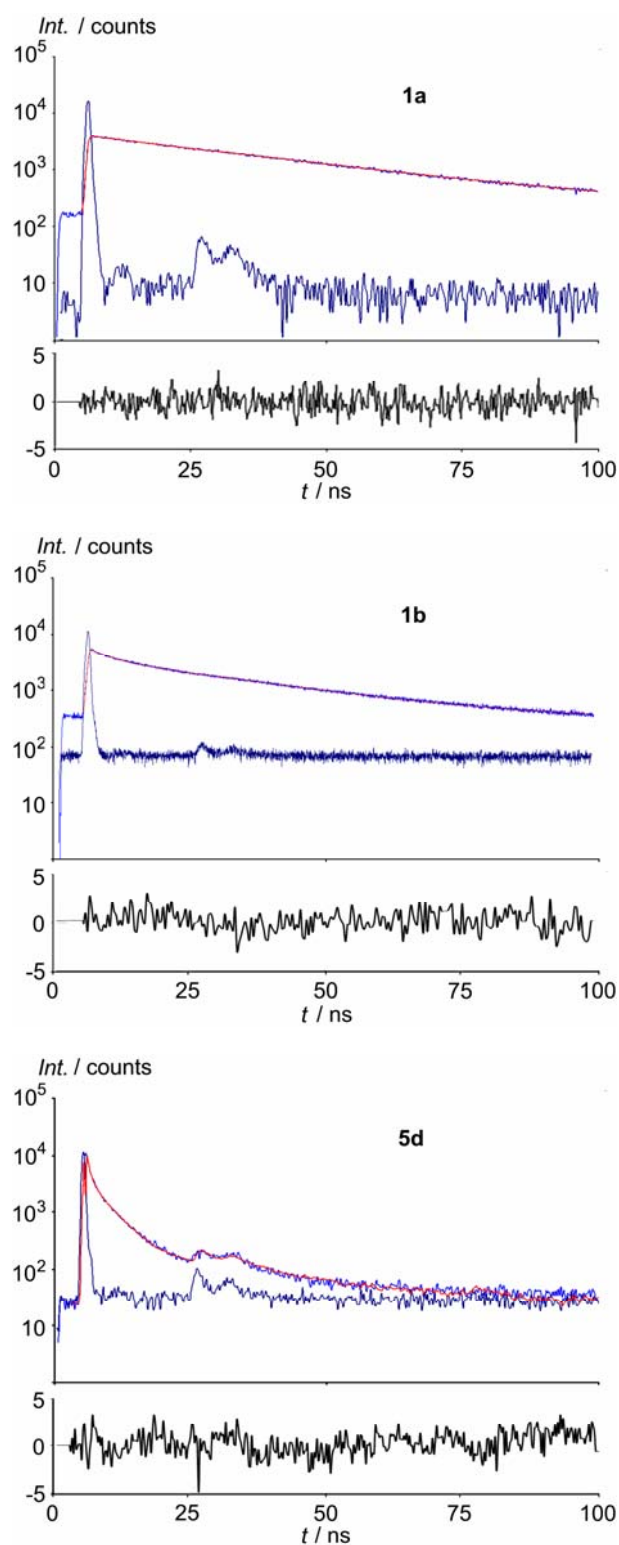


Abbildung 4.50. Emissionsabfall ($\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$) des Esterkomplexes **1a** (oben), der Carbonsäure **1b** (Mitte) und des Cumarin 343-Derivats **5d** (unten). blau: exp. Abfall; rot: gefitteter Abfall, dunkelblau: IRF; schwarz: residuals.

Der zeitaufgelöste Emissionsabfall zeigt bei Anregung mit 500 nm den bereits zuvor bei Carbonsäuren beobachteten biexponentiellen Abfall, dessen kurze Komponente möglicherweise durch die Aggregation der Carbonsäuregruppen und ESIPT verursacht wird (siehe Kapitel 4.1.1). Zusätzlich erhält man eine dritte sehr kurze Komponente, wenn das organische Chromophor direkt angeregt wird. Sie liegt im Bereich von ~ 1 ns und wird dem nicht gelöschten Anteil der Fluoreszenz der organischen Fluorophore zugeschrieben. Werden die Cumarin-substituierten Verbindungen **4b** und **5b** oder das Anthracenylderivat **5e** mit 370 nm angeregt, zeigen sie diese dritte Komponente.

Tabelle 4.23. Emissionslebensdauern der Verbindungen **4a** – **4d** und **5a** – **5f** in Acetonitril.

	$\tau (\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}) / \text{ns}$ (Anteil / %)	$\tau (\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}) / \text{ns}$ (Anteil / %)	$\tau (\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}) / \text{ns}$ (Anteil / %)
4a	18.0 (8.4)		
	3.9 (91.6)		
4b	17.4 (7.1)		19.2 (0.9)
	2.7 (92.9)		3.4 (16.1)
			0.5 (83.0)
4c	19.2 (8.3)		
	3.8 (91.7)		
4d	20.8 (18.0)		
	2.1 (82.0)		
5a	19.0 (5.0)		
	4.0 (95.0)		
5b	17.8 (8.9)		22.5 (1.4)
	3.2 (91.1)		3.9 (26.0)
			0.8 (72.6)
5c	15.1 (2.3)	15.2 (3.0)	
	3.7 (40.4)	4.0 (63.2)	
	0.4 (57.3)	0.8 (33.8)	
5d	19.3 (0.6)	20.9 (0.8)	
	3.4 (10.9)	3.5 (93.5)	
	0.5 (88.5)	0.8 (5.7)	
5e	22.0 (9.4 %)		18.4 (1.9)
	3.8 (90.6 %)		9.1 (60.0)
			1.2 (38.1)
5f	19.1 ns (13%)		
	3.9 ns (87%)		

Die Verbindungen mit substituiertem Cumarin (**5c**, **5d**) zeigen sowohl bei Anregung bei 500 nm als auch bei 450 nm einen triexponentiellen Abfall (Abbildung 4.50, unten). Allerdings absorbieren diese Cumarinderivate selbst auch bei 500 nm, so dass ihre Fluoreszenz auch bei dieser Anregungswellenlänge detektiert wird. Tabelle 4.23 fasst die Messergebnisse der Lebensdauern zusammen. Eine Verlängerung der Lebensdauer aufgrund von Übergängen vom Triplettzustand des Anthracens in den $^3\text{MLCT}$ des Rutheniumkomplexes, wie von Hanan und Campagna beobachtet (siehe Kapitel 3.2.2), wurde hier nicht beobachtet.^[47,118] Der Grund hierfür könnte wieder die unvorteilhafte konformative Ausrichtung der Anthracenylgruppe zum Rutheniumkomplex sein, die auch die vollständige Löschung der Anthracenfluoreszenz verhindert.

Alle an der Festphase synthetisierten Verbindungen (**4a–4d**, **5a–5f**) wurden mit Hilfe von DFT Methoden (B3LYP/LANL2DZ) modelliert. Die Optimierung der Molekülgeometrien ergab im $\text{Ru}(\text{tpy})_2$ -Fragment der Konjugate keine unerwarteten Bindungslängen oder -winkel. Von besonderem Interesse waren die durch die NMR-Daten postulierten Wasserstoffbrücken in den Cumarin-substituierten Verbindungen **4b**, **5b**, **5c** und **5d**. Sie werden durch die Rechnungen mit einem $\text{O}\cdots\text{H}$ -Abstand von 1.74 – 1.91 Å bestätigt. Diese Wasserstoffbrücken sorgen außerdem dafür, dass die Cumarinylfragmente in den Minimumstrukturen coplanar zum Terpyridinliganden liegen. Sogar in den Verbindungen, die ein Glycinbaustein dazwischen tragen, ist dies der Fall (Abbildung 4.51).

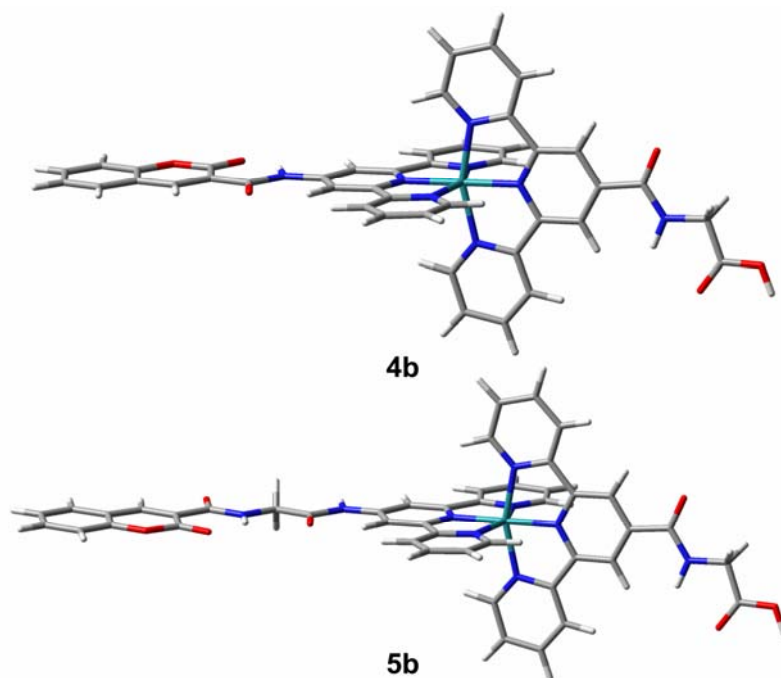


Abbildung 4.51. DFT-berechnete Minimumstrukturen der Cumarinderivate **4b** und **5b**.

Die Chromophore der Naphthalinyl-, Anthracenyl- und Fluorenylderivate **4c**, **5e** und **5f** liegen nicht coplanar zum Terpyridinliganden. Durch die Methylene- bzw. Methoxycarbonylgruppe in **4c** und **5f** können die Fluorophore leicht um die C–C-Bindungen rotieren, was im Prinzip jegliche Konformation ermöglicht und so Energietransfer stattfinden kann.

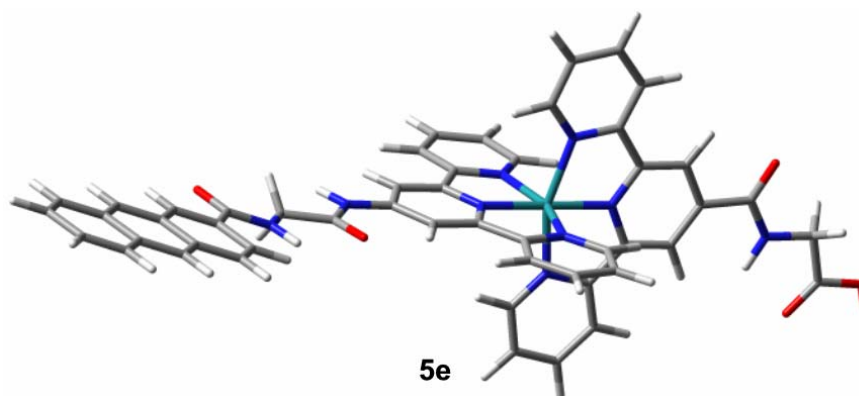


Abbildung 4.52. DFT-berechnete Minimumstruktur des Anthracenylderivats **5e**.

Die Anthracenylgruppe hingegen ist direkt gebunden, was eine sterische Hinderung der Rotation zur Folge haben könnte. Dadurch kann sich die Anthracenyleinheit nicht ungehindert drehen, wodurch die Vorzugskonformation zum Energietransfer weniger wahrscheinlich wird. Möglicherweise ist aus diesem Grund die Energietransfereffizienz des Anthracenylderivats geringer, als die der anderen Verbindungen.

Zusätzlich wurden die Kohn-Sham-Orbitale der Verbindungen **4a** – **4d** und **5a** – **5f** berechnet. Außerdem wurde aus den berechneten Daten ein Molekülorbitalschema aller Verbindungen konstruiert, das **Abbildung 4.53** zeigt. Die relevanten Grenzorbitale des Cumarinderivats **5b** sind in **Abbildung 4.54** zusammengestellt.

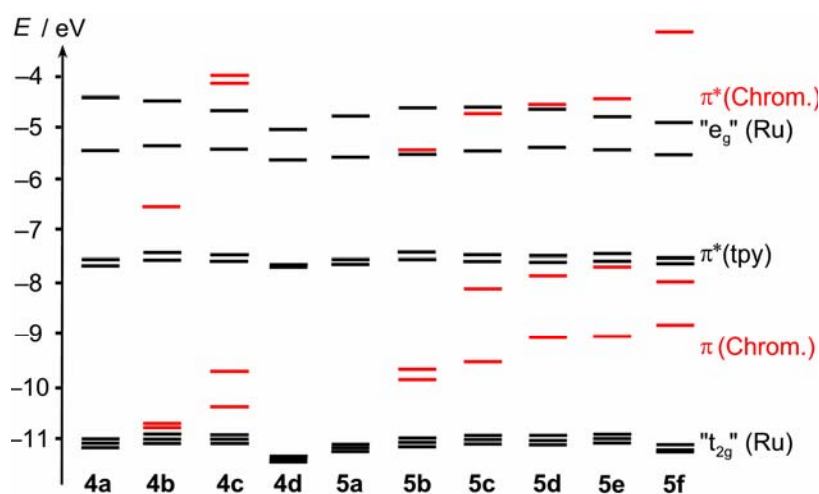


Abbildung 4.53. MO-Energien der Verbindungen **4a** – **4d** und **5a** – **5f**.

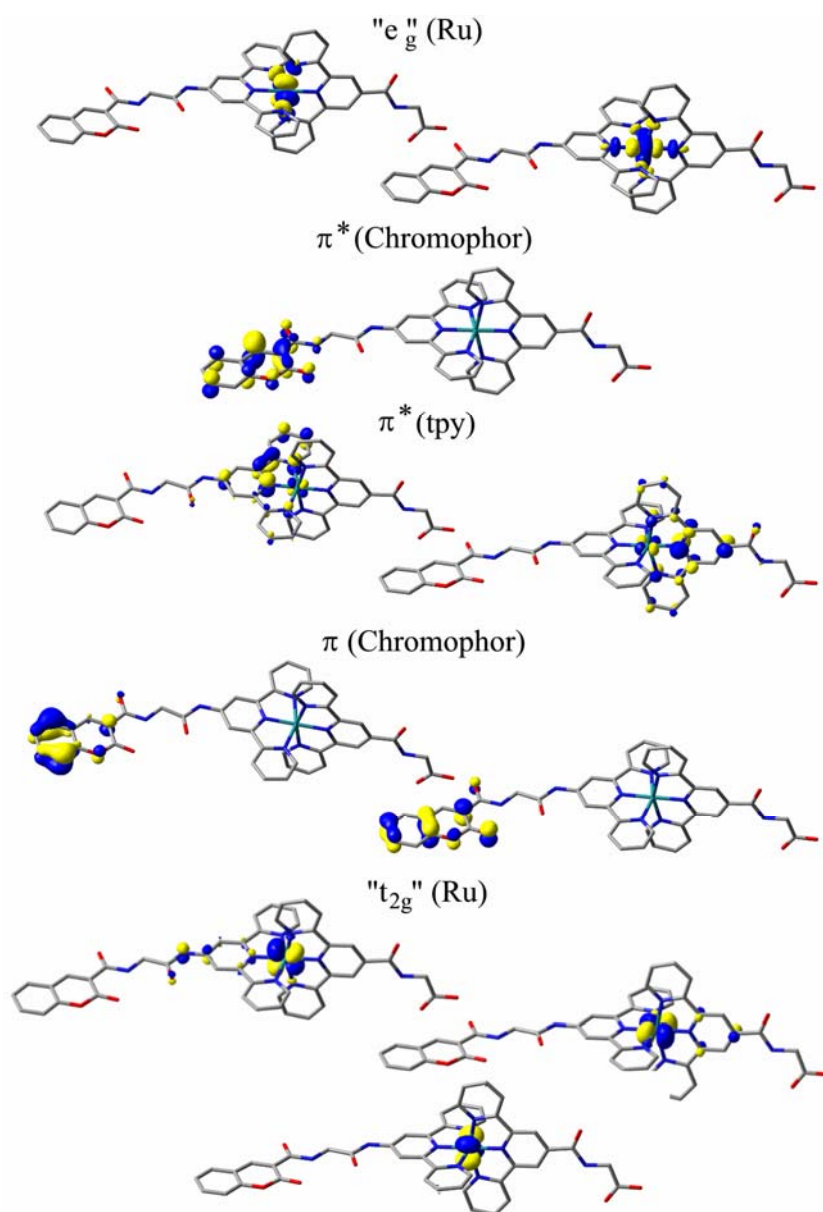


Abbildung 4.54. Kohn-Sham-Orbitale des Cumarin-substituierten **5b** (zur besseren Übersichtlichkeit wurden die H-Atome weggelassen).

Die metallzentrierten „ t_{2g} “-Orbitale befinden sich in allen Verbindungen bei ca. -11 eV und die korrespondierenden „ e_g “-Orbitale bei etwa -4.5 bis -5.5 eV. Die Akzeptororbitale der MLCT-Absorption sind die π^* -Orbitale der Terpyridinliganden, die im Bereich von -7.7 eV deutlich unter den „ e_g “-Orbitalen liegen. Sowohl die „ t_{2g} “-als auch die π^* -Orbitale befinden sich für alle Verbindungen bei recht ähnlicher Energie, so dass davon ausgegangen werden muss, dass sie von den substituierten organischen Fluorophoren kaum beeinflusst werden. Zum gleichen Ergebnis kommt man bei Betrachtung der entsprechenden Orbitale (Abbildung 4.54), da sie nahezu keine Elektronendichte auf dem organischen Teil des Moleküls besitzen. Diese Erkenntnis deckt sich auch mit der Tatsache, dass die Absorptionsmaxima der MLCT-

Übergänge bei praktisch gleicher Wellenlänge zu finden sind (Abbildung 4.44 und Abbildung 4.45) und dem konstanten Ru^{II/III}-Redoxpotential dieser Serie (Tabelle 4.21). Außerdem wurden die π - und π^* -Grenzorbitale der Chromophore gefunden, die praktisch vollständig auf diesen lokalisiert sind, ohne dass die Terpyridinliganden oder das Rutheniumion signifikant daran beteiligt sind (Abbildung 4.54). Daraus kann geschlossen werden, dass die beiden Chromophore zumindest im Grundzustand voneinander elektronisch isoliert sind.

Um die Qualität der DFT-Rechnungen einordnen zu können, wurden die berechneten Energieabstände zwischen π und π^* -Orbitalen der Chromophore (ΔE_{calcd}) mit den gemessenen Absorptionsmaxima (ΔE_{obs}) verglichen. Das resultierende Korrelationsdiagramm ist in Abbildung 4.55 gezeigt. Obwohl die berechneten Orbitalenergien als eher grobe Schätzung für die entsprechenden Zustände angenommen werden müssen, ist die Korrelation recht gut, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Rechnungen und die daraus resultierenden Schlussfolgerungen vertretbar sind.

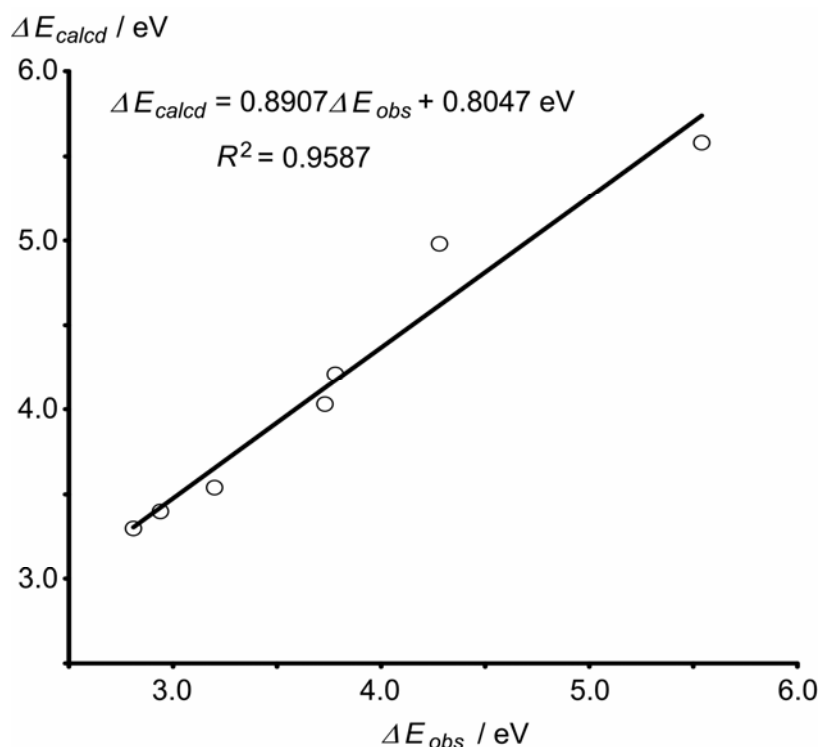
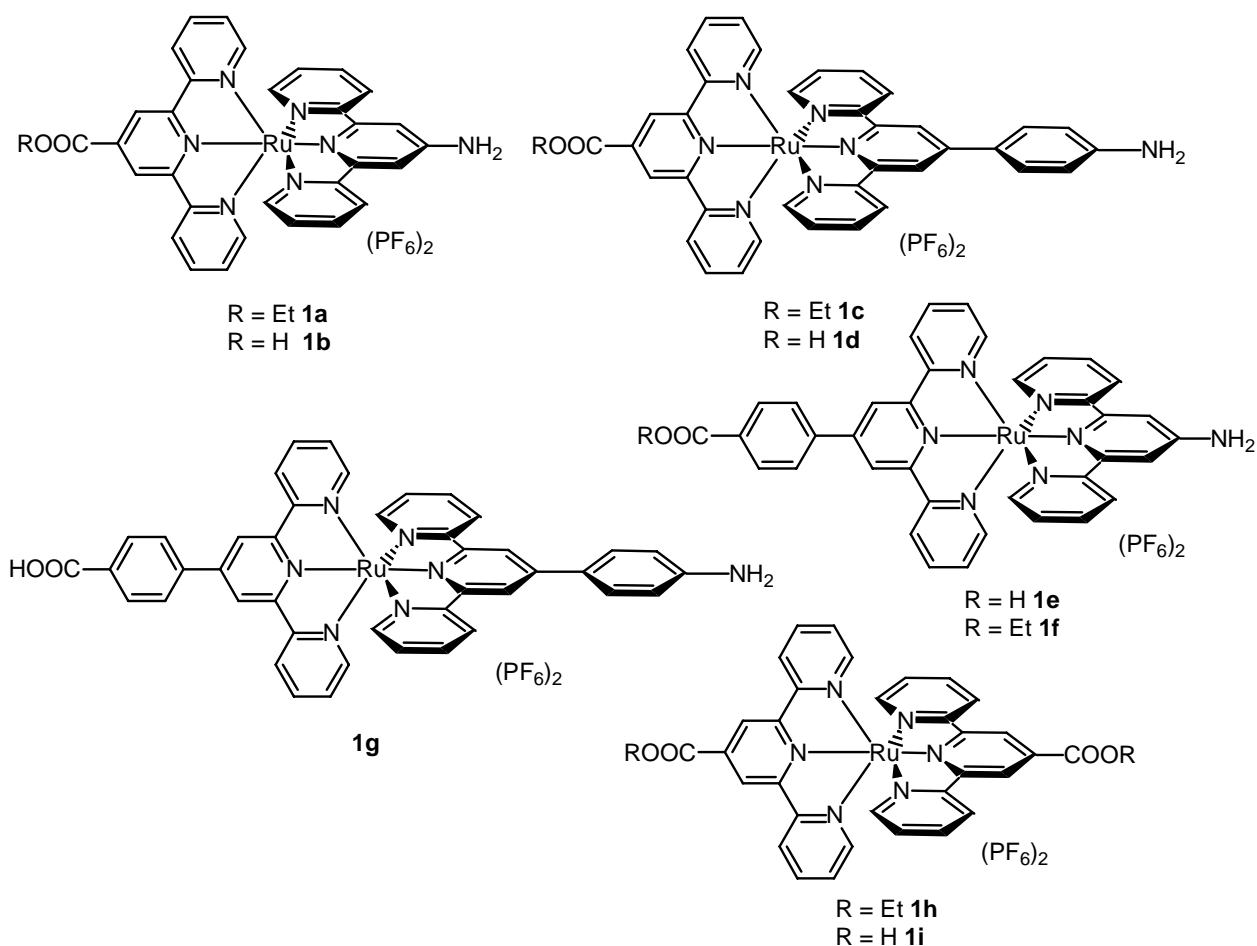


Abbildung 4.55. Korrelationsdiagramm der Chromophor-zentrierten π/π^* -Lücke und der experimentell bestimmten Absorptionsmaxima.

5 Zusammenfassung

5.1 Bis(terpyridin)ruthenium-Aminosäuren

Verschiedene Bis(terpyridin)ruthenium-Komplexe, die je eine Carbonsäure- und eine Aminogruppe tragen, wurden synthetisiert. Diese Metalloaminosäuren (**1b**, **1d**, **1e**, **1g**) und deren Ethylester (**1a**, **1c**, **1f**) wurden charakterisiert (NMR-, IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie) und ihre elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Im Gegensatz zum unsubstituierten $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ -Komplex lumineszieren sie bereits bei Raumtemperatur in Lösung (**1b**: $\lambda = 739 \text{ nm}$, **1d**: $\lambda = 709 \text{ nm}$, **1e**: $\lambda = 670 \text{ nm}$, **1g**: $\lambda = 669 \text{ nm}$), wenn der MLCT angeregt wird, mit Quantenausbeuten zwischen $\phi = 2.0 \times 10^{-4}$ und $\phi = 1.8 \times 10^{-3}$ und Lebensdauern zwischen $\tau = 21.3 \text{ ns}$ und $\tau = 33.7 \text{ ns}$.



Schema 5.1. Synthetisierte Bis(terpyridin)ruthenium-Aminosäuren und Aminosäureethylester.

Die Absorptionsmaxima ($\lambda \approx 500 \text{ nm}$) sind im Vergleich zu dem von $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ bathochrom verschoben. Als Vergleichssubstanzen wurden zusätzlich der homoleptische

Bis(4'-carbonsäureterpyridin)ruthenium-Komplex **1i** und dessen Bisethylester **1h** synthetisiert. Resonanzraman-Spektren zeigen, dass die langwellige Absorption des Komplexes **1b** zusätzlich zum Metall-Ligand-Charge Transfer (MLCT) einen Ligand-Ligand-Charge Transfer-Charakter (LLCT) aufweist. Das Verhalten von **1b** gegenüber Säuren bzw. Basen wurde spektroskopisch untersucht und dabei die pK_S -Werte der Protonierungsstufen zu $pK_{S1} = 0$ und $pK_{S2} = 2.69$ bestimmt. **1b** liegt nicht, wie natürliche α -Aminosäuren, als Zwitterion vor, sondern wie in Schema 5.1 gezeigt. DFT-Rechnungen zeigten, dass die LUMOs der Komplexe mit der Carboxylgruppe direkt am Terpyridin (**1b**, **1d**) auf den C-terminalen Liganden lokalisiert sind, während die π^* -Orbitale der Liganden der Verbindungen mit Phenylengruppe am C-Terminus praktisch entartet sind. Die HOMOs setzen sich bei **1b** und **1e** aus einer Mischung des metallzentrierten d_{xz} -Orbitals und dem π -Orbital des Aminoterpyridins zusammen, während sie bei den Verbindungen mit Aminophenylengruppe (**1d**, **1g**) ausschließlich auf dem Anilinylfragment lokalisiert ist. Dies zeigt den starken Elektronendonator-Charakter des Aminoterpyridin-Liganden.

Die Aminogruppe von **1b** ist aufgrund der Koordination an das Ru^{II} -Kation extrem elektronenarm und dadurch ein sehr schwaches Nukleophil. Um sie für chemische Reaktionen zugänglich zu machen, wurde sie durch starke organische Basen deprotoniert. Auf diese Weise gelang es, diverse Amidverbindungen mit **1b** und seinem Ester **1a** darzustellen (**2a** – **2f**, **3a** – **3g**).

5.2 Ferrocenyl-Bis(terpyridin)ruthenium-Konjugate

Zur Untersuchung des Einflusses redoxaktiver Substituenten auf die Metalloaminosäure **1b** wurden verschiedene Ferrocenylderivate über Amidbindungen an den C- und an den N-Terminus gekuppelt (**2a** und **2b**). Dabei zeigte sich, dass die Emission des Derivats mit Aminoferrocen am C-Terminus (**2a**) um zwei Größenordnungen geringer ist, als die des N-terminalen Derivats **2b**. Der Grund hierfür ist das niedrige Redoxpotential des N-substituierten Ferrocens ($E_{1/2} = 0.37$ V), das nach elektronischer Anregung des Rutheniumzentrums ein Elektron auf selbiges überträgt. Dieser Effekt verstärkt sich im Fall des zweifach Ferrocenyl-substituierten Konjugats **2d** ($E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 0.37$ V, $E_{1/2}(\text{Fc}'/\text{Fc}'^+) = 0.66$ V). Aufgrund des höheren Potentials des C-substituierten Ferrocens ($E_{1/2} = 0.64$ V) findet im N-terminalen Derivat **2b** kein PET und so auch kein Löschen der Lumineszenz statt (Abbildung 5.1). Um Verbindungen mit Ferrocenoyl-Bausteinen am N-Terminus von **1b** zu

erhalten, die ein für den Elektronentransfer ausreichend niedrigem Potential besitzen, wurden die Derivate mit 1,1'-Ferrocenaminosäureacetamid dargestellt (**3e** und **3f**). Das Potential dieser Verbindung befindet sich mit $E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 0.58 \text{ V}$ zwar bei niedrigerer Energie, allerdings ist der Elektronentransfer auch hier endergon, so dass keine Löschung der Emission beobachtet wurde.

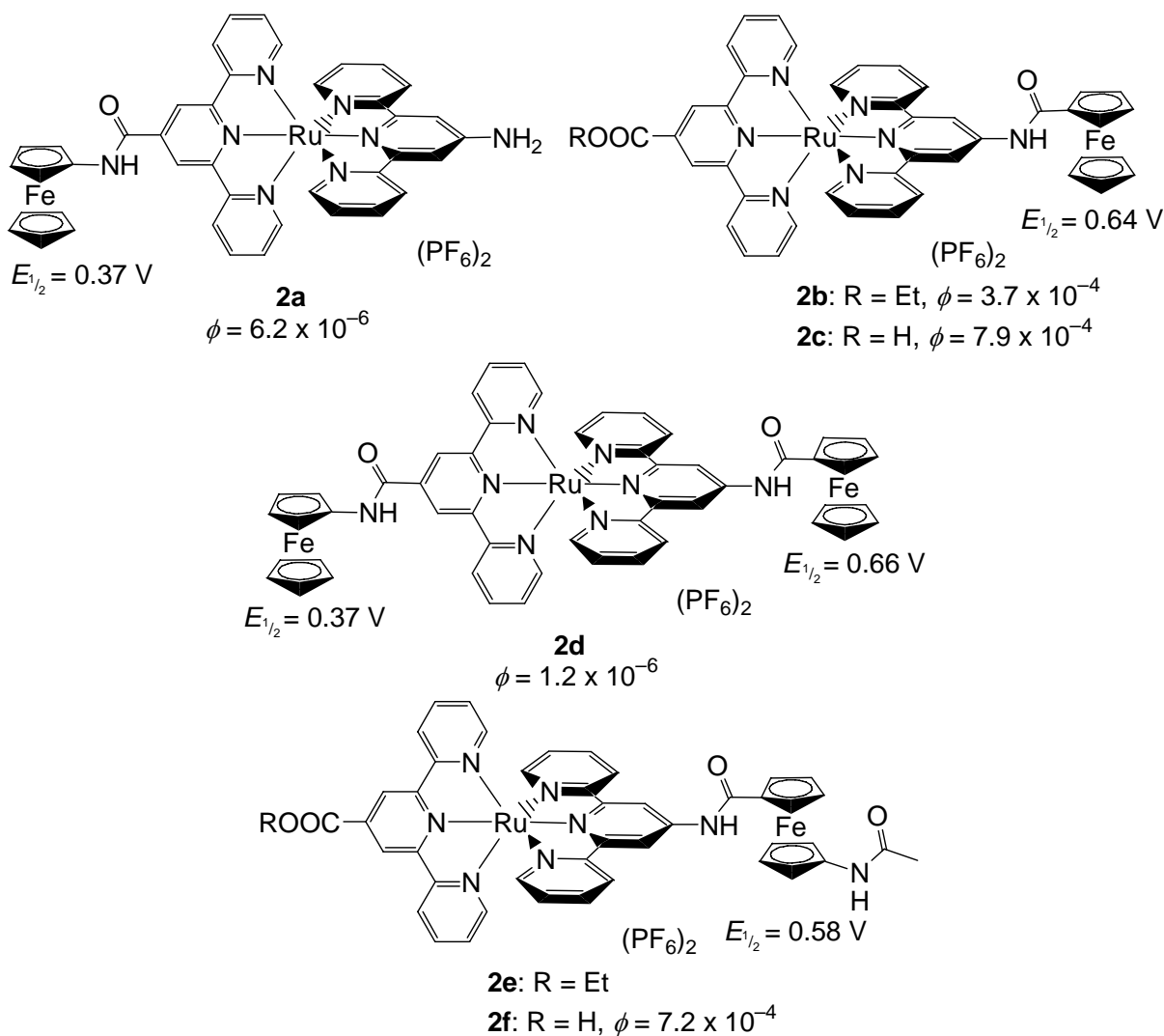
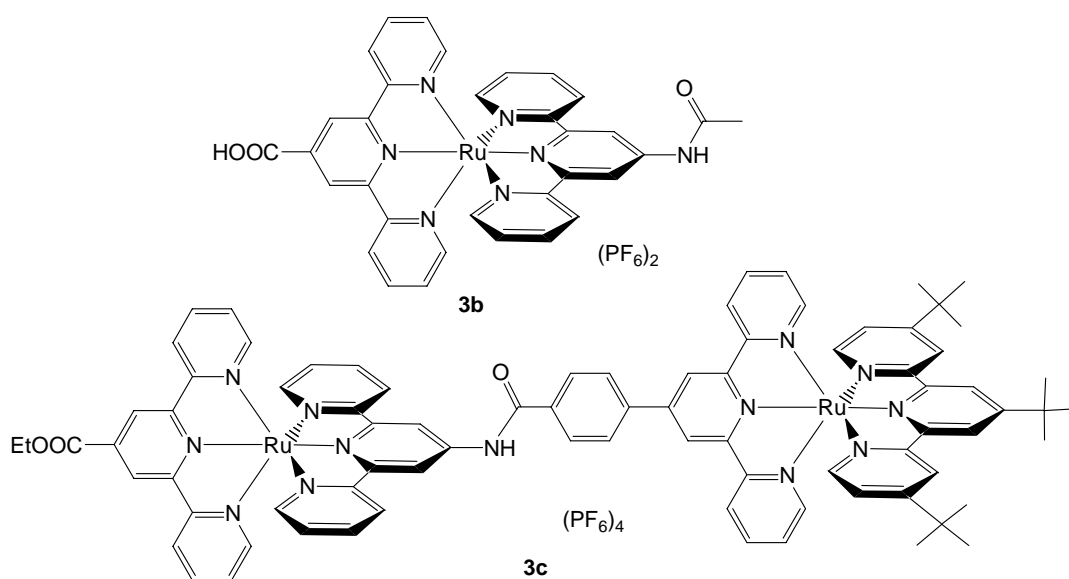


Abbildung 5.1. Ferrocen-substituierte Verbindungen mit Quantenausbeuten und den Potentialen der Fc/Fc⁺-Paare.

Durch Photostrommessungen in einer DSSC (Dye Sensitised Solar Cell) mit **1b**, **2c** und **2f** als Farbstoff konnte gezeigt werden, dass die Bis(terpyridin)ruthenium-Aminosäuren als Sensibilisatoren verwendet werden können. Während mit **1b** eine für Bis(terpyridin)ruthenium-Komplexe typische Aktivität beobachtet wurde, sank die Effizienz mit den Ferrocenoyl-Konjugaten **2c** und **2f**. Der ladungstrennte Zustand wurde wie erwartet (s.o.) nicht erreicht.

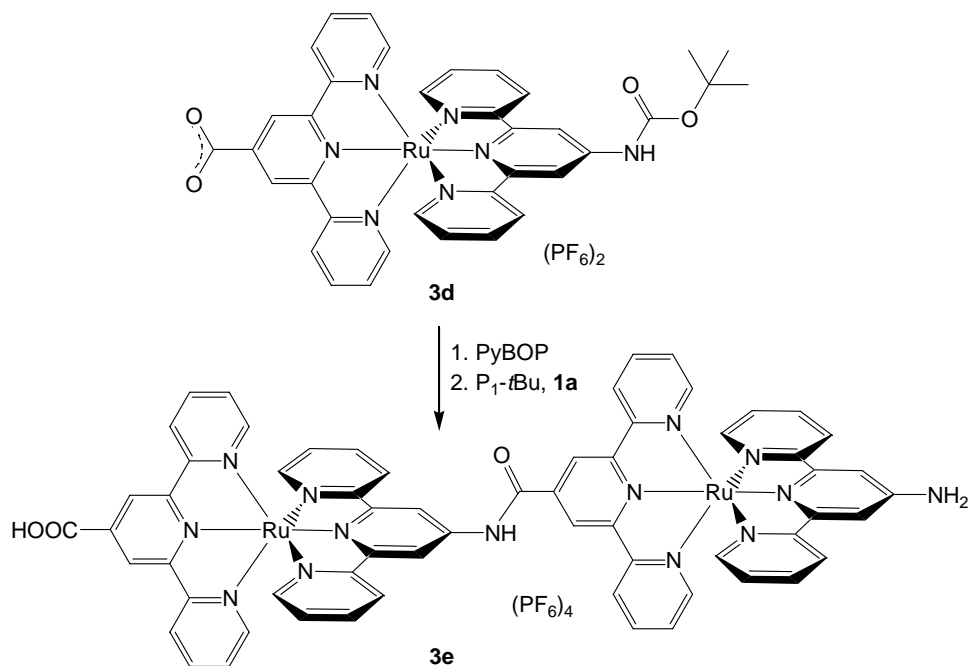
5.3 Mehrkernige Bis(terpyridin)ruthenium-Komplexe

Als Vergleichssubstanzen wurden die Acetamide **3a** und **3b** der Verbindungen **1a** und **1b**, und zur Weiterentwicklung der Synthesestrategie zweikernige Bistruthenium-Komplexe dargestellt und charakterisiert. Dafür wurde ein *tert*-Butyl- und Carbonsäure-substituierter Bis(terpyridin)ruthenium-Komplex über eine Amidbrücke an den Ethylesterkomplex **1a** gebunden, wodurch **3c** erhalten wurde. Des Weiteren wurde ein „Dimer“ der Metalloamino-säure **1b** dargestellt (**3e**).



Schema 5.2. Acetamid **3b** und zweikerniger Ruthenium-Komplex **3c**.

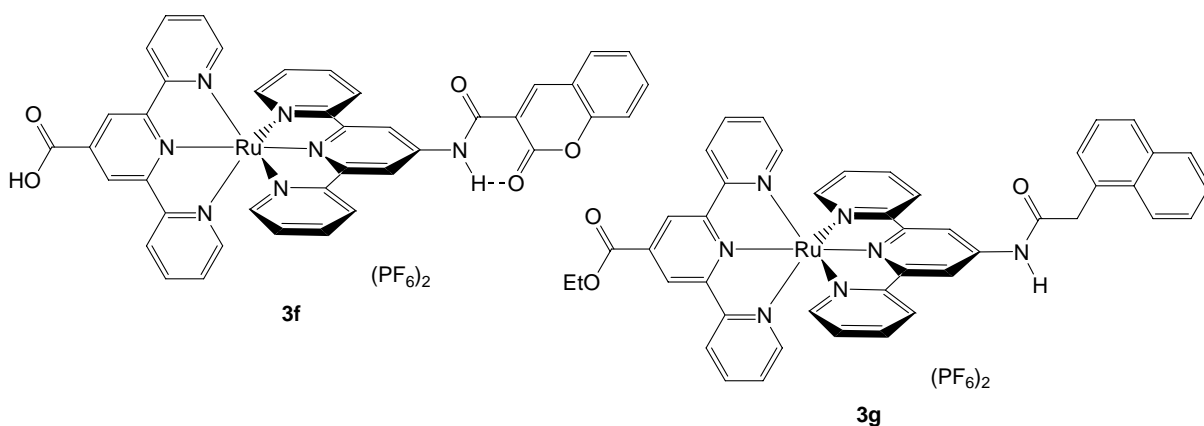
Für die Synthese des Dimers **3e** musste die Carbonsäuregruppe des einen Reaktanden und die Aminogruppe des Anderen geschützt werden. Die Carbonsäuregruppe des Komplexes **1a** ist bereits als Ester geschützt, die Aminogruppe von **1b** wurde mit einer Boc-Schutzgruppe versehen, wodurch die *N*-geschützte Metalloamino-säure **3d** erhalten wurde. Die Reaktion von **1a** mit **3d** führte zum Dimer **3e** (Schema 5.3). Die elektrochemische Untersuchung der zweikernigen Ruthenium-Komplexe zeigte, dass der am *N*-Terminus substituierte Baustein leichter oxidierbar ist ($E_{1/2} = 1.18$ V, **3c**; $E_{1/2} = 1.06$ V, **3e**), als der am *C*-Terminus Substituierte ($E_{1/2} = 1.28$ V, **3c**; $E_{1/2} = 1.29$ V, **3e**). Beide Konjugate absorbieren im sichtbaren Bereich, im Vergleich zu den einkernigen Komplexen, mit etwa doppelter Intensität und lumineszieren nach Anregung des MLCT bei Raumtemperatur. Aufgrund eines ausgeprägten LLCT-Charakters in **3e**, das ebenso wie **1b** eine Aminogruppe trägt, sind die Absorptions- und Emissionsmaxima ($\lambda_{\text{Abs}} = 522$ nm, $\lambda_{\text{Em}} = 750$ nm) im Vergleich zu **3c** in den längerwelligen Bereich verschoben ($\lambda_{\text{Abs}} = 496$ nm, $\lambda_{\text{Em}} = 692$ nm).



Schema 5.3. Synthese des Dimers **3e**.

5.4 Chromophor-Bis(terpyridin)ruthenium-Konjugate

Organische Fluorophore wurden als Lichtantennen an den *N*-Terminus des Metalloaminosäureesters **1a** gekuppelt. Hierbei wurde auf die Verwendung einer starken organischen Base zur Aktivierung der Aminogruppe verzichtet, um die Synthese für basenempfindliche Substrate zugänglich zu machen, und stattdessen Carbonsäurechloride als starke Elektrophile eingesetzt.

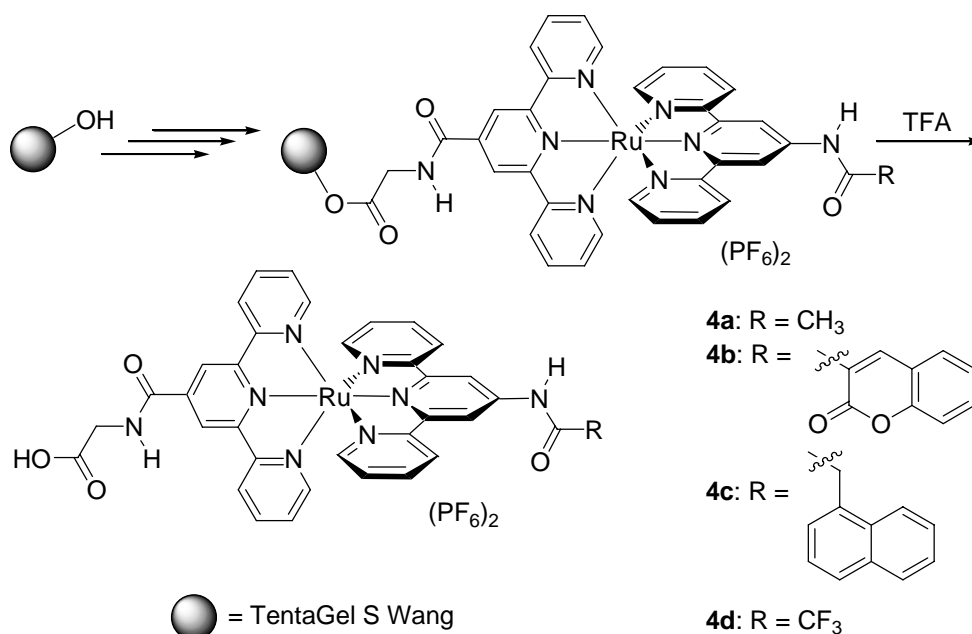


Schema 5.4. In Lösung synthetisierte Konjugate **3f** und **3g** von **1a** und **1b** mit organischen Chromophoren.

Auf diese Weise konnten 3-Carbonsäurecumarin und 1-Naphthalinessigsäure an den Komplex **1a** bzw. **1b** gebunden werden. Die entstandenen Amide **3f** und **3g** zeigen Hinweise auf Energietransfer vom organischen Fluorophor zum Bis(terpyridin)ruthenium-Komplex. Sie lumi-

neszieren bei ~ 700 nm, wenn das organische Fluorophor bei $\lambda = 339$ nm (Cumarin) bzw. $\lambda = 227$ nm (Naphthalin) angeregt wird.

Eine Bibliothek von Verbindungen der Metalloaminosäure **1b** mit verschiedenen organischen Fluorophoren und der α -Aminosäure Glycin wurde dargestellt. Um eine größere Variabilität bei der Wahl des Lösungsmittels und eine hohe Reinheit der Produkte zu erreichen, die zur Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften nötig ist, wurde eine Festphasensynthese entwickelt. Diese orientiert sich an der bekannten organischen Festphasenpeptidsynthese, wobei der Komplex **1b** als fertiger Baustein eingesetzt und nicht erst am Trägermaterial aufgebaut wurde.



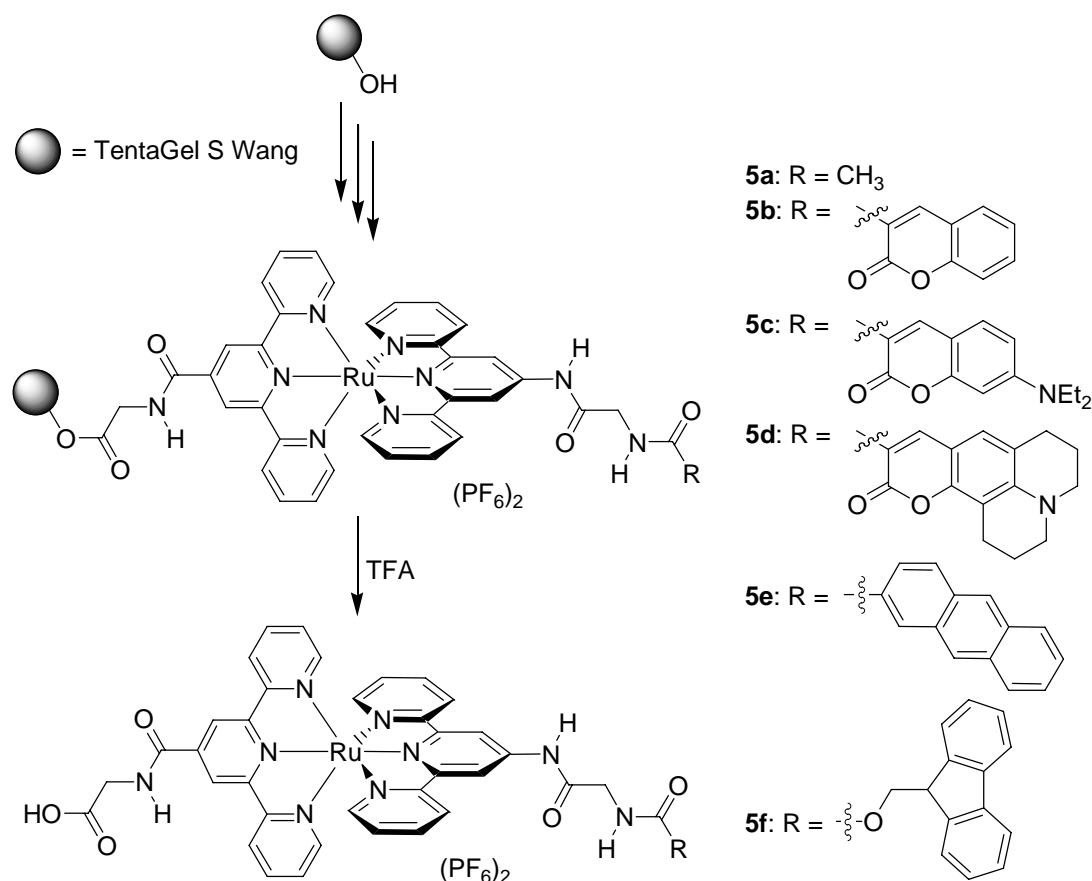
Schema 5.5. Festphasensynthese der Amide **4a** – **4d**.

Auf diese Weise wurden zwei Serien von Verbindungen dargestellt, eine mit dem Fluorophor direkt am *N*-Terminus des Komplexes (Schema 5.5) und eine mit einem Glycinmolekül als Abstandhalter dazwischen (Schema 5.6). Um eine höhere Beladung des Trägermaterials zu erreichen, wurde zuerst Glycin immobilisiert, bevor die sterisch anspruchsvolle Metalloaminosäure gekuppelt wurde. Durch die einfache Aufarbeitung nach jedem Reaktionsschritt und die Möglichkeit, mit einem Überschuss des nicht immobilisierten Reaktanden zu arbeiten, konnten die Verbindungen direkt von der Festphase analysenrein isoliert werden.

Die Emission des Fluorophor-freien Acetamids **4a** ist bei Anregung des MLCT ($\lambda \approx 490$ nm) ähnlich intensiv, wie die des Cumarin-substituierten **4b**. Wird bei $\lambda_{\text{exc}} = 340$ nm (Absorpti-

onsbände des Cumarins) angeregt, nimmt die Lumineszenzintensität von **4a** stark ab, die von **4b** bleibt nahezu unverändert.

Diese Beobachtungen werden mit einem Energietransfer vom Cumarin auf den Bis(terpyridin)ruthenium-Komplex erklärt. In allen Verbindungen mit organischem Fluorophor (**4b**, **4c**, **5b** – **5e**) wurde Energietransfer zum Rutheniumzentrum beobachtet.



Schema 5.6. Festphasensynthese der Amide **5a** – **5f**.

Dabei wird die Fluoreszenz der organischen Chromophore der Cumarinyl- und Naphthylverbindungen **4b**, **4c** und **5b** – **5d** zu mehr als 94% gelöscht und die des Anthracenylderivats **5e** zu 78%. Der Grund für die niedrigere Energietransfereffizienz in **5e** wird durch DFT-Modellierungen aller Verbindungen dieser Serien auf eine fehlende Coplanarität des Anthracenylfragments zum Terpyridinliganden zurückgeführt.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass Bis(terpyridin)ruthenium-Aminosäuren als Bausteine für Amide und Peptide verwendet werden können. Diese Strategie wurde durch Verwendung einer Festphasensynthese noch verbessert, da auf diese Weise die Auswahl der Lösungsmittel und die Reinheit der Produkte ohne aufwändige Reinigungsschritte gesteigert werden konnten. So konnte durch die Synthese mehrkerniger Bis(terpyridin)ruthenium-Komplexe ein möglicher Weg zur Darstellung molekularer Drähte gezeigt werden. Die Anbindung verschiedener Ferrocenyl-Fragmente an die Metalloaminosäuren **1a/1b** zeigte, dass photoinduzierter Elektronentransfer (PET) und daraus resultierende Ladungstrennung bei passenden Redoxpotentialen stattfindet. Schließlich wurde nachgewiesen, dass organische Chromophore ihre Anregungsenergie durch Energietransfer auf den Bis(terpyridin)ruthenium-Komplex übertragen und so als Lichtsammler agieren. Diese drei Prozesse sind Schlüsselschritte bei der natürlichen Photosynthese: *Lichtsammmlung*, *Energietransfer* zum aktiven Zentrum, *Ladungstrennung* durch Übertragung eines Elektrons (*Elektronentransfer*) entlang eines „*molekularen Drahts*“ zum katalytisch aktiven Zentrum.

6 Experimenteller Teil

6.1 Arbeitstechnik und Geräte

Alle Arbeiten wurden, wenn nicht anders angegeben, unter gereinigter Inertgasatmosphäre durchgeführt (H₂O-Entfernung durch Molekularsieb 4 Å der Firma Merck, O₂-Entfernung durch einen CuO-Katalysator BTS R3-11 der Firma BASF). Die verwendeten Glasgeräte wurden im Hochvakuum evakuiert, ausgeheizt und mit Inertgas gefüllt.

Die Lösungsmittel wurden von der Chemikalienausgabe der Chemischen Institute bezogen und vor der Verwendung unter Inertgas frisch absolutiert und destilliert (Diethylether, Methylenchlorid und Petrolether: über Calciumhydrid; THF: über Kalium, Ethanol über Mg, Acetonitril über Molekularsieb).

UV/Vis/NIR-Spektroskopie

Die UV/Vis/NIR-Spektren wurden mit Hilfe eines UV/Vis/NIR-Spektrometers Lambda 19 der Firma Perkin Elmer angefertigt. Es wurden Küvetten mit einer Schichtdicke von 0.2 cm oder 1.0 cm (Typ Hellma Suprasil 110) verwendet.

IR-Spektroskopie

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte auf einem FT-IR-Gerät Merlin Excalibur FTS 3000 der Firma Bio-Rad. Für die Spektren in Lösung wurden CaF₂-Küvetten verwendet. Feststoffe wurden als KBr- oder CsI-Presslinge vermessen.

Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden auf folgenden Geräten aufgenommen:

JEOL JMS-700 und Finnigan MAT 8400 mit einer 4-Nitrobenzylalkohol-Matrix (FAB); Finnigan MAT 8400 (70 eV, EI); Finnigan TSQ 700 triple-quadrupole oder Q-ToF Ultima API mass spectrometer (Micromass/Waters) (ESI)

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden auf folgenden Geräten aufgenommen:

Bruker Avance DPX 200 (^1H : 200 MHz, ^{13}C : 50 MHz) und Bruker Avance II 400 (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz).

Die angegebenen chemischen Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C -Spektren (δ in ppm) beziehen sich auf den internen Standard durch die Lösungsmittel relativ zu externem Tetramethylsilan mit $\delta = 0$ [CH_3CN : $\delta = 1.94$ (^1H), $\delta = 1.24$ (^{13}C); $\text{d}_6\text{-DMSO}$: $\delta = 2.50$ (^1H), $\delta = 39.4$ (^{13}C)]. Die Heterokernspektren sind ^1H -entkoppelt und, wenn nicht anders vermerkt, bei $T = 30^\circ\text{C}$ aufgenommen. Die Auswertung der Spektren erfolgt nach erster Ordnung. Die Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe von 2D-Korrelations-Spektren.

Die Abkürzungen bedeuten: s = Singulett; d = Dublett; dd = Dublett vom Dublett, ddd = Dublett vom Dublett vom Dublett, t = Triplett; q = Quartett, m = Multiplett; bs = breites Signal.

Cyclovoltammetrie

Cyclovoltammetrische Messungen wurden in einem ausgeheizten und mit Inertgas gefüllten „Universal Mess- und Titriergefäß“ und einer GC-Elektrode RDE 628 der Firma Metrohm, einem Princeton Applied Research Potentiostat Model 273 und einer Platinelektrode durchgeführt. Als Gegenelektrode diente eine gesättigte Kalomelektrode (SCE). Als Leitsalz fand $(n\text{Bu})_4\text{NPF}_6$ oder $(n\text{Bu})_4\text{B}(\text{C}_5\text{F}_5)_4$ in einer Konzentration von 0.1 M Verwendung. Die Substratkonzentration betrug, soweit nicht anders vermerkt, 1 mM. Alle Potentiale sind gegen SCE angegeben.

Mikrowellensynthesen

Die mikrowellenunterstützten Synthesen wurden in einem Discover Benchmate Plus (CEM Synthesis) mit kontinuierlicher Bestrahlung bei maximal 300 W und magnetischem Rühren durchgeführt.

Festphasensynthesen

Die Festphasensynthesen wurden in einem Festphasensynthesekolben durchgeführt, der über eine Auslassfritte und einen Schutzgaseinlass verfügt.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden durch das Mikroanalytische Laboratorium des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg mit Hilfe eines CHN-Analysators Vario EL der Firma Elementar durchgeführt.

Resonanzraman-Spektroskopie

Die Resonanzraman-Spektren wurden an der Universität Jena mit einer konventionellen 90°-Streuungs-Anordnung gemessen. Die Anregungswellenlängen von 458 nm bis 514 nm wurden von einem Argonionenlaser erzeugt (Modell Coherent Innova 300C MotoFreD Ion Laser), um die resonante Anregung der MLCT-Absorptionsbanden zu erreichen. Um das Erhitzen der Proben zu vermeiden, wurde eine rotierende Zelle verwendet. Nach der Anregung mit resonantem Laserlicht konnte keine Veränderung der Absorptionsspektren festgestellt werden. Die Streustrahlung wurde mit zwei Linsen gesammelt ($f_1 = 50$ mm, $f_2 = 35$ mm) und mit einem Acton SpectraPro 2758i Spectrometer analysiert. Die gestreute Ramanstrahlung wurde mit einer CCD Camera von Princeton Instruments detektiert. Die Konzentrationen der Lösungen wurden optimiert, um ein maximales Signal/Rausch-Verhältnis zu erreichen und lag im millimolaren Bereich.

Emissions-Spektroskopie

Die Emissions-Spektren wurden auf einem Cary Eclipse der Firma Varian aufgenommen. Wenn nicht anders erwähnt, wurden die Proben mit der Wellenlänge des Absorptionsmaximums des MLCT angeregt. Zur Ermittlung der Quantenausbeuten wurden optisch passende Lösungen der entsprechenden Proben und einer bekannten Referenz (hier $\Phi[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} = 0.062$ in CH_3CN)^[63] miteinander verglichen, indem die Flächen unter den Emissionsbanden auf einer Wellenzahlskala in Relation gesetzt wurden. Fluoreszenz-

Lebensdauern wurden auf einem PicoQuant FluoTime 100 bestimmt. Die Daten wurden aus den Abklingkurven mit der FluoFit-Software erhalten.

DFT-Rechnungen

DFT-Modellierungen erfolgten mit dem Gaussian 03-Programm unter Verwendung des Funktionals B3LYP und des Basissatzes LANL2DZ. Alle Strukturen wurden durch Frequenzanalyse als Minimum ($N_{\text{imag}} = 0$) oder Sattelpunkt erster Ordnung ($N_{\text{imag}} = 1$) charakterisiert.^[120] Diese Rechnungen wurden von Prof. K. Heinze durchgeführt und vom Autor ausgewertet.

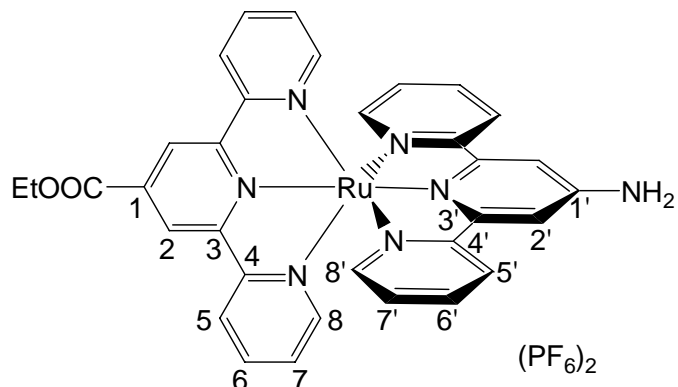
Reagenzien und verwendete Chemikalien

Die eingesetzten Ausgangsverbindungen wurden käuflich erworben oder nach literaturbekannten Methoden synthetisiert:

- 4'-Amino-2,2':6',2''-terpyridin^[60]
- 4'-Carbonsäureethylester-2,2':6',2''-terpyridin^[61]
- 4'-(4-Aminophenyl)-2,2':6',2''-terpyridin^[65,73]
- 4'-(4-Benzoesäure)-2,2':6',2''-terpyridin^[74]
- (4-Carbonsäuremethylester)-benzoesäurechlorid^[121]
- Alle $\text{RuCl}_3\text{tpy-X}$ -Komplexe^[58,59], $\text{X} = \text{HOOC-C}_6\text{H}_4$; $\text{EtOOC-C}_6\text{H}_4$; EtOOC ; H_2N
- Alle Carbonsäurechloride^[122]

6.2 Synthese der Metalloaminosäuren

1a



Ansatz:	RuCl ₃ (tpy–COOEt)	200 mg	0.39 mmol
	4'-Aminoterpyridin	97 mg	0.39 mmol
	N-Ethylmorpholin	0.2 ml	1.60 mmol
	NH ₄ PF ₆	191 mg	1.17 mmol

Durchführung: RuCl₃(tpy–COOEt) wurde mit 4'-Aminoterpyridin in 8 ml abs. Ethanol suspendiert, N-Ethylmorpholin zugespritzt und das Reaktionsgemisch für 15 min in der Synthesemikrowelle bei max. 100 W auf 120°C erhitzt. Anschließend wurde die abgekühlte Lösung über Kieselgur filtriert und das Produkt aus dem Filtrat durch Zugabe einer Lösung von NH₄PF₆ in 1 ml Wasser ausgefällt und abfiltriert. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde das Produkt als rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 312 mg (0.33 mmol, 85%)

Elementaranalyse: C₃₃H₂₇N₇O₂RuP₂F₁₂ (944.61)

ber.: C 41.96 H 2.88 N 10.38

gef.: C 42.09 H 3.15 N 10.22

MS (FAB⁺): m/z (%) = 801 (11) [M+PF₆]⁺, 655 (55) [M–H]⁺.

¹H-NMR (CD₃CN, 200 MHz): 9.15 (s, 2H, **H**²), 8.63 (d, ³J_{HH} = 8.01 Hz, 2H, **H**⁵), 8.26 (d, ³J_{HH} = 8.01 Hz, 2H, **H**^{5'}), 7.96 (s, 2H, **H**^{2'}), 7.98–7.80 (m, 4H, **H**^{6,6'}), 7.56 (d, ³J_{HH} = 5.00 Hz, 2H, **H**⁸), 7.26 (ddd, ³J_{HH} = 5.40 Hz, ⁴J_{HH} = 1.20 Hz, 2H, **H**⁷), 7.16 (d, ³J_{HH} = 5.20 Hz, 2H, **H**^{7'}), 7.03 (ddd, ³J_{HH} = 5.20 Hz, ⁴J_{HH} = 1.20 Hz, 2H, **H**^{8'}), 6.00 (bs, 2H, **NH**₂), 4.64 (q, ³J_{HH} = 7.01 Hz, 2H, **CH**₂), 1.57 (t, ³J_{HH} = 7.10 Hz, 3H, **CH**₃).

¹³C-NMR (CD₃CN, 50 MHz): 158.7, 158.4, 157.5, 156.5 (4 s, **C**^{3,3',4,4'}), 154.4 (s, **C**^{1'}), 153.2 (s, **C**^{8'}), 152.5 (s, **C**⁸), 138.6 (s, **C**^{6'}), 138.2 (s, **C**⁶), 135.6 (s, **C**¹), 128.3 (s, **C**⁷), 127.4 (s, **C**^{7'}), 125.0 (s, **C**²), 124.2 (s, **C**⁵), 122.9 (s, **C**^{5'}), 109.1 (s, **C**^{2'}), 63.2 (s, **CH**₂), 14.1 (s, **CH**₃), **CO** nicht beobachtet.

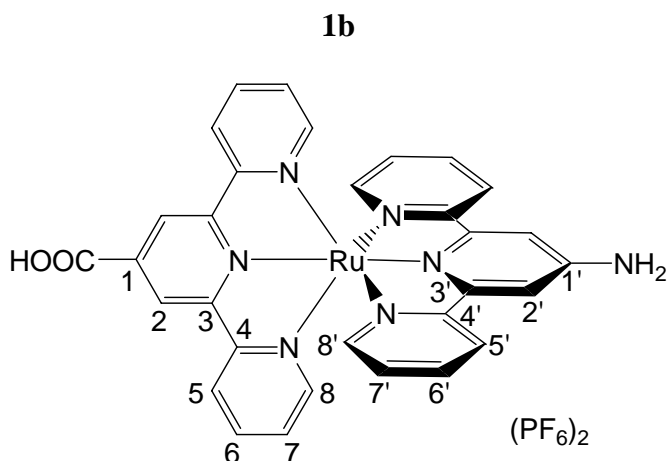
UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 500 nm (19220 M⁻¹cm⁻¹, Ru).

IR (KBr): 3398 cm⁻¹ (**NH**₂, **OH**), 3082 cm⁻¹ (**CH**_{Aryl}), 1728 cm⁻¹ (**C=O**), 1246 cm⁻¹ (**C–O**), 835 cm⁻¹ (**PF**).

CV (CH₃CN, SCE, *n*Bu₄NPF₆): 1.08 V (Ru^{II}/Ru^{III}), -1.14 V, -1.59 V (irr.) (tpy/tpy⁻).

Emission (CH₃CN): λ_{max} = 749 nm (λ_{exc} = 500 nm), φ = 1.8 × 10⁻³.

Lebensdauer (CH₃CN) (Anteil): τ = 33.7 ns (100%), λ_{exc} = 500 nm.



Ansatz:	1a	250 mg	0.27 mmol
	NH ₄ PF ₆	132 mg	0.81 mmol
	H ₂ SO ₄ (20%)	50 ml	

Durchführung: **1a** wurde in 50 ml 20%iger Schwefelsäure gelöst und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die Lösung mit Natronlauge auf pH 2 eingestellt und das Produkt durch Zugabe einer Lösung von NH₄PF₆ in 1 ml Wasser ausgefällt und abfiltriert. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde das Produkt als rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 185 mg (0.20 mmol, 74%)

Elementaranalyse: C₃₁H₂₃N₇O₂RuP₂F₁₂ (916.56)

ber.: C 40.62 H 2.53 N 10.70

gef.: C 40.63 H 3.20 N 10.65

MS (FAB⁺): m/z (%) = 772 (60) [M+PF₆]⁺, 626 (100) [M-H]⁺.

¹H-NMR (CD₃CN, 200 MHz): 9.18 (s, 2H, **H**²), 8.63 (d, ³J_{HH} = 8.21 Hz, 2H, **H**⁵), 8.26 (d, ³J_{HH} = 8.21 Hz, 2H, **H**⁵), 7.98 (s, 2H, **H**^{2'}), 7.92–7.80 (m, 4H, **H**^{6,6'}), 7.55 (d, ³J_{HH} = 5.40 Hz, 2H, **H**⁸), 7.28 (ddd, ³J_{HH} = 5.40 Hz, ⁴J_{HH} = 1.20 Hz, 2H, **H**⁷), 7.18 (d, ³J_{HH} = 5.20 Hz, 2H, **H**⁷), 7.03 (ddd, ³J_{HH} = 5.20 Hz, ⁴J_{HH} = 1.20 Hz, 2H, **H**⁸), 6.03 (bs, 2H, **NH**₂).

^{13}C -NMR (CD_3CN , 50 MHz): 165.1 (s, COOH), 158.7, 158.4, 157.5, 156.5 (4 s, $\text{C}^{3,3',4,4'}$), 154.4 (s, $\text{C}^{1'}$), 153.1 (s, $\text{C}^{8'}$), 152.5 (s, C^8), 138.6 (s, $\text{C}^{6'}$), 138.2 (s, C^6), 135.3 (s, C^1), 128.3 (s, C^7), 127.4 (s, $\text{C}^{7'}$), 125.0 (s, C^2), 124.2 (s, C^5), 123.3 (s, $\text{C}^{5'}$), 109.1 (s, C^2).

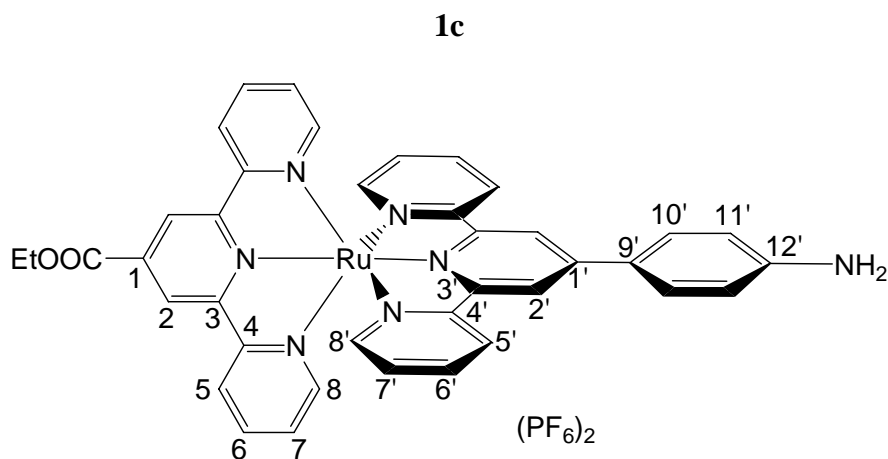
UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 497 nm (20690 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, Ru).

IR (KBr): 3545 cm^{-1} (NH_2 , OH), 3086 cm^{-1} (CH_{Aryl}), 1732 cm^{-1} (C=O), 1219 cm^{-1} (C–O), 852 cm^{-1} (PF).

CV (CH_3CN , SCE, $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$): 1.06 V ($\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$), –1.20 V (irr.), –1.39 V (irr.) (tpy/tpy $^-$).

Emission (CH_3CN): λ_{max} = 739 nm (λ_{exc} = 497 nm), ϕ = 1.2×10^{-3} .

Lebensdauer (CH_3CN) (Anteil): τ = 26.3 ns (92%), 3.45 ns (8%), λ_{exc} = 500 nm.



Ansatz:	RuCl ₃ (EtOOC-tpy)	150 mg	0.30 mmol
	4'-(4-Aminophenyl)terpyridin	97 mg	0.30 mmol
	N-Ethylmorpholin	0.2 ml	1.60 mmol
	NH ₄ PF ₆	164 mg	0.90 mmol

Durchführung: RuCl₃(EtOOC-tpy) und 4'-(4-Aminophenyl)terpyridin wurden mit N-Ethylmorpholin in 8 ml absolutem Ethanol suspendiert und das Reaktionsgemisch für 15 min. in der Synthesemikrowelle bei max. 100 W auf 120°C erhitzt. Anschließend wurde die abgekühlte Lösung über Kieselgur filtriert und das Produkt aus dem Filtrat durch Zugabe einer Lösung von NH₄PF₆ in 1 ml Wasser ausgefällt und abfiltriert. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde das Produkt als rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 263 mg (0.25 mmol, 89%)

Elementaranalyse: C₃₉H₃₁N₇O₂RuP₂F₁₂ (1020.71)

ber.:	C 45.89	H 3.06	N 9.61
gef.:	C 45.80	H 3.39	N 9.56

MS (ESI⁺): m/z (%) = 365 (100) [M]²⁺.

¹H-NMR (d₆-DMSO, 200 MHz): 9.40 (s, 2H, H²); 9.30 (s, 2H, H^{2'}); 9.06 (m, ³J_{HH} = 7.8Hz, 4H, H⁸, H^{8'}); 8.21 (d, ³J_{HH} = 8.4Hz, 2H, H^{10'}); 8.01 (m, 4H, H^{6,6'}); 7.57 (d, ³J_{HH} = 4.8Hz, 2H,

\mathbf{H}^5); 7.41 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.8\text{Hz}$, 2H, \mathbf{H}^5); 7.30 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.2\text{Hz}$, 2H, \mathbf{H}^7); 7.17 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.2\text{Hz}$, 2H, \mathbf{H}^7); 6.85 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4\text{Hz}$, 2H, \mathbf{H}^{11}); 5.87 (s, 2H, NH_2); 4.62 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1\text{Hz}$, 2H, CH_2); 1.52 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1\text{Hz}$, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (d_6 -DMSO, 50 MHz): 165.1 (s, COOEt), 158.9, 158.3, 156.8, 154.9 (4 s, $\text{C}^{3,3',4,4'}$), 153.4 (s, $\text{C}^{9'}$), 152.8 (s, $\text{C}^{5'}$), 152.5 (s, C^5), 149.4 (s, $\text{C}^{1'}$), 139.1 (s, C^6), 139.0 (s, $\text{C}^{6'}$), 136.3 (s, C^1), 129.7 (s, $\text{C}^{10'}$), 129.1 (s, $\text{C}^{7'}$), 128.4 (s, C^7), 126.1 (s, $\text{C}^{8'}$), 125.6 (s, C^8), 123.8 (s, C^2), 123.0 (s, $\text{C}^{12'}$), 119.9 (s, $\text{C}^{2'}$), 115.0 (s, $\text{C}^{11'}$), 63.3 (CH_2), 15.2 (s, CH_3).

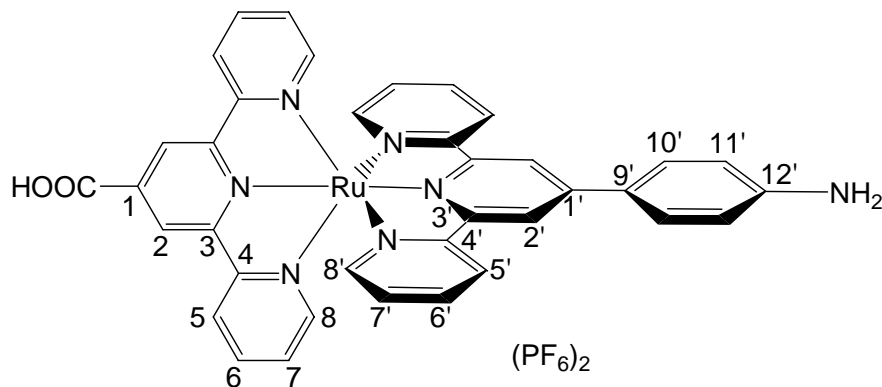
UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 502 nm ($35630 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, Ru).

IR (KBr): 3487 cm^{-1} (NH_2), 3096 cm^{-1} (CH_{Aryl}), 1723 cm^{-1} (C=O), 1258 cm^{-1} (C-O), 839 cm^{-1} (PF).

Emission (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 707 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 502 \text{ nm}$), $\phi = 3.5 \times 10^{-4}$.

Lebensdauer (CH_3CN) (**Anteil**): $\tau = 24.3 \text{ ns}$ (97%), 3.13 ns (3%), $\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$.

1d



Ansatz:	1c	150 mg	0.15 mmol
	NH ₄ PF ₆	164 mg	0.90 mmol

Durchführung: **1c** wurde in 50 ml 20%iger Schwefelsäure gelöst und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die Lösung mit Natronlauge auf pH 2 eingestellt und das Produkt durch Zugabe einer Lösung von NH₄PF₆ in 1 ml Wasser ausgefällt und abfiltriert. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde das Produkt als rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 120 mg (0.12 mmol, 80%)

Elementaranalyse: C₃₇H₂₇N₇O₂RuP₂F₁₂ (992.65)

ber.: C 44.77 H 2.74 N 9.88

gef.: C 45.05 H 3.27 N 9.74

MS (ESI⁺): m/z (%) = 351 (63) [M]²⁺.

¹H-NMR (d₆-DMSO, 200 MHz): 9.37 (s, 2H, **H**²); 9.29 (s, 2H, **H**^{2'}); 9.03 (m, 4H, **H**^{8,8'}); 8.21 (d, ³J_{HH} = 8.4Hz, 2H, **H**^{10'}); 8.00 (m, 4H, **H**^{6,6'}); 7.54 (d, ³J_{HH} = 5.0Hz, 2H, **H**⁵); 7.41 (d, ³J_{HH} = 5.0Hz, 2H, **H**^{5'}); 7.28 (dd, ³J_{HH} = 6.4Hz, 2H, **H**⁷); 7.18 (dd, ³J_{HH} = 6.4Hz, 2H, **H**^{7'}); 6.85 (d, ³J_{HH} = 8.4Hz, 2H, **H**^{11'}); 5.85 (s, 2H, NH₂).

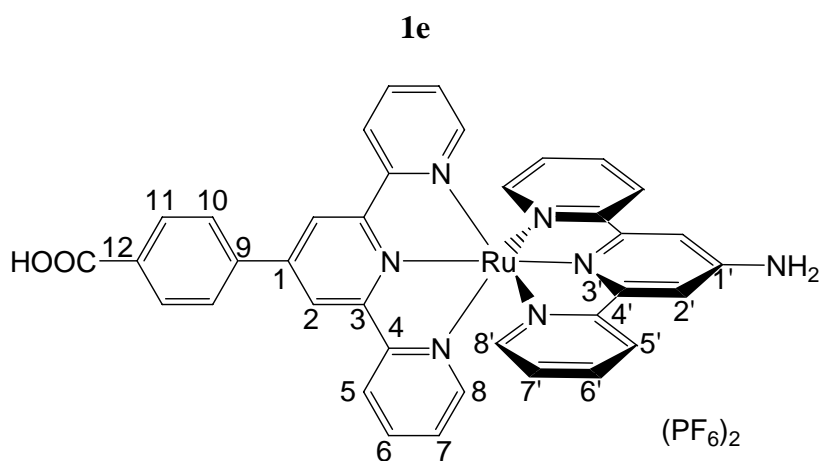
^{13}C -NMR (d_6 -DMSO, 50 MHz): 166.6 (s, COOH), 158.9, 158.4, 156.6, 155.1 (4 s, $\text{C}^{3,3',4,4'}$), 153.3 (s, $\text{C}^{5'}$), 152.8 (s, C^5), 148.9 (s, $\text{C}^{1'}$), 139.2 (s, C^6), 139.1 (s, $\text{C}^{6'}$), 137.7 (s, C^1), 129.8 (s, $\text{C}^{10'}$), 129.0 (s, $\text{C}^{7'}$), 128.4 (s, C^7), 126.0 (s, $\text{C}^{8'}$), 125.6 (s, C^8), 124.1 (s, C^2), 120.3 (s, $\text{C}^{2'}$), 116.6 (s, $\text{C}^{11'}$).

UV/Vis (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 501 \text{ nm} (36910 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}, \text{Ru})$.

IR (CsI): 3431 cm^{-1} (NH_2 , OH), 3099 cm^{-1} (CH_{Aryl}), 1708 cm^{-1} (C=O), 1247 cm^{-1} (C–O), 842 cm^{-1} (PF).

Emission (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 709 \text{ nm} (\lambda_{\text{exc}} = 501 \text{ nm}), \phi = 6.1 \times 10^{-4}$.

Lebensdauer (CH_3CN) (Anteil): $\tau = 25.8 \text{ ns} (93\%), 1.49 \text{ ns} (7\%), \lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$.



Ansatz:	RuCl ₃ (tpy-C ₆ H ₄ -COOH)	200 mg	0.36 mmol
	4'-Aminoterpyridin	89 mg	0.36 mmol
	N-Ethylmorpholin	0.2 ml	1.60 mmol
	NH ₄ PF ₆	164 mg	0.90 mmol

Durchführung: RuCl₃(tpy-C₆H₄-HOOC) und 4'-Aminoterpyridin wurden mit N-Ethylmorpholin in 8 ml absolutem Ethanol suspendiert und das Reaktionsgemisch für 15 min. in der Synthesemikrowelle bei max. 100 W auf 120°C erhitzt. Anschließend wurde die abgekühlte Lösung über Kieselgur filtriert und das Produkt aus dem Filtrat durch Zugabe einer Lösung von NH₄PF₆ in 1 ml Wasser ausgefällt und abfiltriert. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde das Produkt als rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 95 mg (0.10 mmol, 27%), C₃₇H₂₇F₁₂N₇O₂P₂Ru (992.65).

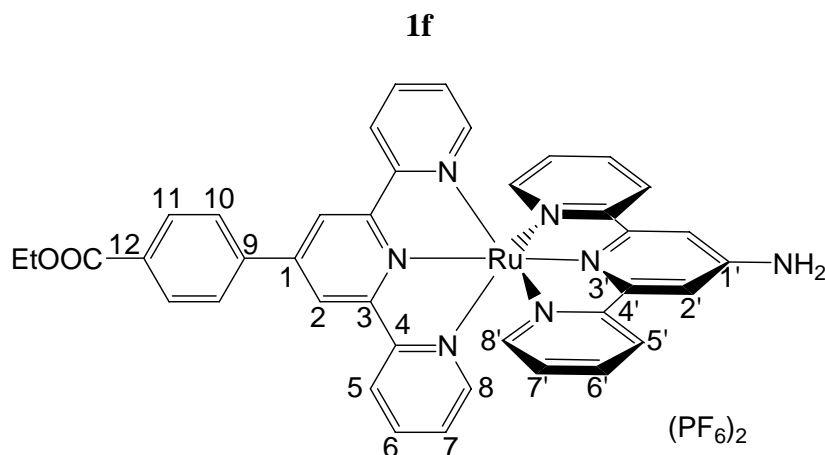
MS (ESI⁺): m/z (%) = 351 (100) [M]²⁺.

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 500 nm (24700 M⁻¹cm⁻¹, Ru).

IR (KBr): 3460 cm⁻¹ (NH₂, OH), 3076 cm⁻¹ (CH_{Aryl}), 1714 cm⁻¹ (C=O), 1250 cm⁻¹ (C-O), 842 cm⁻¹ (PF).

Emission (CH₃CN): λ_{max} = 674 nm (λ_{exc} = 500 nm), φ = 3.5 × 10⁻⁴.

Lebensdauer (CH₃CN) (Anteil): τ = 21.3 ns (3%), 3.17 ns (97%), λ_{exc} = 500 nm.



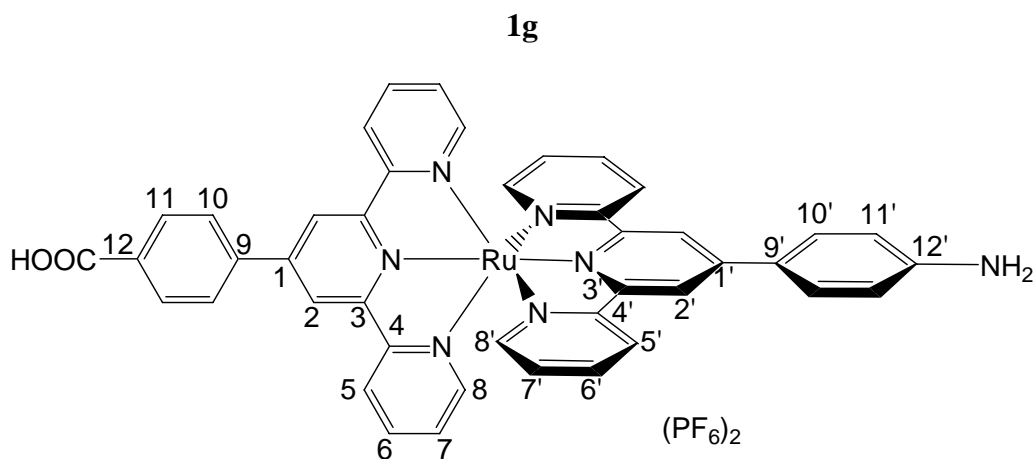
Ansatz:	RuCl ₃ (tpy-C ₆ H ₄ -COOEt)	105 mg	0.18 mmol
	4'-Aminoterpyridin	45 mg	0.18 mmol
	<i>N</i> -Ethylmorpholin	0.2 ml	1.60 mmol
	NH ₄ PF ₆	164 mg	0.90 mmol

Durchführung: RuCl₃(tpy-C₆H₄-COOEt) und 4'-Aminoterpyridin wurden mit *N*-Ethylmorpholin in 8 ml absolutem Ethanol suspendiert und das Reaktionsgemisch für 15 min. in der Synthesemikrowelle bei max. 100 W auf 120°C erhitzt. Anschließend wurde die abgekühlte Lösung über Kieselgur filtriert und das Produkt aus dem Filtrat durch Zugabe einer Lösung von NH₄PF₆ in 1 ml Wasser ausgefällt und abfiltriert. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde das Produkt als rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 60 mg (0.06 mmol, 33%), C₃₉H₃₁F₁₂N₇O₂P₂Ru (1020.71).

MS (ESI⁺): m/z (%) = 365.3 (100) [M]²⁺.

¹H-NMR (d₆-DMSO, 200 MHz): 9.46 (s, 2H, H²); 9.07 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, H¹¹); 8.53 (m, 2H, H⁵); 8.42 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, H¹⁰); 8.26 (m, 2H, H^{5'}); 8.04 (m, 4H, H^{2',6'}); 7.92 (dd, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2H, H^{6'}); 7.58 (m, 2H, H⁸); 7.35 (m, 4H, H^{7',8'}); 7.13 (m, 2H, H^{7'}); 4.41 (q, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 2H, CH₂); 1.39 (t, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 3H, CH₃); NH₂ nicht beobachtet.



Ansatz:	RuCl ₃ (tpy–C ₆ H ₄ –COOH)	168 mg	0.30 mmol
	4'-(4-Aminophenyl)terpyridin	97 mg	0.30 mmol
	<i>N</i> -Ethylmorpholin	0.2 ml	1.60 mmol
	NH ₄ PF ₆	164 mg	0.90 mmol

Durchführung: RuCl₃(tpy–C₆H₄–COOH) und 4'-(4-Aminophenyl)terpyridin wurden mit *N*-Ethylmorpholin in 8 ml absolutem Ethanol suspendiert und das Reaktionsgemisch für 15 min. in der Synthesemikrowelle bei max. 100 W auf 120°C erhitzt. Anschließend wurde die abgekühlte Lösung über Kieselgur filtriert und das Produkt aus dem Filtrat durch Zugabe einer Lösung von NH₄PF₆ in 1 ml Wasser ausgefällt und abfiltriert. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde das Produkt als rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 28 mg (0.03 mmol, 9%), C₄₃H₃₁F₁₂N₇O₂P₂Ru (1068.75).

MS (ESI⁺): m/z (%) = 389.6 (100) [M]²⁺.

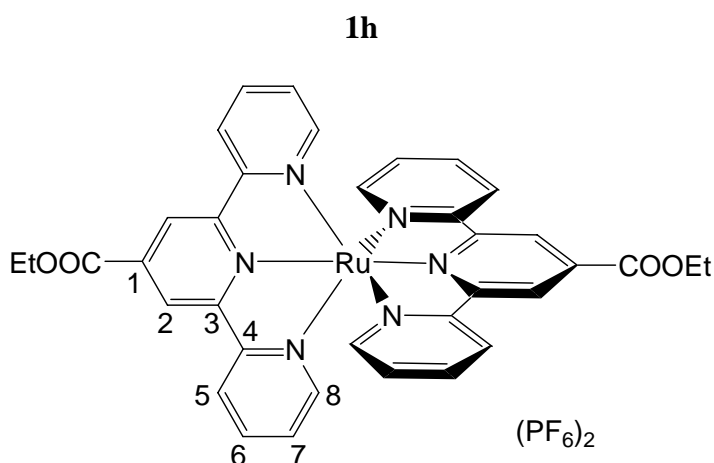
¹H-NMR (d₆-DMSO, 200 MHz): 9.50 (s, 2H, H²); 9.29 (s, 2H, H^{2'}); 9.08 (m, 4H, H^{11,8'}); 8.42 (d, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2H, H¹⁰); 8.20 (m, 4H, H^{5,10'}); 8.02 (m, 4H, H^{6,6'}); 7.52 (m, 4H, H^{8,5'}); 7.26 (m, 4H, H^{7,7'}); 6.85 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 2H, H^{11'}); 5.85 (s, 2H, NH₂).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 498 nm (26620 M⁻¹cm⁻¹, Ru)

IR (CsI): 3405 cm⁻¹ (NH₂, OH), 3071 cm⁻¹ (CH_{Aryl}), 1712 cm⁻¹ (C=O), 1249 cm⁻¹ (C–O), 843 cm⁻¹ (PF).

Emission (CH₃CN): $\lambda_{\text{max}} = 669 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 498 \text{ nm}$), $\phi = 2.0 \times 10^{-4}$.

Lebensdauer (CH₃CN) (Anteil): $\tau = 22.6 \text{ ns}$ (96%), 1.50 ns (4%), $\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$.



Ansatz:	RuCl ₃ (tpy–COOEt)	200 mg	0.39 mmol
	4'-(4-Benzoessäureethylester)terpyridin	119 mg	0.39 mmol
	<i>N</i> -Ethylmorpholin	0.2 ml	1.60 mmol
	NH ₄ PF ₆	191 mg	1.17 mmol

Durchführung: RuCl₃(tpy–COOEt) wurde mit 4'-(4-Benzoessäureethylester)terpyridin in 8 ml abs. Ethanol suspendiert, *N*-Ethylmorpholin zugespritzt und das Reaktionsgemisch für 15 min. in der Synthesemikrowelle bei max. 100 W auf 120°C erhitzt. Anschließend wurde die abgekühlte Lösung über Kieselgur filtriert und das Produkt aus dem Filtrat durch Zugabe einer Lösung von NH₄PF₆ in 1 ml Wasser ausgefällt und abfiltriert. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde das Produkt als rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 220 mg (0.22 mmol, 56%)

Elementaranalyse: C₃₆H₃₀N₆O₄RuP₂F₁₂ (1001.66)

ber.:	C 43.17	H 3.02	N 8.39
gef.:	C 42.88	H 3.15	N 8.38

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 200 MHz): 9.22 (s, 4H, H^2), 8.66 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.9$ Hz, 4H, H^5), 7.95 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, 4H, H^6), 7.35 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, 4H, H^7), 7.18 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 4H, H^8), 4.66 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4H, CH_2), 1.58 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 6H, CH_3).

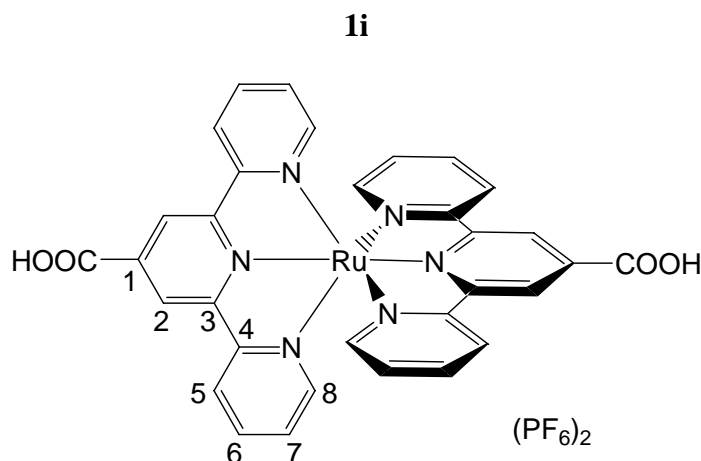
$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 50 MHz): 164.3 (s, COOEt), 156.2, 157.7 (2 s, $\text{C}^{3,4}$), 153.0 (s, C^8), 138.9 (s, C^6), 137.9 (s, C^1), 128.3 (s, C^7), 125.5 (s, C^5), 123.3 (s, C^2), 63.4 (s, CH_2), 14.0 (s, CH_3).

UV/Vis (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 489$ nm ($23410 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, Ru).

CV (CH_3CN , SCE, $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$): 1.42 V ($\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$), -1.01 V, -1.26 V (tpy/tpy $^-$).

Emission (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 652$ nm ($\lambda_{\text{exc}} = 489$ nm), $\phi = 1.6 \times 10^{-3}$.

Lebensdauer (CH_3CN) (Anteil): $\tau = 25.5$ ns (100%), $\lambda_{\text{exc}} = 500$ nm.



Ansatz:	1h	156 mg	0.16 mmol
	NH ₄ PF ₆	79 mg	0.48 mmol

Durchführung: **1h** wurde in 20 ml 20%iger Schwefelsäure gelöst und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die Lösung mit Natronlauge auf pH 2 eingestellt und das Produkt durch Zugabe einer Lösung von NH₄PF₆ in 1 ml Wasser ausgefällt und abfiltriert. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde das Produkt als rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 142 mg (0.15 mmol, 94%)

Elementaranalyse: C₃₂H₂₂N₆O₄RuP₂F₁₂ (945.55) • 3H₂O

ber.: C 38.45 H 2.82 N 8.41

gef.: C 38.30 H 2.53 N 8.59

¹H-NMR (CD₃CN, 200 MHz): 9.21 (s, 4H, **H**²), 8.64 (d, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 4H, **H**⁵), 7.93 (dd, ³J_{HH} = 8.9 Hz, 4H, **H**⁶), 7.33 (d, ³J_{HH} = 5.9 Hz, 4H, **H**⁷), 7.17 (dd, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 4H, **H**⁸).

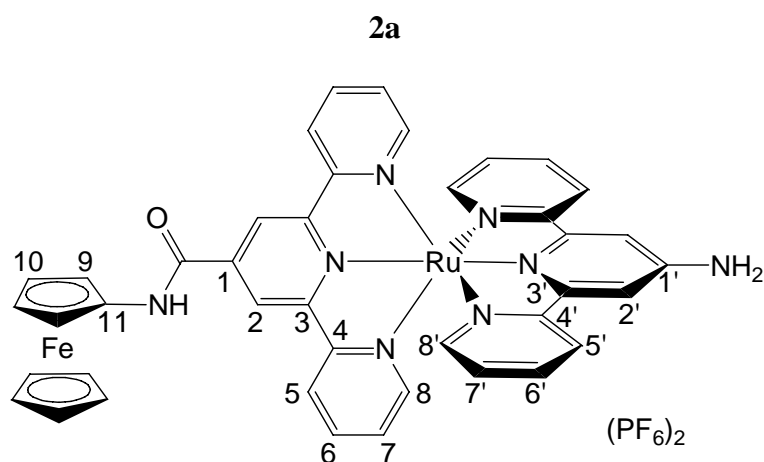
¹³C-NMR (CD₃CN, 50 MHz): 165.0 (s, COOH), 156.2; 157.8 (2 s, **C**^{3,4}), 153.1 (s, **C**⁸), 138.9 (s, **C**⁶), 137.8 (s, **C**¹), 128.9 **C**⁷), 125.6 (s, **C**⁵), 123.7 (s, **C**²).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 489 nm (24150 M⁻¹cm⁻¹, Ru).

CV (CH₃CN, SCE, *n*Bu₄NPF₆): 1.41 V (Ru^{II}/Ru^{III}), -0.96 V, -1.15 V (tpy/tpy⁻).

Emission (CH₃CN): λ_{max} = 656 nm (λ_{exc} = 489 nm), φ = 1.4 × 10⁻³.

6.3 Synthese der Amide mit Ferrocenylderivaten



Ansatz:	1b	150 mg	0.16 mmol
	Hydroxybenzotriazol	34 mg	0.25 mmol
	Dicyclocarbodiimid	52 mg	0.25 mmol
	Aminoferrocen	37 mg	0.11 mmol
	NH ₄ PF ₆	78 mg	0.48 mmol
	<i>N</i> -Ethylmorpholin	0.1 ml	

Durchführung: **1b** wurde mit HOBt und DCC in 25 ml Acetonitril gelöst und 2.5 h zur Aktivierung bei RT gerührt. Zu diesem Reaktionsgemisch wurde eine Lösung von Aminoferrocen und 0.1 ml *N*-Ethylmorpholin in 5 ml Acetonitril gegeben und für weitere 2.5 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Lösung über Kieselgur filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und das Produkt durch Zugabe von Diethylether im Überschuss ausgefällt und abfiltriert. Nach dem Umkristallisieren aus Acetonitril durch Zugabe eines Überschusses Et₂O wurde **2a** nach dem Trocknen im Vakuum als rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 150 mg (0.14 mmol, 88%)

Elementaranalyse: C₄₁H₃₂N₈ORuFeP₂F₁₂ (1099.59) • 2H₂O

Experimenteller Teil

ber.: C 43.36 H 3.20 N 9.87

gef.: C 43.44 H 3.61 N 10.07

MS (FAB⁺): m/z (%) = 810 (40) [$M-H$]⁺.

¹H-NMR (CD₃CN, 200 MHz): 9.26 (s, 1H, NH), 9.14 (s, 2H, H²), 8.64 (d, ³J_{HH} = 7.41 Hz, 2H, H⁵), 8.27 (d, ³J_{HH} = 8.00 Hz, 2H, H^{5'}), 7.97 (s, 2H, H^{2'}), 7.81–7.98 (m, 4H, H^{6,6'}), 7.56 (d, ³J_{HH} = 5.40 Hz, 2H, H⁸), 7.21–7.29 (m, 4H, H^{7,7'}), 7.05 (m, 2H, H^{8'}), 6.01 (s, 2H, NH₂), 4.98 (s, 2H, H⁹), 4.18 (s, 2H, H¹⁰), 4.02 (s, 5H, H^{Cp}).

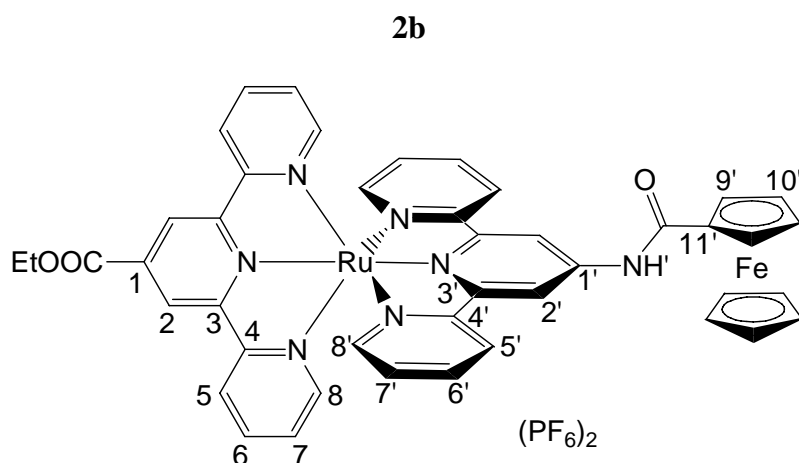
¹³C-NMR (CD₃CN, 50 MHz): 162.6 (s, CONH), 159.5 (s, C¹), 158.8, 158.6, 157.1, 156.4 (4 s, C^{3,3',4,4'}), 154.4 (s, C^{1'}), 153.1 (C^{8'}), 152.8 (s, C⁸), 138.5 (s, C^{6'}), 138.2 (s, C⁶), 128.2 (s, C⁷), 127.4 (s, C^{7'}), 124.8 (s, C⁵), 124.2 (s, C^{5'}), 121.6 (s, C²), 109.1 (s, C^{2'}), 68.3 (s, C⁹), 69.7 (s, C^{Cp}), 65.4 (s, C¹⁰), 62.4 (s, C¹¹).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{\max} (ϵ) = 497 nm (19570 M⁻¹cm⁻¹, Ru).

IR (Acetonitril): 3544 cm⁻¹ (OH, NH₂), 3063 cm⁻¹ (CH_{Aryl}), 1671 cm⁻¹ (Amid I), 1555 cm⁻¹ (Amid II), 831 cm⁻¹ (PF).

CV (CH₃CN, SCE, *n*Bu₄NPF₆): 1.30 V (Ru^{II}/Ru^{III}), 0.37 V (Fe^{II}/Fe^{III}), -1.21 V, -1.60 V (tpy/tpy⁻).

Emission (CH₃CN): λ_{\max} = 739 nm (λ_{exc} = 497 nm), ϕ = 6.2 × 10⁻⁵.



Ansatz:	1a	100 mg	0.11 mmol
	Ferrocenbenzotriazolester	37 mg	0.11 mmol
	Phosphazenenbase P ₁ - <i>t</i> Bu	53 mg	0.22 mmol
	NH ₄ PF ₆	54 mg	0.33 mmol

Durchführung: **1a** wurde mit Ferrocenbenzotriazolester und Phosphazenenbase P₁-*t*Bu in 15 ml abs. Acetonitril gelöst und 16 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und das Produkt durch Zugabe von Diethylether im Überschuss ausgefällt und abfiltriert. Nach dem Umkristallisieren aus heißem Ethanol durch Zugabe einer Lösung von NH₄PF₆ in 1 ml Wasser wurde **2b** nach dem Trocknen im Vakuum als rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 115 mg (0.10 mmol, 91%)

Elementaranalyse: C₄₄H₃₅N₇O₃RuFeP₂F₁₂ (1156.64) • H₂O

ber.: C 44.99 H 3.17 N 8.35

gef.: C 44.96 H 3.52 N 8.68

MS (FAB⁺): m/z (%) = 1113 (50) [M+PF₆]⁺, 866 (100) [M-H]⁺.

¹H-NMR (CD₃CN, 200 MHz): 9.43 (s, 1H, NH'), 9.28 (s, 2H, H^{2'}), 9.20 (s, 2H, H²), 8.67 (d, ³J_{HH} = 8.01 Hz, 2H, H⁵), 8.45 (d, ³J_{HH} = 8.01 Hz, 2H, H^{5'}), 7.90–8.01 (m, 4H, H^{6,6'}), 7.51 (d,

$^3J_{\text{HH}} = 5.00$ Hz, 2H, \mathbf{H}^8), 7.27 (m, 4H, $\mathbf{H}^{7,7'}$), 7.13 (m, 2H, \mathbf{H}^8), 5.17 (s, 2H, $\mathbf{H}^{9'}$), 4.62–4.72 (m, 4H, $\mathbf{H}^{10'}$, \mathbf{CH}_2), 4.42 (s, 5H, $\mathbf{H}^{\text{Cp}'}$), 1.59 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.01$ Hz, 3H, \mathbf{CH}_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 50 MHz): 171.2 (s, CONH'), 164.5 (s, COOEt), 157.8 (s, \mathbf{C}^1), 158.4, 158.2, 157.0, 155.2 (4 s, $\mathbf{C}^{3,3',4,4'}$), 153.2 (s, $\mathbf{C}^{8'}$), 152.7 (s, \mathbf{C}^8), 148.0 (s, $\mathbf{C}^{1'}$), 138.8 (s, $\mathbf{C}^{6'}$), 138.5 (s, \mathbf{C}^6), 128.3 (s, \mathbf{C}^7), 127.8 (s, $\mathbf{C}^{7'}$), 125.2 (s, \mathbf{C}^5), 124.8 (s, $\mathbf{C}^{5'}$), 123.1 (s, \mathbf{C}^2), 114.0 (s, $\mathbf{C}^{2'}$), 75.0 (s, $\mathbf{C}^{9'}$), 72.5 (s, $\mathbf{C}^{10'}$), 70.6 (s, $\mathbf{C}^{\text{Cp}'}$), 69.5 (s, $\mathbf{C}^{11'}$), 63.3 (s, \mathbf{CH}_2), 14.1 (s, \mathbf{CH}_3).

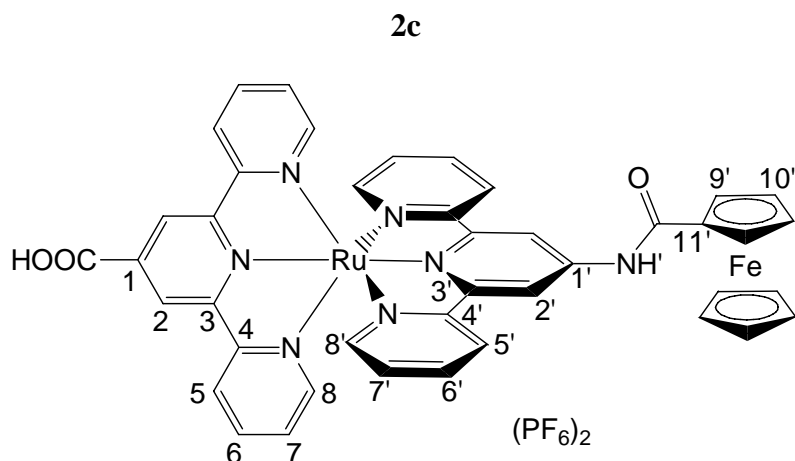
UV/Vis (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) = 497$ nm ($26819 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, Ru).

IR (Acetonitril): 3543 cm^{-1} (OH, NH), 3085 cm^{-1} (CH_{Aryl}), 1726 cm^{-1} (C=O), 1682 cm^{-1} (Amid I), 1575 cm^{-1} (Amid II), 841 cm^{-1} (PF).

CV (CH_3CN , SCE, $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$): 1.05 V ($\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$), 0.64 V ($\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$), -1.10 V, -1.55 V (irr.) (tpy/tpy $^-$).

Emission (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 704$ nm ($\lambda_{\text{exc}} = 497$ nm), $\phi = 3.7 \times 10^{-4}$.

Lebensdauer (CH_3CN) (**Anteil**): $\tau = 13.6$ ns (93%), 1.0 ns (3%), $\lambda_{\text{exc}} = 500$ nm.



Ansatz:	2b	209 mg	0.18 mmol
	Phosphazenenbase P _{1-t} Bu	87 mg	0.36 mmol
	NH ₄ PF ₆	88 mg	0.54 mmol

Durchführung: **3b** wurde mit Phosphazenenbase in 15 ml Acetonitril und 5 ml H₂O gelöst und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Lösung im Vakuum eingedunstet, mit H₂O verdünnt und mit Schwefelsäure angesäuert. Danach wurde das Produkt durch Zugabe einer Lösung von NH₄PF₆ in 1 ml Wasser ausgefällt, abfiltriert und **2c** nach dem Trocknen im Vakuum und mehrmaligem Umkristallisieren aus CH₃CN/Et₂O als rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 106 mg (0.09 mmol, 50%)

Elementaranalyse: C₄₂H₃₁N₇O₃RuFeP₂F₁₂ (1128.58) • 2H₂O

ber.: C 43.31 H 3.03 N 8.42

gef.: C 43.41 H 3.21 N 8.54

MS (FAB⁺): m/z (%) = 984 (44) [M+PF₆]⁺, 838 (63) [M-H]⁺.

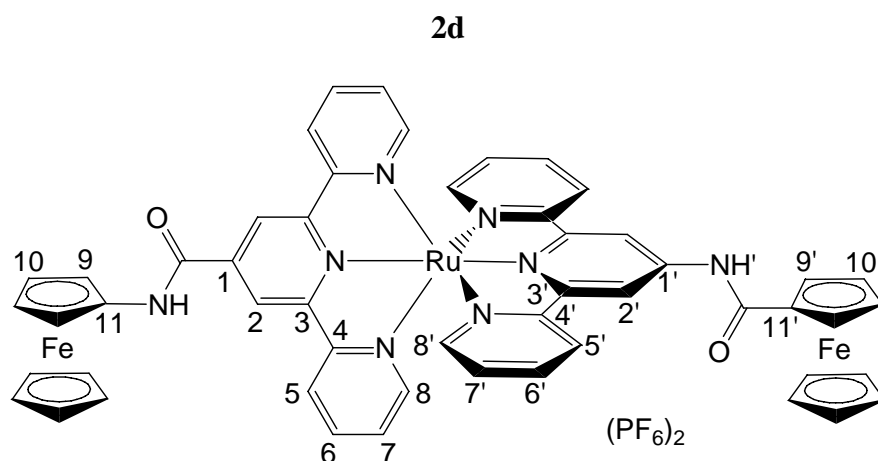
¹H-NMR (CD₃CN, 200 MHz): 10.40 (s, 1H, NH'), 9.57 (s, 2H, H^{2'}), 9.35 (s, 2H, H²), 8.60 (m, 4H, H^{5,5'}), 7.91 (m, 4H, H^{6,6'}), 7.47 (m, 2H, H⁸), 7.39 (m, 2H, H^{8'}), 7.15 (m, 4H, H^{7,7'}), 5.36 (s, 2H, H^{9'}), 4.67 (s, 2H, H^{10'}), 4.41 (s, 5H, H^{Cp'}).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 497 nm (25350 M⁻¹cm⁻¹, Ru).

IR (CsI): 3479 cm^{-1} (OH, NH), 3094 cm^{-1} (CH_{Aryl}), 1705 cm^{-1} (C=O), 1674 cm^{-1} (Amid I), 1521 cm^{-1} (Amid II), 1579 cm^{-1} (C=N, C=C), 1258 cm^{-1} (C–O), 842 cm^{-1} (PF).

Emission (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 701 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 497 \text{ nm}$), $\phi = 7.9 \times 10^{-4}$.

Lebensdauer (CH_3CN) (Anteil): $\tau = 22.2 \text{ ns}$ (96%), 0.6 ns (4%), $\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$.



Ansatz:	2a	100 mg	0.09 mmol
	Ferrocenylbenzotriazolester	38 mg	0.11 mmol
	Phosphazenenbase P ₁ - <i>t</i> Bu	43 mg	0.18 mmol
	NH ₄ PF ₆	44 mg	0.27 mmol

Durchführung: **2a** wurde mit Ferrocenylbenzotriazolester und Phosphazenenbase P₁-*t*Bu in 15 ml abs. Acetonitril gelöst und 16 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und das Produkt durch Zugabe von Diethylether im Überschuss ausgefällt und abfiltriert. Nach dem Umkristallisieren aus heißem Ethanol durch Zugabe einer Lösung von NH₄PF₆ in 1 ml Wasser wurde **2d** nach dem Trocknen im Vakuum als rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 110 mg (0.08 mmol, 89%)

Elementaranalyse: C₅₂H₄₀N₈O₂RuFe₂P₂F₁₂ (1311.62) • 5H₂O

ber.: C 44.56 H 3.60 N 7.99

gef.: C 44.40 H 3.60 N 8.11

MS (FAB⁺): m/z (%) = 1167 (92) [M+PF₆]⁺, 1021 (100) [M-H]⁺.

¹H-NMR (CD₃CN, 200 MHz): 9.31 (s, 1H, NH'), 9.24 (s, 2H, H^{2'}), 9.14 (s, 2H, H²), 9.02 (s, 1H, NH), 8.65 (d, ³J_{HH} = 8.01 Hz, 2H, H⁵), 8.43 (d, ³J_{HH} = 8.01 Hz, 2H, H^{5'}), 7.89–8.02 (m,

4H, $\mathbf{H}^{6,6'}$), 7.52 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.20$ Hz, 2H, \mathbf{H}^8), 7.11–7.33 (m, 6H, $\mathbf{H}^{7,7',8'}$), 5.14 (s, 2H, $\mathbf{H}^{9'}$), 4.98 (s, 2H, \mathbf{H}^9), 4.66 (s, 2H, $\mathbf{H}^{10'}$), 4.41 (s, 5H, $\mathbf{H}^{\text{Cp}'}$), 4.31 (s, 5H, \mathbf{H}^{Cp}), 4.20 (s, 2H, \mathbf{H}^{10}).

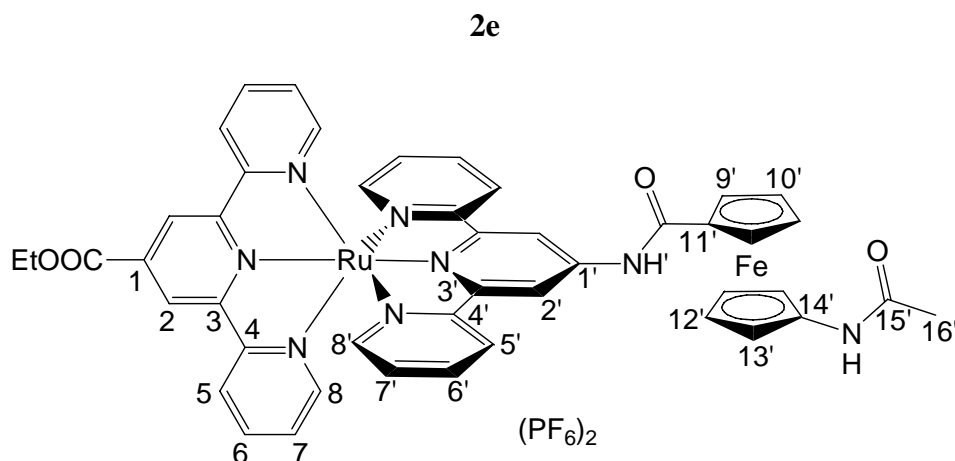
$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 50 MHz): 158.6, 158.5, 158.3, 158.1 (4 s, $\text{C}^{3,3',4,4'}$), 156.6 (s, C^1), 155.3 (s, $\text{C}^{1'}$), 153.1 (s, $\text{C}^{8'}$), 152.9 (s, C^8), 138.8 (s, $\text{C}^{6'}$), 138.5 (s, C^6), 128.2 (s, C^7), 127.4 (s, $\text{C}^{7'}$), 125.0 (s, C^5), 124.7 (s, $\text{C}^{5'}$), 121.7 (s, C^2), 114.0 (s, $\text{C}^{2'}$), 74.9 (s, $\text{C}^{11'}$), 72.5 (s, C^9), 70.6 (s, $\text{C}^{\text{Cp}'}$), 69.8 (s, C^{Cp}), 69.5 (s, $\text{C}^{10'}$), 68.3 (s, C^{11}), 65.4 (s, C^9), 62.4 (s, C^{10}), CONH nicht aufgelöst.

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 492 nm (25370 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, Ru).

IR (Acetonitril): 3544 cm^{-1} (NH), 3087 cm^{-1} (CH_{Aryl}), 1676 cm^{-1} (Amid I), 1518 cm^{-1} (Amid II), 841 cm^{-1} (PF).

CV (CH_3CN , SCE, $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$): 1.30 V ($\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$), 0.37 V ($\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$), 0.66 V ($\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$), -1.18 V, -1.50 V (irr.) (tpy/tpy $^-$).

Emission (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 704$ nm ($\lambda_{\text{exc}} = 492$ nm), $\phi = 1.2 \times 10^{-5}$.



Ansatz:	1a	150 mg	0.16 mmol
	1'-Acetamidferrocen-1-benzotriazolester	71 mg	0.18 mmol
	Phosphazenenbase P ₁ - <i>t</i> Bu	77 mg	0.32 mmol
	NH ₄ PF ₆	78 mg	0.48 mmol

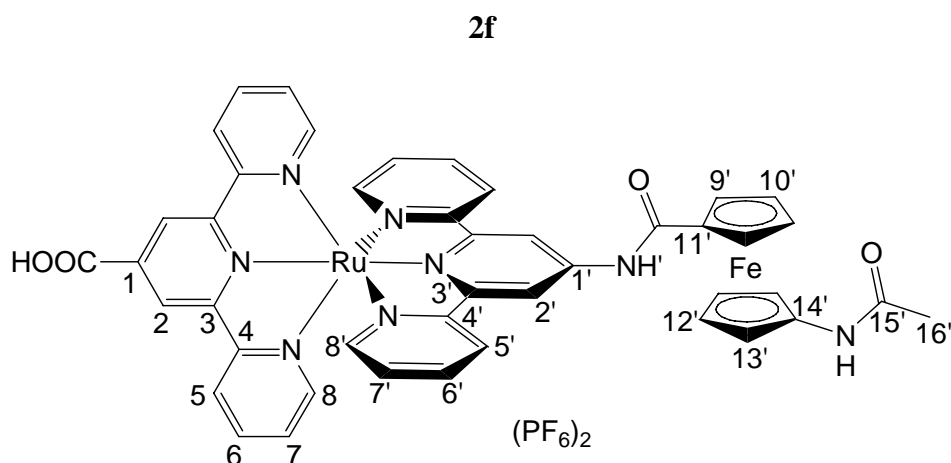
Durchführung: **1a** wurde mit 1'-Acetamidferrocen-1-benzotriazolester und Phosphazenenbase P₁-*t*Bu in 15 ml abs. Acetonitril gelöst und 20 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und das Produkt durch Zugabe von Diethylether im Überschuss ausgefällt und abfiltriert. Nach dem Umkristallisieren aus heißem Ethanol durch Zugabe einer Lösung von NH₄PF₆ in 1 ml Wasser wurde **2e** nach dem Trocknen im Vakuum als rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 185 mg (0.15 mmol, 94%), C₄₆H₃₇F₁₂FeN₇O₄P₂Ru (1198.67)

¹H-NMR (CD₃CN, 200 MHz): 10.67 (s, 1H, NH'), 9.37 (s, 2H, H^{2'}), 9.19 (s, 2H, H²), 8.66 (d, ³J_{HH} = 8.00 Hz, 2H, H⁵), 8.40 (d, ³J_{HH} = 8.00 Hz, 2H, H^{5'}), 8.12 (s, 1H, NH), 7.88–8.00 (m, 4H, H^{6,6'}), 7.53 (d, ³J_{HH} = 5.20 Hz, 2H, H⁸), 7.22–7.28 (m, 4H, H^{8,7}), 7.08–7.14 (m, 2H, H⁷), 4.92 (s, 2H, H^{9'}), 4.64–4.71 (m, 6H, H^{10',12'}, CH₂), 4.24 (s, 2H, H^{13'}), 2.19 (s, 3H, H^{16'}), 1.58 (t, 3H, CH₃).

Experimenteller Teil

^{13}C -NMR (CD_3CN , 50 MHz): 171.3 (s, CONH), 170.7 (s, C^{15}), 164.5 (s, CO), 158.4, 158.2, 155.9, 155.1 (4 s, $\text{C}^{3,3',4,4'}$), 157.0 (s, C^1), 153.2 ($\text{C}^{8'}$), 152.7 (s, C^8), 138.9 (s, $\text{C}^{6'}$), 138.5 (s, C^6), 128.3 (s, C^7), 127.8 (s, $\text{C}^{7'}$), 127.5 (s, $\text{C}^{1'}$), 125.2 (s, C^5), 124.7 (s, $\text{C}^{5'}$), 123.1 (s, C^2), 113.8 (s, $\text{C}^{2'}$), 77.5 (s, C^{11}), 72.6 (s, C^9), 70.4 (s, C^{12}), 67.4 (s, C^{14}), 66.3 (s, C^{10}), 63.5 (s, C^{13}), 63.3 (s, CH_2), 53.3 (s, C^{16}), 14.1 (s, CH_3).



Ansatz:	2e	100 mg	0.08 mmol
	Phosphazenenbase P ₁ - <i>t</i> Bu	39 mg	0.16 mmol
	NH ₄ PF ₆	39 mg	0.24 mmol

Durchführung: **2e** wurde mit Phosphazenenbase P₁-*t*Bu in 15 ml Acetonitril und 5 ml H₂O gelöst und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Lösung im Vakuum eingedunstet, mit H₂O verdünnt und mit Schwefelsäure angesäuert. Danach wurde das Produkt durch Zugabe einer Lösung von NH₄PF₆ in 1 ml Wasser ausgefällt, abfiltriert und **2f** nach dem Trocknen im Vakuum als rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 73 mg (0.06 mmol, 75%)

Elementaranalyse: C₄₄H₃₄N₈O₄RuFeP₂F₁₂ (1185.64) • 3H₂O

ber.: C 42.63 H 3.25 N 9.04

gef.: C 42.30 H 3.12 N 9.28

MS (FAB⁺): m/z (%) = 1041 (48) [M+PF₆]⁺, 895 (86) [M-H]⁺.

¹H-NMR (CD₃CN, 200 MHz): 10.68 (s, 1H, NH'), 9.38 (s, 2H, H^{2'}), 9.21 (s, 2H, H²), 8.66 (d, ³J_{HH} = 8.00 Hz, 2H, H⁵), 8.41 (d, ³J_{HH} = 8.00 Hz, 2H, H^{5'}): 8.13 (s, 1H, NH),: 7.89–8.00 (m, 4H, H^{6,6'}), 7.54 (d, ³J_{HH} = 5.20 Hz, 2H, H⁸), 7.23–7.30 (m, 4H, H^{8,7'}), 7.10–7.16 (m, 2H, H⁷), 4.93 (s, 2H, H^{9'}), 4.65 (m, 4H, H^{10',12'}), 4.26 (s, 2H, H^{13'}); 2.23 (s, 3H, H^{16'}).

^{13}C -NMR (CD_3CN , 50 MHz): 158.4, 158.2, 155.1, 154.4 (4 s, $\text{C}^{3,3',4,4'}$), 157.0 (s, C^1), 153.2 (s, $\text{C}^{8'}$), 152.7 (s, C^8), 138.9 (s, $\text{C}^{6'}$), 138.4 (s, C^6), 128.3 (s, C^7), 127.8 (s, $\text{C}^{7'}$), 127.4 (s, $\text{C}^{1'}$), 125.2 (s, C^5), 124.7 (s, $\text{C}^{5'}$), 123.4 (s, C^2), 113.8 (s, $\text{C}^{2'}$), 77.5 (s, C^{11}), 72.6 (s, C^9), 70.4 (s, C^{12}), 67.0 (s, C^{14}), 66.3 (s, C^{10}), 63.5 (s, C^{13}), 53.3 (s, C^{16}), CO nicht beobachtet.

UV/Vis (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) = 496 \text{ nm} (25100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}, \text{Ru})$.

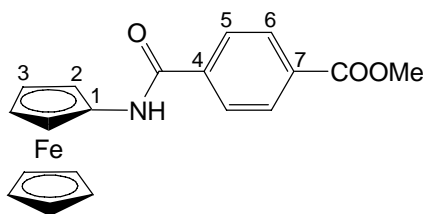
IR (CsI): 3467 cm^{-1} (OH, NH), 3075 cm^{-1} (CH_{Aryl}), 1705 cm^{-1} (C=O), 1674 cm^{-1} (Amid I), 1524 cm^{-1} (Amid II), 1563 cm^{-1} (C=N, C=C), 1291 cm^{-1} (C-O), 840 cm^{-1} (PF).

CV (CH_3CN , SCE, $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$): 1.26 V ($\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$), 0.58 V ($\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$), -1.25 V, -1.57 V (irr., tpy/tpy $^-$).

Emission (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 719 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 496 \text{ nm}$), $\phi = 7.2 \times 10^{-4}$.

Lebensdauer (CH_3CN) (Anteil): $\tau = 21.7 \text{ ns}$ (97%), 0.81 ns (3%), $\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$.

2g



Ansatz:	Aminoferrocen	500 mg	2.50 mmol
	(4-Carbonsäuremethylester)benzoesäurechlorid ^[121]	497 mg	2.50 mmol
	DIPEA	0.4 ml	

Durchführung: (4-Carbonsäuremethylester)benzoesäurechlorid, Aminoferrocen und DiPEA wurden im Eisbad bei 0°C in 75 ml Dichlormethan gelöst und 18 h bei dieser Temperatur gerührt. Dann wurde die Lösung mit Dichlormethan auf 200 ml verdünnt und mit 1 M HCl und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Extrahieren der wässrigen Phasen mit Dichlormethan, wurden die vereinigten organischen Phasen über NaSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Anschließend wurde der Rückstand in wenig THF gelöst, mit einem Überschuss Petrolether ausgefällt und das gelbe Produkt nach dem Trocknen im Vakuum isoliert.

Ausbeute: 750 mg (2.07 mmol, 83%).

Elementaranalyse: C₁₉H₁₇FeNO₃ (363.19) • 0.33 H₂O

ber.: C 61.81 H 4.82 N 3.79

gef.: C 61.96 H 4.74 N 3.76

MS (FAB⁺): m/z (%) = 363.2 [M]⁺ (100%).

¹H-NMR (d₈-THF, 400 MHz): 9.00 (s, 1H, NH), 8.08 (d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 2H, H⁶), 7.96 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 2H, H⁵), 4.80 (s, 2H, H²), 4.12 (s, 5H, H^{Cp}), 3.98 (s, 2H, H³), 3.89 (s, 3H, CH₃).

Experimenteller Teil

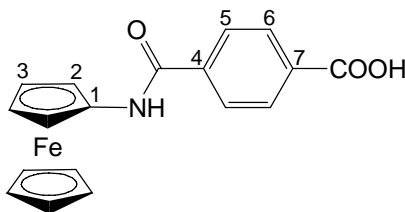
^{13}C -NMR (d_8 -THF, 100 MHz): 160.2 (s, CONH), 166.3 (s, COOMe), 129.9 (s, C^6), 128.8 (s, C^7), 128.0 (s, C^5), 126.4 (s, C^4), 104.8 (s, C^1), 69.6 (s, C^{Cp}), 64.8 (s, C^3), 61.8 (s, C^2), 52.2 (s, CH_3).

UV/Vis (THF): λ_{max} (ε): 378 (1320); 450 (700).

IR (CsI): 3366 cm^{-1} (NH), 3092 cm^{-1} (CH_{Aryl}), 2952 cm^{-1} (CH_{alkyl}), 1702 cm^{-1} (C=O), 1670 cm^{-1} (Amid I), 1542 cm^{-1} (Amid II), 1285 cm^{-1} (C–O).

CV (THF, SCE, $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$): 0.47 V ($\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$).

2h



Ansatz:	2g	350 mg	0.96 mmol
	Phosphazenenbase P ₁ - <i>t</i> Bu	53 mg	0.22 mmol

Durchführung: **2g** und Phosphazenenbase P₁-*t*Bu wurden in 30 ml Acetonitril gelöst und auf 82°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden 10 ml H₂O zugespritzt und anschließend 4 h unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde die Lösung im Vakuum eingeeengt (10 ml) und mit 1 M HCl angesäuert. Das dabei ausgefallene gelbe Produkt wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 285 mg (0.81 mmol, 98%)

Elementaranalyse: C₁₈H₁₅FeNO₃ (349.04) • 0.25 H₂O

ber.:	C 61.09	H 4.49	N 3.96
gef.:	C 60.81	H 4.42	N 4.10

MS (FAB⁺): m/z (%) = 349.2 [M]⁺ (100%).

¹H-NMR (d₈-THF, 400 MHz): 11.61 (s, 1H, COOH), 8.98 (s, 1H, NH), 8.09 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2H, H⁶), 7.94 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2H, H⁵), 4.80 (s, 2H, H²), 4.12 (s, 5H, H^{Cp}), 3.98 (s, 2H, H³).

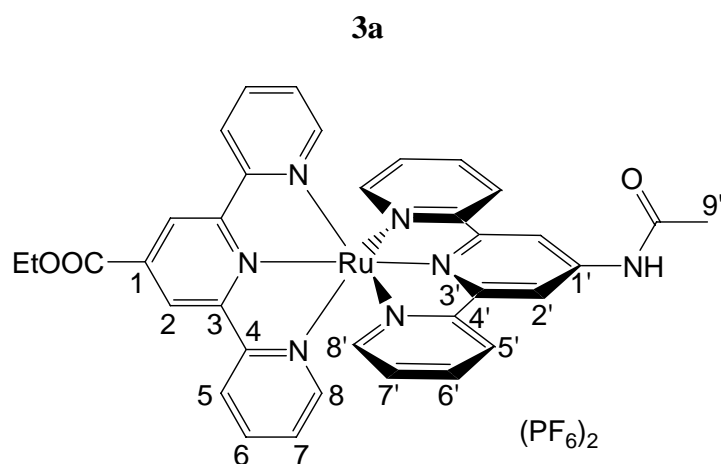
¹³C-NMR (d₈-THF, 100 MHz): 171.5 (s, CONH), 165.6 (s, COOH), 130.4 (s, C⁶), 129.9 (s, C⁷), 128.1 (s, C⁵), 126.7 (s, C⁴), 102.8 (s, C¹), 69.8 (s, C^{Cp}), 64.9 (s, C³), 62.0 (s, C²).

UV/Vis (THF): λ_{max} (ε): 369 (1720); 456 (790).

IR (CsI): 3487 cm^{-1} (NH), 3316 cm^{-1} (OH), 3092 cm^{-1} (CH_{Aryl}), 1692 cm^{-1} (C=O), 1657 cm^{-1} (Amid I), 1543 cm^{-1} (Amid II), 1292 cm^{-1} (C–O).

CV (THF, SCE, $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$): 0.45 V ($\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$).

6.4 Synthese weiterer Amide



Ansatz:	1a	150 mg	0.16 mmol
	Essigsäureanhydrid	24 mg	0.24 mmol
	Phosphazenenbase P ₁ - <i>t</i> Bu	27 mg	0.98 mmol
	NH ₄ PF ₆	78 mg	0.48 mmol

Durchführung: **1a** und Essigsäureanhydrid wurden in 15 ml abs. Acetonitril gelöst und nach Zugabe von Phosphazenenbase P₁-*t*Bu für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in Ethanol aufgenommen und das Produkt durch Zugabe einer Lösung von NH₄PF₆ in 1 ml Wasser ausgefällt und abfiltriert. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde das Produkt als rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 150 mg (0.15 mmol, 94%)

Elementaranalyse: C₃₅H₂₉N₇O₃RuP₂F₁₂ (986.65) • 6H₂O

ber.: C 37.78 H 3.89 N 8.81

gef.: C 37.74 H 3.90 N 9.06

MS (FAB⁺): m/z (%) = 842 (45) [M+PF₆]⁺, 896 (100) [M-H]⁺.

¹H-NMR (CD₃CN, 400 MHz): 9.42 (s, 1H, NH), 9.18 (s, 2H, H²), 8.96 (s, 2H, H^{2'}), 8.65 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, H⁵), 8.38 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, H^{5'}), 7.86–7.99 (m, 4H, H^{6,6'}), 7.46 (d, ³J_{HH} = 5.2 Hz, 2H, H⁸), 7.20–7.25 (m, 4H, H^{7,7'}), 7.11 (ddd, ³J_{HH} = 6.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.20 Hz,

2H, $\mathbf{H}^{8'}$), 4.65 (q, ${}^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 2H, \mathbf{CH}_2), 2.37 (s, 3H, $\mathbf{H}^{9'}$), 1.56 (t, ${}^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 3H, \mathbf{CH}_3).

${}^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 100 MHz): 171.5 (s, NHCO), 165.0 (s, COOEt), 158.6 (2C), 158.0, 157.4 (3 s, $\text{C}^{3,3',4,4'}$), 153.7 (s, $\text{C}^{8'}$), 153.3 (s, C^8), 148.1 (s, $\text{C}^{1'}$), 139.2 (s, $\text{C}^{6'}$), 139.0 (s, C^6), 137.0 (s, C^1), 128.7 (s, C^7), 128.3 (s, $\text{C}^{7'}$), 125.7 (s, C^5), 125.3 (s, $\text{C}^{5'}$), 123.6 (s, C^2), 113.8 (s, $\text{C}^{2'}$), 63.7 (s, CH_2), 24.8 (s, $\text{C}^{9'}$), 14.6 (s, CH_3).

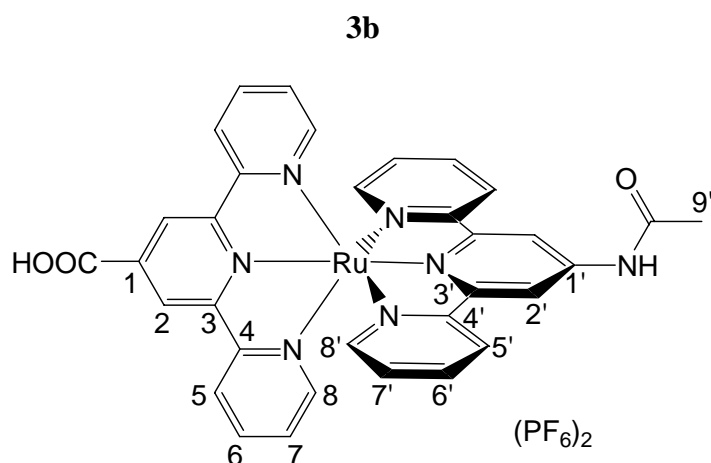
UV/Vis (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) = 491$ nm ($21600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, Ru), .

IR (CsI): 3433 cm^{-1} (OH, NH), 3046 cm^{-1} (CH_{Aryl}), 2936 cm^{-1} (CH_{Alkyl}), 1717 cm^{-1} (C=O), 1683 cm^{-1} (Amid I), 1525 cm^{-1} (Amid II), 1563 cm^{-1} (C=N, C=C), 1253 cm^{-1} (C–O), 874 cm^{-1} (PF).

CV (CH_3CN , SCE, $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$): 1.25 V ($\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$), -1.15 V, -1.73 V (irr.) (tpy/tpy^-).

Emission (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 690$ nm ($\lambda_{\text{exc}} = 491$ nm), $\phi = 1.6 \times 10^{-3}$.

Lebensdauer (CH_3CN) (Anteil): $\tau = 21.7$ ns (100%), $\lambda_{\text{exc}} = 500$ nm.



Ansatz:	1b	150 mg	0.16 mmol
	Acetylchlorid	20 ml	
	NH ₄ PF ₆	78 mg	0.48 mmol

Durchführung: **1b** wurde in 20 ml Acetylchlorid gelöst und für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in Acetonitril aufgenommen und das Rohprodukt durch Zugabe eines Überschusses Diethylether gefällt und abfiltriert. Anschließend wurde **3b** in kochendem H₂O gelöst und durch Zugabe einer Lösung von NH₄PF₆ in 1 ml Wasser ausgefällt und abfiltriert. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde das Produkt als rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 80 mg (0.08 mmol, 51%)

Elementaranalyse: C₃₃H₂₅N₇O₃RuP₂F₁₂ (958.60) • 4H₂O

ber.: C 38.46 H 3.23 N 9.51

gef.: C 38.63 H 3.13 N 9.68

MS (FAB⁺): m/z (%) = 814 (16) [M+PF₆]⁺

¹H-NMR (CD₃CN, 200 MHz): 9.46 (s, 1H, NH), 9.19 (s, 2H, H²), 8.96 (s, 2H, H^{2'}), 8.64 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, H⁵), 8.39 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, H^{5'}), 7.86–7.98 (m, 4H, H^{6,6'}), 7.45 (d, ³J_{HH} = 5.2 Hz, 2H, H⁸), 7.19–7.28 (m, 4H, H^{7,7'}), 7.11 (ddd, ³J_{HH} = 6.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.20 Hz, 2H, H^{8'}), 2.37 (s, 3H, H^{9'}).

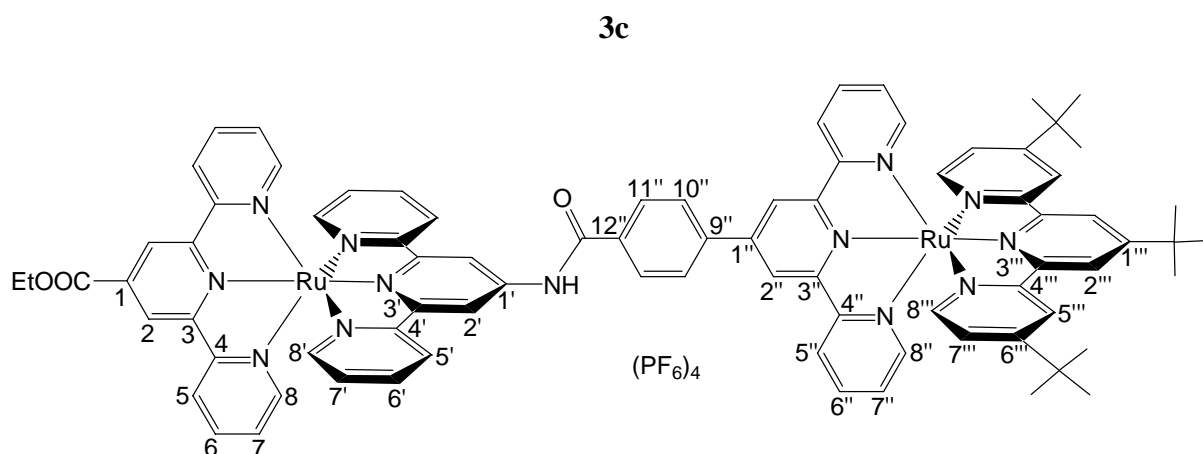
^{13}C -NMR (CD_3CN , 50 MHz): 159.4, 159.3, 158.1, 156.6 (4 s, $\text{C}^{3,3',4,4'}$), 154.4 (s, $\text{C}^{8'}$), 154.0 (s, C^8), 154.4 (s, $\text{C}^{1'}$), 139.9 (s, $\text{C}^{6'}$), 139.7 (s, C^6), 137.0 (s, C^1), 129.4 (s, C^7), 129.1 (s, $\text{C}^{7'}$), 126.4 (s, C^5), 126.1 (s, $\text{C}^{5'}$), 124.6 (s, C^2), 114.5 (s, $\text{C}^{2'}$), 25.5 (s, $\text{C}^{9'}$), COOEt und NHCO nicht beobachtet.

UV/Vis (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) = 493 \text{ nm} (22210 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}, \text{Ru})$.

IR (CsI): 3454 cm^{-1} (OH, NH), 3085 cm^{-1} (CH_{Aryl}), 2936 cm^{-1} (CH_{Alkyl}), 1711 cm^{-1} (C=O), 1689 cm^{-1} (Amid I), 1525 cm^{-1} (Amid II), 1563 cm^{-1} (C=N, C=C), 1246 cm^{-1} (C–O), 841 cm^{-1} (PF).

Emission (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 699 \text{ nm} (\lambda_{\text{exc}} = 493 \text{ nm}), \phi = 1.3 \times 10^{-3}$.

Lebensdauer (CH_3CN) (Anteil): $\tau = 21.3 \text{ ns} (95\%), 4.1 \text{ ns} (5\%), \lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$.



Ansatz:	Komplex X ^[102]	150 mg	0.13 mmol
	Dicyclohexylcarbodiimid	46 mg	0.22 mmol
	Hydroxybenzotriazol	30 mg	0.22 mmol
	1a	140 mg	0.15 mmol
	Phosphazenenbase P ₁ - <i>t</i> Bu	0.2 ml	

Durchführung: **3c**, DCC und HOBt wurden in 15 ml abs. Acetonitril gelöst und 45 min. bei RT gerührt. Dann wurden **1a** und Phosphazenenbase P₁-*t*Bu gelöst in 5 ml Acetonitril zugespritzt und die Reaktionslösung weitere 8 h gerührt. Nach dem Filtrieren der Reaktionslösung über Kieselgur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 5 ml heißem Ethanol aufgenommen, mit einer Lösung von NH₄PF₆ in 1 ml Wasser versetzt und das Rohprodukt durch Zugabe von H₂O im Überschuss ausgefällt und abfiltriert. Nach dem Umkristallisieren aus Ethanol/CH₂Cl₂ und Trocknen im Vakuum wurde **3c** als rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 125 mg (0.09 mmol, 50%)

Elementaranalyse: C₈₂H₇₅N₁₃O₃Ru₂P₄F₂₄ (2072.56) • H₂O

ber.: C 47.11 H 3.71 N 8.71

gef.: C 46.99 H 3.71 N 8.88

MS (ESI⁺): m/z (%) = 497.5 (100) [M-H]³⁺, 428.2 (55) [M-2H]²⁺, 373.4 (18) [M]⁴⁺.

¹H-NMR (CD₃CN, 200 MHz): 10.07 (s, 1H, NH), 9.33 (s, 2H, H^{2'}), 9.21 (s, 2H, H^{2''}), 9.11 (s, 2H, H²), 8.81 (s, 2H, H^{2'''}), 8.63 – 8.70 (m, 4H, H^{5''}, H⁵), 8.41 – 8.52 (m, 8H, H^{5'}, H^{5'''}, H^{10''}, H^{11''}), 7.97 – 7.99 (m, 6H, H⁶, H^{6'}, H^{6''}), 7.53 (d, ³J_{HH} = 5.0 Hz, 2H, H⁸), 7.25 – 7.31 (m, 10H, H⁷, H^{7''}, H⁸, H^{8''}, H^{8'''}), 7.15 – 7.22 (m, 4H, H^{7'}, H^{7'''}), 4.64 (q, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2H, CH₂), 1.77 (s, 9H, CH₃'), 1.59 (t, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2H, CH₃), 1.33 (s, 18H, CH₃'').

¹³C-NMR (CD₃CN, 50 MHz): 166.8 (s, CONH), 164.5 (s, COOEt), 163.5 (s, C^{12''}), 162.0 (s, C^{9'}), 158.6, 158.5, 158.3, 158.1, 156.6, 156.3, 155.5, 155.3 (8 s, C^{3,3',3'',3'''},4,4',4'',4''''), 153.3, 152.8, 152.7, 152.2 (4 s, C^{8',8'''},8'',8), 147.6 (s, C^{1'}), 146.4 (s, C^{1''}), 141.6 (s, C¹), 138.9, 138.6, 138.3 (3 s, C^{6,6',6''}), 136.77 (s, C^{1'''}), 135.3 (s, C^{6'''}), 129.7, 128.7, 128.3, 128.0 (4 s, C^{7,7',7'',7'''}), 125.3, 125.0, 124.9, 124.7 (4 s, C^{5,5',5'',5'''}), 123.2 (s, C²), 122.4 (s, C^{2''}), 122.2, 121.7 (2 s, C^{10'',11''}), 114.3 (2C) (s, C^{2',2'''}), 63.3 (s, CH₂), 36.8 (s, C^{q'}), 35.7 (s, C^{q''}), 30.6 (s, CH₃'), 29.9 (s, CH₃''), 14.9 (s, CH₃).

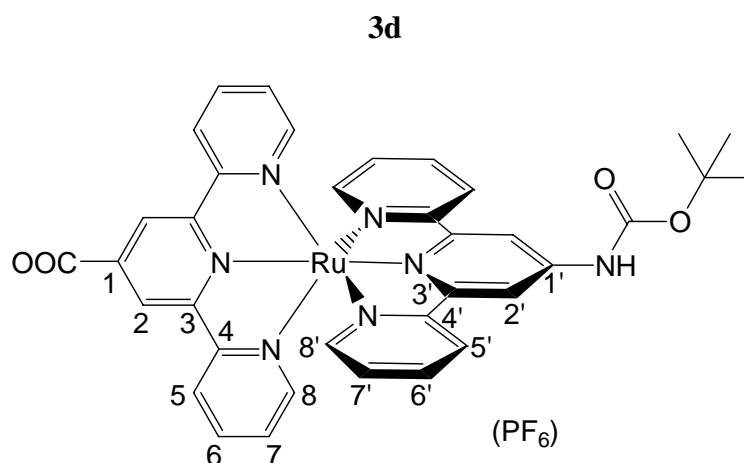
UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 496 nm (46550 M⁻¹cm⁻¹, Ru).

IR (CsI): 3453 cm⁻¹ (OH, NH), 3076 cm⁻¹ (CH_{Aryl}), 2968 (CH_{Alkyl}), 1689 cm⁻¹ (C=O, Amid I), 1526 cm⁻¹ (Amid II), 1612 cm⁻¹ (C=N, C=C), 1255 cm⁻¹ (C–O), 841 cm⁻¹ (PF).

CV (CH₃CN, SCE, *n*Bu₄NPF₆): 1.18 V (Ru^{II}/Ru^{III}), 1.28 V (Ru^{II}/Ru^{III}), -1.11 V, -1.24 V, -1.57 V, -1.87 V (irr.) (tpy/tpy⁻).

Emission (CH₃CN): λ_{max} = 692 nm (λ_{exc} = 496 nm), φ = 1.4 × 10⁻³.

Lebensdauer (CH₃CN) (Anteil): τ = 21.6 ns (100%), λ_{exc} = 500 nm.



Ansatz:	1a	200 mg	0.21 mmol
	Di- <i>tert</i> -butyldicarbonat	231 mg	1.06 mmol
	Phosphazenenbase P ₁ - <i>t</i> Bu	27 mg	0.98 mmol
	NH ₄ PF ₆	78 mg	0.48 mmol

Durchführung: **1a** und Di-*tert*-butyldicarbonat wurden in 15 ml abs. Acetonitril gelöst und nach Zugabe von Phosphazenenbase-P₁-*t*Bu für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden 5 ml H₂O zugespritzt und weitere 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in Acetonitril aufgenommen und das Rohprodukt mit einem Überschuss Diethylether ausgefällt und abfiltriert. Durch Umkristallisieren aus einer wässrigen Lösung durch Zugabe einer Lösung von NH₄PF₆ in 1 ml Wasser wurde das reine Produkt ausgefällt und abfiltriert. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde **3d** als rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 172 mg (0.20 mmol, 94%)

Elementaranalyse: C₃₆H₃₀N₇O₄RuPF₆ (870.70) • 4H₂O

ber.: C 45.86 H 4.06 N 10.40

gef.: C 45.99 H 4.16 N 10.71

MS (FAB⁺): m/z (%) = 726 (8) [M]⁺.

¹H-NMR (CD₃CN, 200 MHz): 10.30 (s, 1H, NH), 9.32 (s, 2H, H²), 9.26 (s, 2H, H^{2'}), 8.61 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, H⁵), 8.52 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, H^{5'}), 7.86 – 7.93 (m, 4H, H^{6,6'}), 7.44 (d, ³J_{HH} = 5.5 Hz, 2H, H⁸), 7.37 (d, ³J_{HH} = 5.5 Hz, 2H, H^{8'}), 7.11 – 7.19 (m, 4H, H^{7,7'}), 1.68 (s, 9H, CH₃).

¹³C-NMR (CD₃CN, 50 MHz): 167.0 (s, CO), 158.8 (s, C³), 158.5 (s, C^{3'}), 156.5 (s, C⁴), 155.6 (s, C^{4'}), 153.3 (s, CO^{Boc}), 153.2 (s, C^{8'}), 152.8 (s, C⁸), 148.4 (s, C¹), 143.7 (s, C^{1'}), 138.7 (s, C^{6'}), 138.4 (s, C⁶), 128.0 (s, C⁷), 127.9 (s, C^{7'}), 125.1 (s, C²), 124.6 (s, C⁵), 123.8 (s, C^{5'}), 112.7 (s, C^{2'}), 82.7 (s, C_q^{Boc}), 28.0 (s, CH₃).

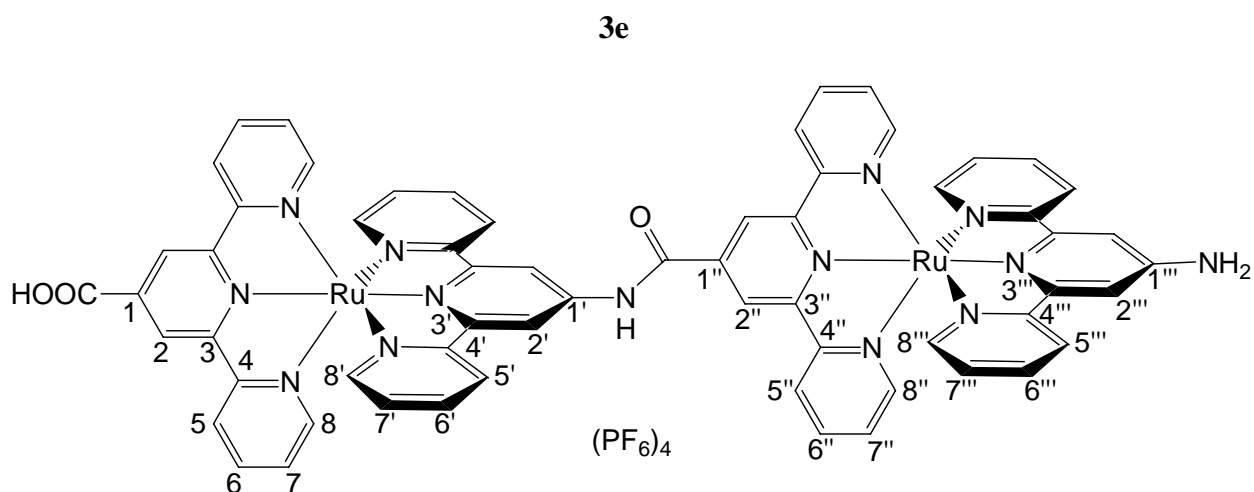
UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 489 nm (19990 M⁻¹cm⁻¹, Ru).

IR (CsI): 3431 cm⁻¹ (OH, NH), 3094 cm⁻¹ (CH_{Aryl}), 2980 cm⁻¹ (CH_{Alkyl}), 1722 cm⁻¹ (C=O), 1651 cm⁻¹ (Amid I), 1528 cm⁻¹ (Amid II), 1564 cm⁻¹ (C=N, C=C), 1249 cm⁻¹ (C–O), 843 cm⁻¹ (PF).

CV (CH₃CN, SCE, nBu₄NPF₆): 1.27 V (Ru^{II}/Ru^{III}), -1.39 V (irr.), -1.66 V (irr.) (tpy/tpy⁻).

Emission (CH₃CN): λ_{max} = 699 nm (λ_{exc} = 489 nm), φ = 1.0 × 10⁻⁴.

Lebensdauer (CH₃CN) (Anteil): τ = 20.9 ns (92%), 1.09 ns (8%), λ_{exc} = 500 nm.



Ansatz:	3d	100 mg	0.12 mmol
	1a	109 mg	0.12 mmol
	PyBOP	72 mg	0.14 mmol
	Phosphazenenbase P_1-tBu	0.2 ml	
	Essigsäure	0.5 ml	

Durchführung: **3d** und PyBOP wurden in 15 ml abs. Acetonitril gelöst und 45 min. bei RT gerührt. Dann wurden **1a** und Phosphazenenbase P_1-tBu gelöst in 5 ml Acetonitril zugespritzt und die Reaktionslösung 2h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden 5 ml H_2O zum Reaktionsgemisch gegeben und weitere 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 2 ml Acetonitril aufgenommen, mit Essigsäure angesäuert und das Rohprodukt durch Zugabe von H_2O im Überschuss ausgefällt und abfiltriert. Nach dem Umkristallisieren aus Aceton/ H_2O und Trocknen im Vakuum wurde **3e** als rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 170 mg (0.09 mmol, 75%)

Elementaranalyse: C₆₂H₄₄N₁₄O₃RuP₄F₂₄ (1815.10) • C₃H₆O

ber.: C 41.68 H 2.69 N 10.47

gef.: C 41.53 H 2.85 N 10.22

MS (ESI⁺): m/z (%) = 309.0 (100) [M]⁴⁺, 412.6 (94) [M-H]³⁺

¹H-NMR (CD₃CN, 200 MHz): 11.30 (s, 1H, NH), 9.51 (s, 2H, H^{2'}), 9.45 (s, 2H, H^{2''}), 9.24 (s, 2H, H²), 8.77 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, H^{5''}), 8.69 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, H⁵), 8.61 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, H^{5'}), 8.33 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, H^{5'''}), 7.86 – 8.07 (m, 10H, H^{2'''}, H⁶, H^{6'}, H^{6''}, H^{6'''}), 7.65 (d, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, H⁸), 7.57 (ddd, ³J_{HH} = 5.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.20 Hz, 2H, H^{8''}), 7.29 – 7.37 (m, 8H, H⁷, H^{7''}, H^{8'}, H^{8'''}), 7.08 – 7.22 (m, 2H, H^{7'}, H^{7'''}), 5.83 (bs, 2H, NH₂).

¹³C-NMR (CD₃CN, 50 MHz): 165.0 (s, COOH), 159.4, 159.0, 158.8, 158.7, 158.1, 157.4, 156.3, 155.0 (8 s, C^{3,3',3'',3''',4,4',4'',4'''}), 157.1 (s, C^{1''}), 153.8 (s, C^{8'}), 153.7 (s, C^{8'''}), 153.4 (s, C^{8''}), 153.2 (s, C⁸), 147.9 (s, C^{1'}), 139.4, 139.2, 139.2, 138.8 (4 s, C^{6,6',6'',6'''}), 138.9 (s, C¹), 137.3 (s, C^{1'''}), 128.9, 128.8, 128.6, 128.0 (4 s, C^{7,7',7'',7'''}), 125.9, 125.6, 125.5, 124.9 (4 s, C^{5,5',5'',5'''}), 124.0 (s, C²), 122.6 (s, C^{2''}), 115.3 (s, C^{2'}), 109.7 (s, C^{2'''}), CONH nicht beobachtet.

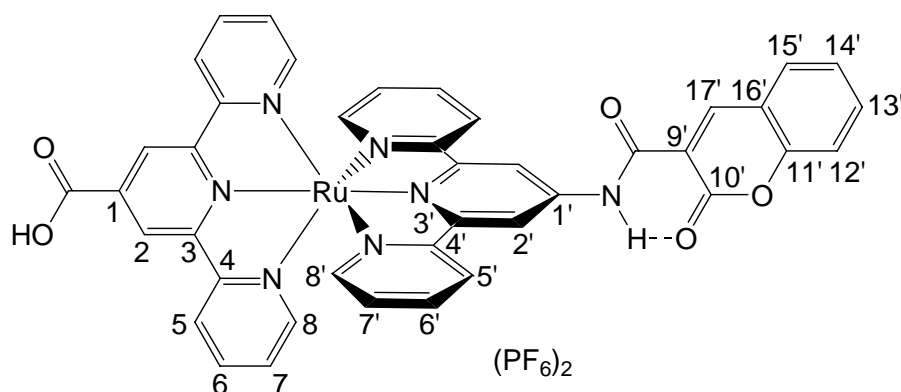
UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 522 nm (50620 M⁻¹cm⁻¹, Ru).

IR (CsI): 3458 cm⁻¹ (OH, NH), 3077 cm⁻¹ (CH_{Aryl}), 1687 cm⁻¹ (C=O, Amid I), 1526 cm⁻¹ (Amid II), 1562 cm⁻¹ (C=N, C=C), 1245 cm⁻¹ (C–O), 838 cm⁻¹ (PF).

CV (CH₃CN, SCE, nBu₄NPF₆): 1.06 V (Ru^{II}/Ru^{III}), 1.29 V (Ru^{II}/Ru^{III}), -1.10 V, -1.32 V, -1.53 V (alle irr.) (tpy/tpy⁻).

Emission (CH₃CN): λ_{max} = 750 nm (λ_{exc} = 522 nm), φ = 1.6 × 10⁻³.

Lebensdauer (CH₃CN) (Anteil): τ = 22.4 ns (99%), 1.8 ns (1%), λ_{exc} = 500 nm.

3f


Ansatz:	1b	200 mg	0.22 mmol
	3-Cumarinsäurechlorid	50 mg	0.24 mmol
	NH ₄ PF ₆	78 mg	0.48 mmol

Durchführung: **1b** und 3-Cumarinsäurechlorid wurden in 20 ml abs. Acetonitril gelöst und für 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in Acetonitril aufgenommen, mit H₂O verdünnt und das Produkt durch Zugabe einer Lösung von NH₄PF₆ in 1 ml Wasser ausgefällt und abfiltriert. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde das Produkt als rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 200 mg (0.18 mmol, 82%)

Elementaranalyse: C₄₁H₂₉N₇O₅RuP₂F₁₂ (1088.70) • 4H₂O

ber.: C 42.42 H 3.04 N 8.45

gef.: C 42.08 H 2.81 N 8.71

MS (FAB⁺): m/z (%) = 944 (45) [M+PF₆]⁺, 798 (100) [M-H]⁺.

¹H-NMR (CD₃CN, 200 MHz): 11.38 (s, 1H, NH), 9.26 (s, 2H, H²), 9.23 (s, 2H, H^{2'}), 9.20 (s, 1H, H^{17'}), 8.66 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, H⁵), 8.51 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, H^{5'}), 7.85–8.04 (m, 6H, H^{6,6',12',15'}), 7.53–7.60 (m, 2H, H^{13',14'}), 7.48 (d, ³J_{HH} = 5.4 Hz, 2H, H⁸), 7.30 (d, ³J_{HH} = 5.2 Hz, 2H, H^{8'}), 7.10–7.26 (m, 4H, H^{7,7'}).

¹³C-NMR (CD₃CN, 50 MHz): 166.2 (s, C^{10'}), 163.0 (s, C^{9'}), 162.4 (s, C^{11'}), 158.7 (2C), 157.1, 156.2 (3 s, C^{3,3',4,4'}), 155.7 (s, C^{16'}), 153.7 (s, C^{8'}), 153.3 (s, C⁸), 151.3 (s, C^{17'}), 146.7

(s, C^{1'}), 139.2 (s, C^{6'}), 139.0 (s, C⁶), 138.6 (s, C¹), 136.4 (s, C^{12'}), 131.7 (s, C^{15'}), 128.6 (s, C⁷), 128.4 (s, C^{7'}), 126.8 (s, C^{13'}), 126.8 (s, C^{14'}), 125.7 (s, C⁵), 125.5 (s, C^{5'}), 124.0 (s, C²), 115.2 (s, C^{2'}), COOH, CONH nicht beobachtet.

UV/Vis (CH₃CN): $\lambda_{\max} (\varepsilon) = 496 \text{ nm} (18950 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}, \text{Ru}), 339 (35740 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}, \text{Cumarin})$.

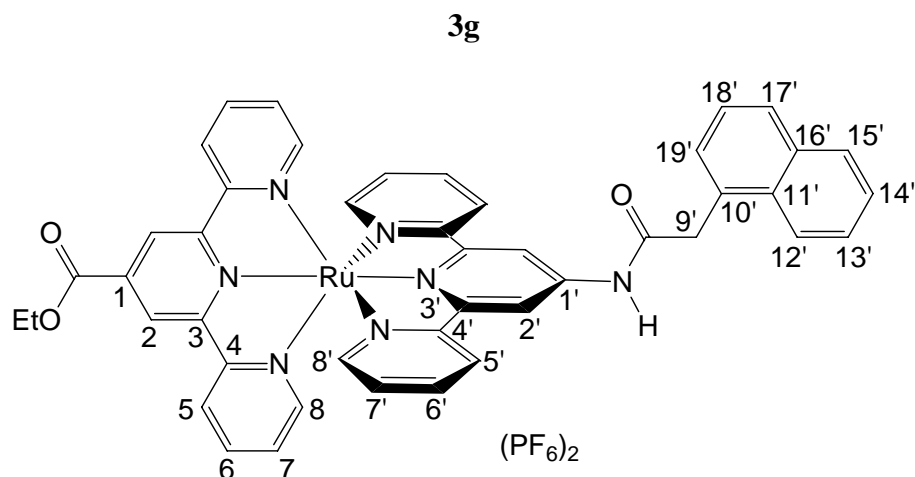
IR (CsI): 3479 cm⁻¹ (OH, NH), 3056 cm⁻¹ (CH_{Aryl}), 1717 cm⁻¹ (C=O), 1674 cm⁻¹ (Amid I), 1526 cm⁻¹ (Amid II), 1575 cm⁻¹ (C=N, C=C), 1234 cm⁻¹ (C–O), 842 cm⁻¹ (PF).

CV (CH₃CN, SCE, nBu₄NPF₆): 1.29 V (Ru^{II}/Ru^{III}), -0.903 (irr.), -1.05 V (irr.), -1.27 V (irr.) (Cum/Cum⁻, tpy/tpy⁻).

Emission (CH₃CN): $\lambda_{\max} = 699 (\lambda_{\text{exc}} = 496 \text{ nm}), \phi = 6.9 \times 10^{-4}$.

Lebensdauer (CH₃CN) (Anteil): $\tau = 19.3 \text{ ns} (97\%), 2.1 (3\%), \lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm};$

$\tau = 19.6 \text{ ns} (81\%), 2.9 (8\%), 0.38 (11\%), \lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}.$



Ansatz:	1a	50 mg	0.06 mmol
	1-Naphthalinylessigsäurechlorid	192 mg	0.94 mmol
	NH ₄ PF ₆	30 mg	0.18 mmol

Durchführung: **1a**, 1-Naphthalinylessigsäurechlorid und 2 Tropfen DMF wurden in 10 ml abs. Acetonitril gelöst und für 24 h bei RT gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und das Produkt durch Zugabe eines Überschusses Diethylether ausgefällt und abfiltriert. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde das Produkt als rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 55 mg (0.05 mmol, 83%)

Elementaranalyse: C₄₅H₃₅N₇O₃RuP₂F₁₂ (1112.80)

ber.: C 48.57 H 3.17 N 8.81

gef.: C 48.73 H 3.42 N 8.73

MS (ESI⁺): m/z (%) = 968 (38) [M+PF₆]⁺, 412 (100) [M]²⁺.

¹H-NMR (CD₃CN, 400 MHz): 9.68 (s, 1H, NH), 9.17 (s, 2H, H²), 8.99 (s, 2H, H^{2'}), 8.64 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, H⁵), 8.36 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, H^{5'}), 8.22 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 1H, H^{12'}), 8.00 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H, H^{15'}), 7.92–7.96 (m, 3H, H^{6,17'}), 7.86 (ddd, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 2H, H^{6'}), 7.63–7.68 (m, 2H, H^{13',14'}), 7.57–7.61 (m, 2H, H^{18',19'}), 7.45 (d, ³J_{HH} = 5.2 Hz, 2H, H⁸), 7.26 (d, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 2H, H^{8'}), 7.21 (ddd, ³J_{HH} = 5.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 2H,

H⁷), 7.09 (ddd, ³J_{HH} = 5.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 2H, **H⁷**), 4.64 (q, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, **CH₂**), 4.47 (s, 2H, **H⁹**), 1.57 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 3H, **CH₃**).

¹³C-NMR (CD₃CN, 100 MHz): 172.2 (s, CONH), 165.0 (s, COOEt), 158.6, 158.5, 157.4, 155.8 (4 s, **C^{3,3',4,4'}**), 153.7 (s, **C^{8'}**), 153.3 (s, **C⁸**), 147.9 (s, **C^{1'}**), 139.2 (s, **C^{6'}**), 138.0 (s, **C⁶**), 137.1 (s, **C¹**), 134.9 (s, **C^{16'}**), 133.2 (s, **C^{11'}**), 132.0 (s, **C^{10'}**), 129.7 (s, **C^{15'}**), 129.6 (s, **C^{13'}**), 129.1 (s, **C^{17'}**), 128.7 (s, **C⁷**), 128.4 (s, **C^{7'}**), 127.5 (s, **C^{14'}**), 127.0 (s, **C^{19'}**), 126.7 (s, **C^{18'}**), 125.7 (s, **C⁵**), 125.4 (s, **C^{5'}**), 125.0 (s, **C^{12'}**), 123.6 (s, **C²**), 114.1 (s, **C^{2'}**), 63.8 (s, **CH₂**), 42.4 (s, **C^{9'}**), 14.6 (s, **CH₃**).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 494 nm (23530 M⁻¹cm⁻¹, Ru), 227 nm (10370 M⁻¹cm⁻¹, Naphthalin).

IR (CsI): 3453 cm⁻¹ (OH, NH), 3077 cm⁻¹ (CH_{Aryl}), 1721 cm⁻¹ (C=O), 1690 cm⁻¹ (Amid I), 1525 cm⁻¹ (Amid II), 1564 cm⁻¹ (C=N, C=C), 1255 cm⁻¹ (C–O), 842 cm⁻¹ (PF).

CV (CH₃CN, SCE, *n*Bu₄NPF₆): 1.28 V (Ru^{II}/Ru^{III}), -0.96 V (irr.), -1.22 V (irr.), -1.74 V (tpy/tpy⁻, Naph/Naph⁻).

Emission (CH₃CN): λ_{max} = 683 nm (λ_{exc} = 494 nm), φ = 1.2 × 10⁻³.

Lebensdauer (CH₃CN) (Anteil): τ = 18.7 ns (100%).

6.5 Festphasensynthese

Allgemeine Vorschrift:

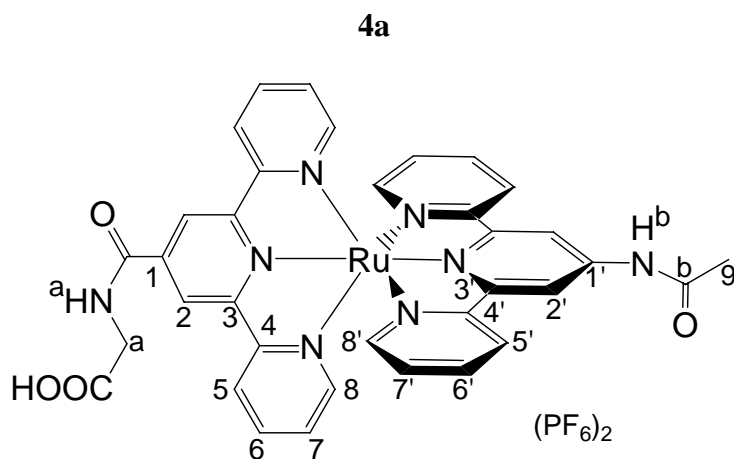
Ansatz:	TentaGel S Wang (Beladung 0,27 mmol/g)	500 mg	0.15 mmol
	Fmoc-Gly-Cl	94 mg	0.29 mmol
	1b	175 mg	0.19 mmol
	PyBOP	119 mg	0.23 mmol

Durchführung: TentaGel S Wang- Harz wurde kurz in 20 ml abs. Dichlormethan gequollen. Dann wurden Fmoc-Gly-Cl^[122] und Pyridin zugegeben und die Suspension für zwei Stunden in einem Überkopfschüttler geschüttelt. Das Lösungsmittel wurde abfiltriert und der Rückstand drei Mal mit Dichlormethan (15 ml) gewaschen. Die gesamte Prozedur wurde noch einmal wiederholt, um vollständige Beladung zu gewährleisten. Die Beladung mit Gly-Fmoc wurde durch die UV- Absorption des abgespaltenen Fmoc bei 290 nm bestimmt.^[49]

Standard-Entschützung: Die Fmoc- Schutzgruppe wurde durch Zugabe einer Dichlormethan/Piperidin- Mischung (5/1, 15 ml) und 30 min. Schütteln abgespalten. Anschließend wurde das Harz drei Mal mit Dichlormethan und zwei Mal mit Acetonitril gewaschen.

1b wurde in 10 ml Acetonitril gelöst und 12 h über Molsieb geschüttelt, um das Kristallwasser zu entfernen. Zur Aktivierung wurde Pyridin (0.2 ml) und PyBOP zugegeben und die Reaktionslösung für weitere 12 h geschüttelt. Dann wurde sie zum TentaGel-Gly-NH₂ filtriert und diese Suspension wurde wieder für 12 h geschüttelt. Nach dem Filtrieren wurde das Harz drei Mal mit Acetonitril und drei Mal mit Dichlormethan (je 15 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhielt tiefrotes TentaGel-Gly-<Ru>-NH₂.

Standard-Abspaltung vom Harz: Die Produkte wurden durch Zugabe von 10 ml TFA und Schütteln der Suspension für 45 min. vom Harz abgespalten. Nach dem Filtrieren wurde mit 10 ml Acetonitril gewaschen und die vereinten Lösungen im Vakuum eingedampft. Der jeweilige Rückstand wurde in 2 ml Acetonitril aufgenommen, mit 30 ml H₂O verdünnt und das Produkt durch Zugabe einer Lösung von NH₄PF₆ (3 eq) in 5 ml H₂O ausgefällt, abfiltriert und im Vakuum getrocknet.



Ansatz:	TentaGel–Gly–<Ru>–NH ₂	500 mg	0.15 mmol
	Acetylchlorid	34 mg	0.44 mmol

Durchführung: Acetylchlorid und Pyridin (0.2 ml) wurden in 15 ml Dichlormethan gelöst und zum TentaGel–Gly–<Ru>–NH₂ gegossen. Die Suspension wurde 12 h geschüttelt, dann filtriert und das Harz anschließend drei Mal mit Dichlormethan (15 ml) gewaschen. Nach der Standard-Abspaltung vom Harz wurde **4a** als rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 123 mg (0.12 mmol, 80%)

Elementaranalyse: C₃₅H₂₈N₈O₄RuP₂F₁₂ (1015.65) • 2H₂O

ber.:	C 39.97	H 3.07	N 10.65
gef.:	C 39.77	H 3.19	N 10.47

MS (ESI⁺): m/z (%) = 724.1 (13) [M]⁺, 362.5 (100) [M]²⁺

HR-MS (ESI⁺): m/z ber. (%) für C₃₅H₂₈N₈O₄Ru²⁺ = 363.06329, gef. 363.06356

¹H-NMR (CD₃CN, 400 MHz): 9.60 (s, 1H, NH^b), 9.07 (s, 2H, H²), 8.99 (s, 2H, H^{2'}), 8.59 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, H⁵), 8.39 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, H^{5'}), 8.16 (t, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 1H, NH^a), 7.95 (dd, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 8.0 Hz, 2H, H⁶), 7.89 (dd, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 8.0 Hz, 2H, H^{6'}), 7.45 (d, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 2H, H⁸), 7.30 (d, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 2H, H^{8'}), 7.22 (dd, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 6.4 Hz, 2H, H⁷), 7.11 (dd, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 6.8 Hz, 2H, H^{7'}), 4.32 (d, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 2H, CH₂^a), 2.36 (s, 3H, H⁹).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 100 MHz): 171.5 (s, CO^{a}), 171.0 (s, COOH), 165.2 (s, CO^{b}), 158.7 (2C), 157.2, 156.0 (3 s, $\text{C}^{3,3',4,4'}$), 153.7 (s, $\text{C}^{8^{\text{s}}}$), 153.4 (s, C^8), 148.0 (s, $\text{C}^{1'}$), 140.3 (s, C^1), 139.2 (s, C^6), 139.0 (s, C^6), 128.7 (s, C^7), 128.3 (s, $\text{C}^{7'}$), 125.5 (s, C^5), 125.3 (s, $\text{C}^{5'}$), 122.2 (s, C^2), 113.8 (s, $\text{C}^{2'}$), 42.3 (s, CH_2^{a}), 24.8 (s, C^9).

UV/Vis (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 490 \text{ nm}$ ($21150 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, Ru).

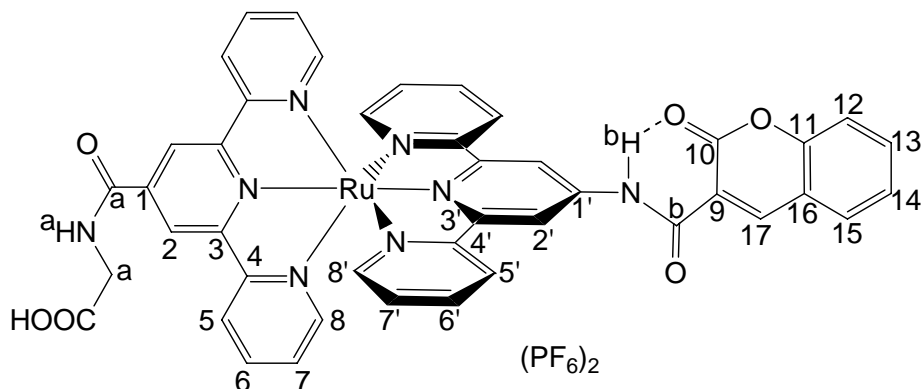
IR (CsI): 3442 cm^{-1} (OH, NH), 3084 cm^{-1} (CH_{Aryl}), 2933 cm^{-1} (CH_{Alkyl}), 1709 cm^{-1} (C=O), 1675 cm^{-1} (Amid I), 1530 cm^{-1} (Amid II), 1590 cm^{-1} (C=N, C=C), 1249 cm^{-1} (C–O), 843 cm^{-1} (PF).

CV [CH_3CN , SCE, $n\text{Bu}_4\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$]: 1.28 V ($\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$), -0.85 V , -0.95 V (tpy/tpy $^-$).

Emission (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 671 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$), $\phi = 9.3 \times 10^{-4}$.

Lebensdauer (CH_3CN) (Anteil): $\tau = 18.0 \text{ ns}$ (29%), 1.8 ns (71%), $\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$.

4b



Ansatz:	TentaGel–Gly–<Ru>–NH ₂	500 mg	0.15 mmol
	Cumarin-3-carbonsäurechlorid	100 mg	0.48 mmol

Durchführung: Cumarin-3-carbonsäurechlorid und Pyridin (0.2 ml) wurden in 15 ml Dichlormethan gelöst und zum TentaGel–Gly–<Ru>–NH₂ gegossen. Die Suspension wurde 12 h geschüttelt, dann filtriert und das Harz anschließend drei Mal mit Dichlormethan (15 ml) gewaschen. Nach der Standard-Abspaltung vom Harz und Umkristallisieren aus einer Lösung in 2 ml Acetonitril durch Zugabe von 30 ml Diethylether wurde **4b** als rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 138 mg (0.12 mmol, 80%)

Elementaranalyse: C₄₃H₃₂N₈O₆RuP₂F₁₂ (1147.76) • 2.5 Et₂O

ber.:	C 47.75	H 4.31	N 8.41
gef.:	C 48.26	H 4.04	N 8.62

MS (ESI⁺): m/z (%) = 429.0 (100) [M]²⁺.

HR-MS (ESI⁺): m/z ber. (%) für C₄₃H₃₂N₈O₆Ru²⁺ = 428.06603, gef. 428.06608.

¹H-NMR (CD₃CN, 400 MHz): 11.83 (s, 1H, NH^b), 9.20 (s, 1H, H¹⁷), 9.25 (s, 2H, H^{2'}), 9.13 (s, 2H, H²), 8.62 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, H⁵), 8.51 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, H^{5'}), 8.33 (t, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 1H, NH^a), 8.01 (dd, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_{HH} = 0.8 Hz, 1H, H¹⁵), 7.85 – 7.98 (m, 5H, H^{6,6',12}), 7.54 – 7.62 (m, 2H, H^{13,14}), 7.47 (d, ³J_{HH} = 5.2 Hz, 2H, H⁸), 7.29 (d, ³J_{HH} = 5.2 Hz,

2H, $\mathbf{H}^{8'}$), 7.22 (ddd, ${}^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 6.8 Hz, ${}^4J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, 2H, \mathbf{H}^7), 7.14 (ddd, ${}^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 6.4 Hz, ${}^4J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, 2H, $\mathbf{H}^{7'}$), 4.32 (d, ${}^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 2H, \mathbf{CH}_2^a).

${}^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 100 MHz): 171.0 (s, CO^a), 171.0 (s, COOH), 166.5 (s, CO^b), 165.2 (s, C^{10}), 163.0 (s, C^9), 162.4 (s, C^{11}), 158.7 (2C), 157.1, 156.2 (3 s, $\text{C}^{3,3',4,4'}$), 155.7 (s, C^{16}), 153.8 (s, $\text{C}^{8'}$), 153.4 (s, C^8), 151.3 (s, C^{17}), 146.7 (s, $\text{C}^{1'}$), 140.5 (s, C^1), 139.2 (s, $\text{C}^{6'}$), 139.1 (s, C^6), 136.4 (s, C^{12}), 131.7 (s, C^{15}), 128.7 (s, C^7), 128.4 (s, $\text{C}^{7'}$), 126.8 (s, C^{13}), 126.8 (s, C^{14}), 125.6 (s, C^5), 125.5 (s, $\text{C}^{5'}$), 122.3 (s, C^2), 115.3 (s, $\text{C}^{2'}$), 42.4 (s, CH_2^a).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 492 nm (25750 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, Ru), 332 nm (40290 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, Cumarin).

IR (CsI): 3447 cm^{-1} (OH, NH), 3085 cm^{-1} (CH_{Aryl}), 2932 cm^{-1} (CH_{Alkyl}), 1722 cm^{-1} (C=O), 1667 cm^{-1} (Amid I), 1530 cm^{-1} (Amid II), 1571 cm^{-1} (C=N, C=C), 1233 cm^{-1} (C–O), 843 cm^{-1} (PF).

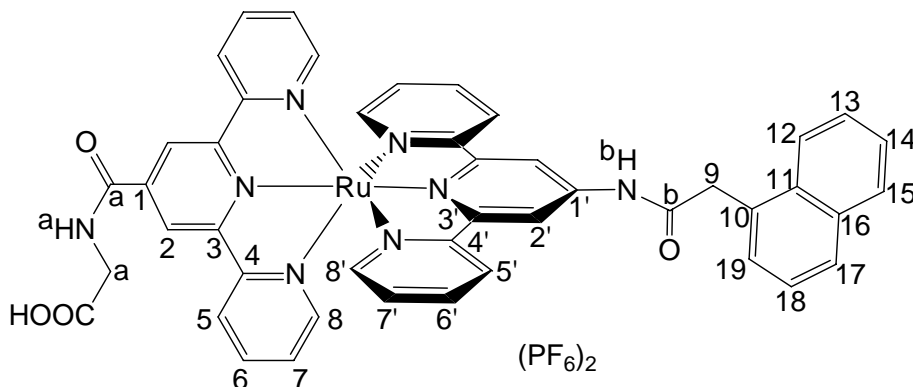
CV [CH_3CN , SCE, $n\text{Bu}_4\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$]: 1.32 V ($\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$), -0.76 V, -1.19 V (tpy/tpy $^-$), -1.49 V (Cum/Cum $^-$).

Emission (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 668$ nm ($\lambda_{\text{exc}} = 492$ nm), $\phi = 9.2 \times 10^{-4}$ (Ru), 405 nm (Cumarin).

Lebensdauer (CH_3CN) (Anteil): $\tau = 17.4$ ns (7%), 2.7 ns (93%), $\lambda_{\text{exc}} = 500$ nm;

$\tau = 19.2$ ns (1%), 3.4 ns (16%), 0.5 ns (83%), $\lambda_{\text{exc}} = 370$ nm.

4c



Ansatz:	TentaGel-Gly-<Ru>-NH ₂	500 mg	0.15 mmol
	2-Naphthalinylessigsäurechlorid	100 mg	0.48 mmol

Durchführung: 2-Naphthalinylessigsäurechlorid und Pyridin (0.2 ml) wurden in 15 ml Dichlormethan gelöst und zum TentaGel-Gly-<Ru>-NH₂ gegossen. Die Suspension wurde 12 h geschüttelt, dann filtriert und das Harz anschließend drei Mal mit Dichlormethan (15 ml) gewaschen. Nach der Standard-Abspaltung vom Harz und Umkristallisieren aus einer Lösung in 2 ml Acetonitril durch Zugabe von 30 ml Diethylether wurde **4c** als rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 126 mg (0.11 mmol, 73%)

Elementaranalyse: C₄₅H₃₄N₈O₄RuP₂F₁₂ (1141.80) • 2 CH₃CN

ber.:	C 48.09	H 3.29	N 11.44
gef.:	C 48.16	H 3.46	N 11.10

MS (ESI⁺): m/z (%) = 426.0 (100) [M]²⁺, 851.1 (42) [M]⁺.

HR-MS (ESI⁺): m/z ber. (%) für C₄₅H₃₄N₈O₄Ru²⁺ = 426.08676, gef. 426.08686.

¹H-NMR (CD₃CN, 400 MHz): 10.27 (s, 1H, NH^b), 9.13 (s, 2H, H^{2'}), 9.12 (s, 2H, H²), 8.59 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, H⁵), 8.35 – 8.40 (m, 3H, H^{5'}, NH^a), 8.25 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 1H, H¹²), 7.98 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 1H, H¹⁵), 7.90 – 7.94 (m, 3H, H^{6,17}), 7.85 (dd, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 7.6 Hz 2H, H^{6'}), 7.63 – 7.69 (m, 2H, H^{13,14}), 7.55 – 7.60 (m, 2H, H^{18,19}), 7.44 (d, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 2H,

H⁸), 7.29 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 2H, **H⁸**), 7.19 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 6.4 Hz, 2H, **H⁷**), 7.08 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 6.8 Hz, 2H, **H⁷**), 4.49 (s, 2H, **H⁹**), 4.31 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 2H, **CH₂^a**).

¹³C-NMR (CD₃CN, 100 MHz): 176.2 (s, **COOH**), 172.4 (s, **CO^a**), 165.1 (s, **CO^b**), 158.8, 158.7, 157.2, 156.0 (4 s, **C^{3,3',4,4'}**), 153.7 (s, **C^{8'}**), 153.3 (s, **C⁸**), 148.0 (s, **C^{1'}**), 140.5 (s, **C¹**), 139.1 (s, **C^{6'}**), 139.0 (s, **C⁶**), 134.9 (s, **C¹⁶**), 133.3 (s, **C¹¹**), 132.2 (s, **C¹⁰**), 129.6 (s, **C¹³**), 129.7 (s, **C¹⁴**), 129.0 (s, **C¹⁷**), 128.6 (s, **C⁷**), 128.3 (s, **C^{7'}**), 127.4 (s, **C¹⁵**), 127.0 (s, **C¹⁹**), 126.7 (s, **C¹⁸**), 125.5 (s, **C⁵**), 125.4 (s, **C^{5'}**), 125.1 (s, **C¹²**), 122.2 (s, **C²**), 114.2 (s, **C^{2'}**), 42.7 (s, **C⁹**), 42.4 (s, **CH₂^a**).

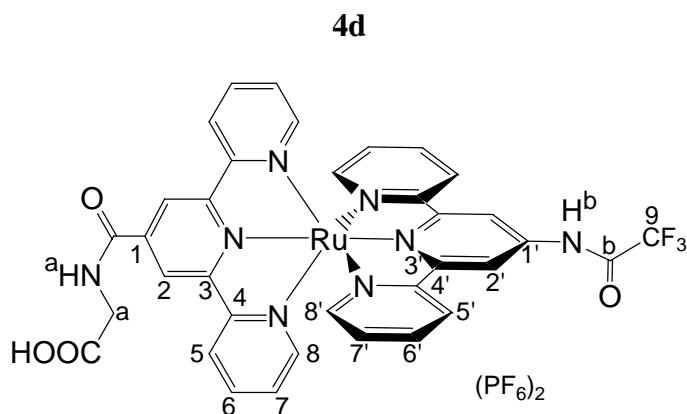
UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ϵ) = 490 nm (20810 M⁻¹cm⁻¹, Ru), 224 nm (102080 M⁻¹cm⁻¹, Naphthalin).

IR (CsI): 3445 cm⁻¹ (OH, NH), 3073 cm⁻¹ (CH_{Aryl}), 2933 cm⁻¹ (CH_{Alkyl}), 1712 cm⁻¹ (C=O), 1666 cm⁻¹ (Amid I), 1526 cm⁻¹ (Amid II), 1594 cm⁻¹ (C=N, C=C), 1219 cm⁻¹ (C-O), 842 cm⁻¹ (PF).

CV [CH₃CN, SCE, *n*Bu₄NB(C₆F₅)₄]: 1.30 V (Ru^{II}/Ru^{III}), -0.83 V, -0.97 V (tpy/tpy⁻), -1.19 V (Naph/Naph⁻).

Emission (CH₃CN): $\lambda_{\text{max}} = 664$ nm ($\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm), $\phi = 6.4 \times 10^{-4}$ (Ru), 377 nm (Naphthalin).

Lebensdauer (CH₃CN) (Anteil): $\tau = 19.2$ ns (8%), 3.8 ns (92%), $\lambda_{\text{exc}} = 500$ nm.



Ansatz:	TentaGel-Gly-<Ru>-NH ₂	500 mg	0.15 mmol
	Trifluoressigsäurechlorid	50 mg	0.38 mmol

Durchführung: Trifluoressigsäurechlorid und Pyridin (0.2 ml) wurden in 8 ml Dichlormethan gelöst und zum TentaGel-Gly-<Ru>-NH₂ in ein Mikrowellengefäß gegossen. Die Suspension wurde für 1 h in der Synthesemikrowelle auf 70°C erhitzt, dann filtriert und das Harz anschließend drei Mal mit Dichlormethan (15 ml) gewaschen. Nach der Standard-Abspaltung vom Harz wurde **4d** als rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 128 mg (0.12 mmol, 80%)

Elementaranalyse: C₃₅H₂₅F₁₅N₈O₄P₂Ru (1069.62) • 2 NH₄PF₆

ber.:	C 30.12	H 2.38	N 10.04
gef.:	C 30.56	H 2.78	N 9.55

MS (ESI⁺): m/z (%) = 390.0 (100) [M]²⁺, 779.1 (19) [M]⁺.

HR-MS (ESI⁺): m/z ber. (%) für C₃₅H₂₅F₃N₈O₄Ru²⁺ = 390.04916, gef. 390.04947.

¹H-NMR (CD₃CN, 400 MHz): 9.52 (s, 1H, NH^b), 9.09 (s, 2H, H^{2'}), 9.02 (s, 2H, H²), 8.60 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, H⁵), 8.44 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, H^{5'}), 8.14 (t, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 1H, NH^a), 7.90 – 7.98 (m, 4H, H^{6,6'}), 7.42 (d, ³J_{HH} = 5.2 Hz, 2H, H⁸), 7.35 (d, ³J_{HH} = 5.2 Hz, 2H, H^{8'}), 7.22 (dd, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 6.4 Hz, 2H, H⁷), 7.16 (dd, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 6.4 Hz, 2H, H^{7'}), 4.32 (d, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 2H, CH₂^a).

^{13}C -NMR (CD_3CN , 100 MHz): 168.8 (COOH), 167.8 (s, CO^{a}), 165.2 (s, CO^{b}), 158.7, 158.6, 157.0, 156.4 (4 s, $\text{C}^{3,3',4,4'}$), 153.7 (s, $\text{C}^{8'}$), 153.5 (s, C^8), 148.3 (s, $\text{C}^{1'}$), 140.8 (s, C^1), 139.3 (s, $\text{C}^{6'}$), 139.0 (s, C^6), 128.6 (s, C^7), 128.5 (s, $\text{C}^{7'}$), 125.6 (2C) (s, $\text{C}^{5,5'}$), 122.4 (s, C^2), 115.8 (s, $\text{C}^{2'}$), 42.6 (s, CH_2^{a}), C^9 nicht aufgelöst.

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 488 nm (19870 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, Ru).

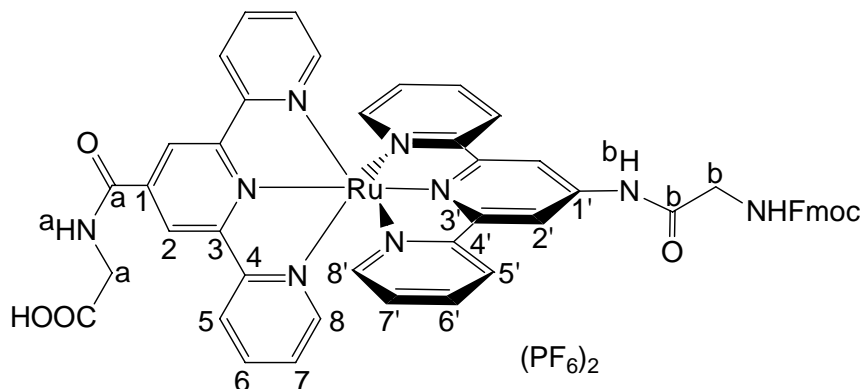
IR (CsI): 3451 cm^{-1} (OH, NH), 3061 cm^{-1} (CH_{Aryl}), 2927 cm^{-1} (CH_{Alkyl}), 1733 cm^{-1} (C=O), 1663 cm^{-1} (Amid I), 1538 cm^{-1} (Amid II), 1614 cm^{-1} (C=N, C=C), 1226 cm^{-1} (C–O), 837 cm^{-1} (PF).

CV [CH_3CN , SCE, $n\text{Bu}_4\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$]: 1.25 V ($\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$), -0.45 V, -1.36 V (tpy/tpy $^-$).

Emission (CH_3CN): λ_{max} = 666 nm (λ_{exc} = 488 nm), ϕ = 6.3×10^{-4} .

Lebensdauer (CH_3CN) (Anteil): τ = 20.8 ns (18%), 2.1 ns (82%), λ_{exc} = 500 nm.

5f



Ansatz:	TentaGel–Gly–<Ru>–NH ₂	500 mg	0.15 mmol
	Fmoc–Gly–Cl	100 mg	0.32 mmol

Durchführung: Fmoc–Gly–Cl und Pyridin (0.2 ml) wurden in 8 ml THF gelöst und zum TentaGel–Gly–<Ru>–NH₂ in einen Mikrowellenkolben gegossen. Die Suspension wurde 1 h in der Mikrowelle auf 80°C erhitzt, dann filtriert und das Harz anschließend drei Mal mit THF (15 ml) und drei Mal mit Essigester gewaschen. Nach der Standard-Abspaltung vom Harz wurde **5f** als rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 150 mg (0.12 mmol, 80%)

Elementaranalyse: C₅₀H₃₉N₉O₆RuP₂F₁₂ (1252.90) • H₂O

ber.:	C 47.25	H 3.25	N 9.92
gef.:	C 47.12	H 3.72	N 9.63

MS (ESI⁺): m/z (%) = 481.6 (100) [M]²⁺.

HR-MS (ESI⁺): m/z ber. (%) für C₅₀H₃₉N₉O₆Ru²⁺ = 481.60329, gef. 481.60285.

¹H-NMR (CD₃CN, 400 MHz): 9.61 (s, 1H, NH^b), 9.08 (s, 2H, H²), 9.01 (s, 2H, H^{2'}), 8.59 (d, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 2H, H⁵), 8.39 (d, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 2H, H^{5'}), 8.13 (t, ³J_{HH} = 3.6 Hz, 1H, NH^a), 7.94 (dd, ³J_{HH} = 4.8 Hz, 5.2 Hz, 2H, H⁶), 7.87 – 7.90 (m, 4H, H^{6',15}), 7.74 (d, ³J_{HH} = 4.8 Hz, 2H, H¹²), 7.44 – 7.46 (m, 4H, H^{8,13}), 7.39 (dd, ³J_{HH} = 4.8 Hz, 4.8 Hz, 2H, H¹⁴), 7.31 (d, ³J_{HH} = 3.6 Hz, 2H, H^{8'}), 7.21 (dd, ³J_{HH} = 4.0 Hz, 4.4 Hz, 2H, H⁷), 7.11 (dd, ³J_{HH} = 4.0 Hz, 4.4 Hz,

^1H , H^7), 6.36 (t, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Hz, 1H, NH^c), 4.44 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Hz, 2H, H^9), 4.31 – 4.33 (m, 3H, CH_2^a , H^{10}), 4.14 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Hz, 2H, CH_2^b).

^{13}C -NMR (CD_3CN , 100 MHz): 175.3 (s, C^9), 175.0 (s, COOH), 171.0 (s, CO^a), 165.2 (s, CO^b), 158.0 (s, CO^c), 158.7, 158.6, 157.1, 156.0 (4 s, $\text{C}^{3,3',4,4'}$), 153.7 (s, C^8), 153.4 (s, C^8), 147.3 (s, $\text{C}^{1'}$), 145.0 (s, C^{11}), 142.1 (s, C^{16}), 140.3 (s, C^1), 139.2 (s, C^6), 139.0 (s, C^6), 128.7 (s, C^7), 128.7 (s, C^{14}), 128.4 (s, $\text{C}^{7'}$), 128.1 (s, C^{13}), 126.1 (s, C^{12}), 125.5 (s, C^5), 125.4 (s, C^5), 121.0 (s, C^{15}), 122.2 (s, C^2), 114.2 (s, $\text{C}^{2'}$), 48.0 (s, CH_2^b), 46.0 (s, C^{10}), 42.3 (s, CH_2^a).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 490 nm (20590 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, Ru).

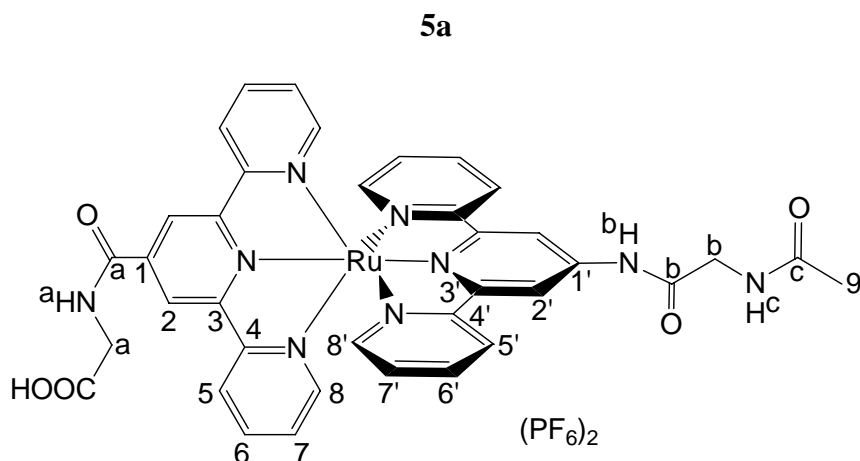
IR (CsI): 3432 cm^{-1} (OH, NH), 3075 cm^{-1} (CH_{Aryl}), 2927 cm^{-1} (CH_{Alkyl}), 1718 cm^{-1} (C=O), 1659 cm^{-1} (Amid I), 1530 cm^{-1} (Amid II), 1603 cm^{-1} (C=N, C=C), 1226 cm^{-1} (C–O), 842 cm^{-1} (PF).

CV [CH_3CN , SCE, $n\text{Bu}_4\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$]: 1.27 V ($\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$), –0.84 V (tpy/tpy $^-$), –1.09 V (Fmoc/Fmoc $^-$).

Emission (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 667$ nm ($\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm), $\phi = 7.0 \times 10^{-4}$.

Lebensdauer (CH_3CN) (Anteil): $\tau = 19.1$ ns (13%), 3.9 ns (87%), $\lambda_{\text{exc}} = 500$ nm.

Für die Synthese der folgenden Verbindungen wurde Fmoc-Gly-Cl entsprechend der Vorschrift für **4f** gekuppelt, die Fmoc- Schutzgruppe durch die Standard-Entschützung abgespalten, das Produkt jedoch nicht von der Festphase abgespalten, so dass das dunkelrote Harz TentaGel-Gly-<Ru>-Gly-NH₂ erhalten wurde.



Ansatz:	TentaGel-Gly-<Ru>-Gly-NH ₂	500 mg	0.15 mmol
	Acetylchlorid	34 mg	0.44 mmol

Durchführung: Acetylchlorid und Pyridin (0.2 ml) wurden in 15 ml Dichlormethan gelöst und zum TentaGel-Gly-<Ru>-Gly-NH₂ gegossen. Die Suspension wurde 12 h geschüttelt, dann filtriert und das Harz anschließend drei Mal mit Dichlormethan (15 ml) gewaschen. Nach der Standard-Abspaltung vom Harz wurde **5a** als rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 115 mg (0.11 mmol, 73%)

Elementaranalyse: C₃₇H₃₁N₉O₅RuP₂F₁₂ (1072.70) • 1.5 H₂O

ber.:	C 40.41	H 3.12	N 11.46
gef.:	C 40.80	H 3.40	N 11.06

MS (ESI⁺): m/z (%) = 391.6 (100) [M]²⁺.

HR-MS (ESI⁺): m/z ber. (%) für C₃₇H₃₁N₉O₅Ru²⁺ = 391.57402, gef. 391.57425.

¹H-NMR (CD₃CN, 400 MHz): 9.61 (s, 1H, NH^b), 9.06 (s, 2H, H²), 9.02 (s, 2H, H^{2'}), 8.59 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, H⁵), 8.41 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, H^{5'}), 8.14 (t, ³J_{HH} = 5.2 Hz, 1H, NH^a), 7.95 (dd, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 7.6 Hz, 2H, H⁶), 7.89 (dd, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 8.4 Hz, 2H, H^{6'}), 7.45 (d, ³J_{HH} = 5.2 Hz, 2H, H⁸), 7.30 (d, ³J_{HH} = 5.2 Hz, 2H, H^{8'}), 7.21 (dd, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 6.8 Hz, 2H, H⁷), 7.07 – 7.13 (m, 3H, H^{7'}, NH^c), 4.31 (d, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 2H, CH₂^a), 4.13 (d, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 2H, CH₂^b), 2.07 (s, 3H, H⁹).

¹³C-NMR (CD₃CN, 100 MHz): 173.3 (s, COOH), 171.1 (s, CO^b), 170.9 (s, CO^c), 165.2 (s, CO^a), 158.7 (2C), 157.2, 156.0 (3 s, C^{3,3',4,4'}), 153.7 (s, C^{8'}), 153.4 (s, C⁸), 147.4 (s, C^{1'}), 140.4 (s, C¹), 139.2 (s, C^{6'}), 139.0 (s, C⁶), 128.7 (s, C⁷), 128.4 (s, C^{7'}), 125.5 (s, C⁵), 125.4 (s, C^{5'}), 122.2 (s, C²), 114.2 (s, C^{2'}), 45.0 (s, CH₂^b), 42.3 (s, CH₂^a), 22.9 (s, C⁹).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 490 nm (22290 M⁻¹cm⁻¹, Ru).

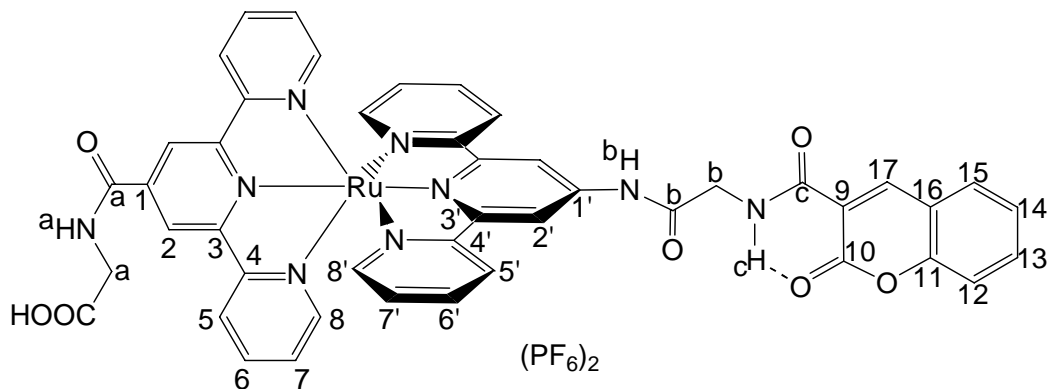
IR (CsI): 3445 cm⁻¹ (OH, NH), 3062 cm⁻¹ (CH_{Aryl}), 2931 cm⁻¹ (CH_{Alkyl}), 1717 cm⁻¹ (C=O), 1652 cm⁻¹ (Amid I), 1534 cm⁻¹ (Amid II), 1601 cm⁻¹ (C=N, C=C), 1229 cm⁻¹ (C–O), 842 cm⁻¹ (PF).

CV [CH₃CN, SCE, nBu₄NB(C₆F₅)₄]: 1.30 V (Ru^{II}/Ru^{III}), -0.94 V, -1.15 V (tpy/tpy⁻).

Emission (CH₃CN): λ_{max} = 670 nm (λ_{exc} = 490 nm), φ = 6.1 × 10⁻⁴.

Lebensdauer (CH₃CN) (Anteil): τ = 19.0 ns (5%), 4.0 ns (95%), λ_{exc} = 500 nm.

5b



Ansatz:	TentaGel–Gly–<Ru>–Gly–NH ₂	500 mg	0.15 mmol
	Cumarin-3-carbonsäure	100 mg	0.48 mmol
	PyBOP	250 mg	0.48 mmol

Durchführung: Cumarin-3-carbonsäure und Pyridin (0.2 ml) wurden in 15 ml Dichlormethan gelöst und durch Zugabe von PyBOP und 12 h Rühren aktiviert. Diese Lösung wurde zum TentaGel–Gly–<Ru>–Gly–NH₂ gegossen und weitere 12 h geschüttelt, dann filtriert und das Harz anschließend drei Mal mit Dichlormethan (15 ml) gewaschen. Nach der Standard-Abspaltung vom Harz wurde **5b** als rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 111 mg (0.09 mmol, 62%)

Elementaranalyse: C₄₅H₃₃N₉O₇RuP₂F₁₂ (1202.80) • 1.5 C₅H₅N

ber.:	C 46.85	H 2.99	N 10.93
gef.:	C 46.62	H 3.03	N 10.93

MS (ESI⁺): m/z (%) = 456.5 (100) [M]²⁺.

HR-MS (ESI⁺): m/z ber. (%) für C₄₅H₃₃N₉O₇Ru²⁺ = 456.57676, gef. 456.57686.

¹H-NMR (CD₃CN, 400 MHz): 10.25 (s, 1H, NH^b), 9.38 (t, ³J_{HH} = 3.6 Hz, 1H, NH^c), 9.14 (s, 2H, H²), 9.12 (s, 2H, H^{2'}), 8.84 (s, 1H, H¹⁷), 8.60 (d, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 2H, H⁵), 8.43 (d, ³J_{HH} = 5.2 Hz, 2H, H^{5'}), 8.37 (t, ³J_{HH} = 3.6 Hz, 1H, NH^a), 7.92 (dd, ³J_{HH} = 5.2 Hz, 5.2 Hz, 2H, H⁶),

7.87 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.2 \text{ Hz}$, 5.2 Hz, 2H, \mathbf{H}^6), 7.80 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.2 \text{ Hz}$, 1H, \mathbf{H}^{15}), 7.77 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 4.8 \text{ Hz}$, 6.0 Hz, 1H, \mathbf{H}^{12}), 7.45 – 7.47 (m, 4H, $\mathbf{H}^{8,13,14}$), 7.33 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.0 \text{ Hz}$, 2H, $\mathbf{H}^{8'}$), 7.20 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 4.0 \text{ Hz}$, 4.4 Hz, 2H, \mathbf{H}^7), 7.10 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 4.4 \text{ Hz}$, 4.4 Hz, 2H, \mathbf{H}^7), 4.51 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.6 \text{ Hz}$, 2H, CH_2^{a}), 4.29 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.6 \text{ Hz}$, 2H, CH_2^{b}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 100 MHz): 172.2 (s, COOH), 170.4 (s, CO^{c}), 165.0 (s, CO^{b}), 163.2 (s, CO^{a}), 163.2 (s, C^{10}), 158.7 (2C), 157.1, 156.1 (3 s, $\text{C}^{3,3',4,4'}$), 156.1 (s, C^9), 153.7 (s, $\text{C}^{8'}$), 153.4 (s, C^8), 147.5 (s, $\text{C}^{1'}$), 147.5 (s, C^{17}), 140.7 (s, C^1), 139.1 (s, $\text{C}^{6'}$), 139.0 (s, C^6), 135.5 (s, C^{12}), 131.1 (s, C^{15}), 128.6 (s, C^7), 128.4 (s, $\text{C}^{7'}$), 126.3 (s, C^{13}), 125.6 (s, C^5), 125.4 (s, $\text{C}^{5'}$), 122.2 (s, C^2), 119.6 (s, C^{16}), 119.2 (s, C^{11}), 117.3 (s, C^{14}), 114.3 (s, $\text{C}^{2'}$), 45.2 (s, CH_2^{b}), 43.4 (s, CH_2^{a}).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 490 nm (26180 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, Ru), 328 nm (46290 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, Cumarin).

IR (CsI): 3430 cm^{-1} (OH, NH), 3078 cm^{-1} (CH_{Aryl}), 2931 cm^{-1} (CH_{Alkyl}), 1719 cm^{-1} (C=O), 1655 cm^{-1} (Amid I), 1526 cm^{-1} (Amid II), 1608 cm^{-1} (C=N, C=C), 1230 cm^{-1} (C–O), 842 cm^{-1} (PF).

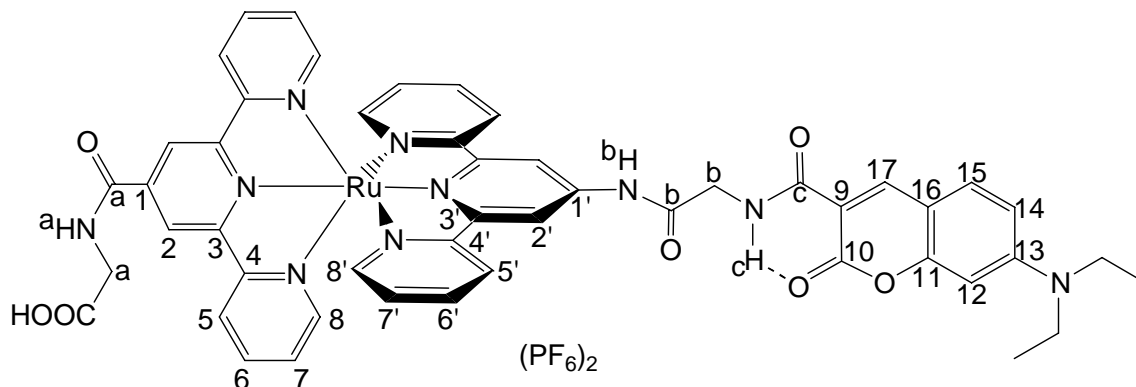
CV [CH_3CN , SCE, $n\text{Bu}_4\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$]: 1.30 V ($\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$), –0.95 V, –1.24 V (tpy/tpy $^-$), –1.30 V (Cum/Cum $^-$).

Emission (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 667 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$), $\phi = 5.4 \times 10^{-4}$ (Ru), 401 nm (Cumarin).

Lebensdauer (CH_3CN) (Anteil): $\tau = 17.8 \text{ ns}$ (3%), 3.2 ns (97%), $\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$;

$\tau = 22.5 \text{ ns}$ (1%), 3.9 ns (26%), 0.8 ns (73%), $\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$.

5c



Ansatz:	TentaGel–Gly–<Ru>–Gly–NH ₂	500 mg	0.15 mmol
	7-Diethylaminocumarin-3-carbonsäure	100 mg	0.36 mmol
	PyBOP	187 mg	0.36 mmol

Durchführung: 7-Diethylaminocumarin-3-carbonsäure und Pyridin (0.2 ml) wurden in 15 ml Dichlormethan gelöst und durch Zugabe von PyBOP und 12 h Rühren aktiviert. Diese Lösung wurde zum TentaGel–Gly–<Ru>–Gly–NH₂ gegossen und weitere 12 h geschüttelt, dann filtriert und das Harz anschließend drei Mal mit Dichlormethan (15 ml) gewaschen. Nach der Standard-Abspaltung vom Harz wurde **5c** als rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 90 mg (0.07 mmol, 47%)

Elementaranalyse: C₄₉H₄₂N₁₀O₇RuP₂F₁₂ (1273.92)

ber.:	C 46.20	H 3.32	N 10.99
gef.:	C 46.46	H 3.59	N 11.01

MS (ESI⁺): m/z (%) = 492.1 (100) [M]²⁺.

HR-MS (ESI⁺): m/z ber. (%) für C₄₉H₄₂N₁₀O₇Ru²⁺ = 492.11401, gef. 492.11358.

¹H-NMR (CD₃CN, 400 MHz): 10.05 (s, 1H, NH^b), 9.35 (t, ³J_{HH} = 5.2 Hz, 1H, NH^c), 9.12 (s, 2H, H²), 9.12 (s, 2H, H^{2'}), 8.59 – 8.61 (m, 3H, H^{5,17}), 8.42 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, H^{5'}), 8.29 (t, ³J_{HH} = 5.2 Hz, 1H, NH^a), 7.93 (dd, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 8.0 Hz, 2H, H⁶), 7.87 (dd, ³J_{HH} = 7.6 Hz,

8.0 Hz, 2H, $\mathbf{H}^{6'}$), 7.50 (d, ${}^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, 1H, \mathbf{H}^{15}), 7.46 (d, ${}^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 2H, \mathbf{H}^8), 7.31 (d, ${}^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 2H, $\mathbf{H}^{8'}$), 7.20 (dd, ${}^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 6.8 Hz, 2H, \mathbf{H}^7), 7.10 (dd, ${}^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 6.8 Hz, 2H, $\mathbf{H}^{7'}$), 6.79 (d, ${}^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, 1H, \mathbf{H}^{14}), 6.59 (s, 1H, \mathbf{H}^{12}), 4.45 (d, ${}^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 2H, CH_2^{b}), 4.29 (d, ${}^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 2H, CH_2^{a}), 3.50 (q, ${}^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 2H, \mathbf{H}^{18}), 1.20 (t, ${}^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 3H, \mathbf{H}^{19}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 100 MHz): 170.9 (s, COOH), 170.9 (s, CO^{c}), 165.2 (s, CO^{b}), 165.0 (s, CO^{a}), 163.5 (s, C^{10}), 158.9 (s, C^9), 158.6 (2C), 157.2, 156.0 (3 s, $\text{C}^{3,3',4,4'}$), 154.1 (s, C^{16}), 153.7 (s, $\text{C}^{8'}$), 153.4 (s, C^8), 149.1 (s, C^{17}), 147.4 (s, $\text{C}^{1'}$), 140.3 (s, C^1), 139.2 (s, $\text{C}^{6'}$), 139.0 (s, C^6), 132.5 (s, C^{15}), 128.7 (s, C^7), 128.4 (s, $\text{C}^{7'}$), 125.5 (s, C^5), 125.4 (s, $\text{C}^{5'}$), 122.2 (s, C^2), 114.2 (s, $\text{C}^{2'}$), 111.3 (s, C^{14}), 110.2 (s, C^{11}), 109.0 (s, C^{13}), 97.0 (s, C^{12}), 45.7 (s, C^{18}), 45.3 (s, CH_2^{b}), 42.3 (s, CH_2^{a}), 12.6 (s, C^{19}).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 490 nm (24950 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, Ru), 422 nm (47350 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, Cumarin).

IR (CsI): 3447 cm^{-1} (OH, NH), 3076 cm^{-1} (CH_{Aryl}), 2928 cm^{-1} (CH_{Alkyl}), 1702 cm^{-1} (C=O), 1615 cm^{-1} (Amid I), 1516 cm^{-1} (Amid II), 1583 cm^{-1} (C=N, C=C), 1227 cm^{-1} (C–O), 841 cm^{-1} (PF).

CV [CH_3CN , SCE, $n\text{Bu}_4\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$]: 1.31 V ($\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$), -0.83 V, -0.97 V (irr., tpy/tpy $^-$), 0.90 V (Cum/Cum $^+$), -1.27 V (irr., Cum/Cum $^-$).

Emission (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 665$ nm ($\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm), $\phi = 5.0 \times 10^{-4}$ (Ru), 462 nm (Cumarin).

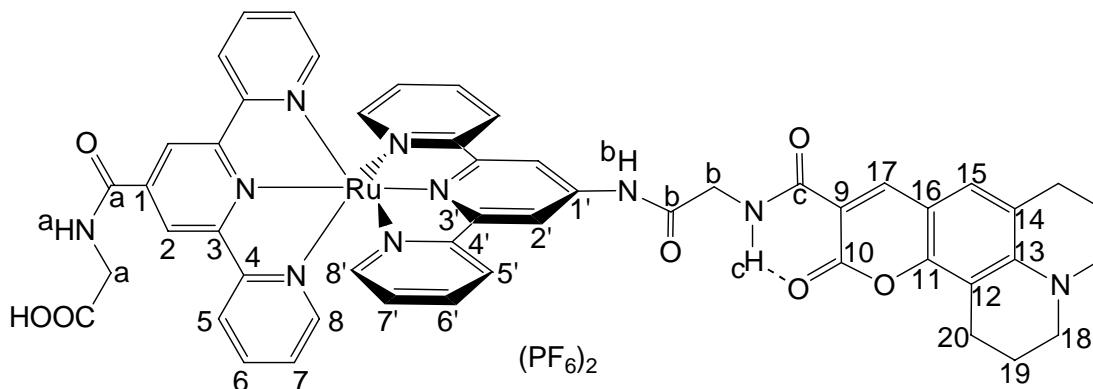
Lebensdauer (CH_3CN) (Anteil): $\tau = 15.1$ ns (2%), 3.7 ns (40%), 0.4 ns (58%),

$\lambda_{\text{exc}} = 500$ nm;

$\tau = 15.2$ ns (3%), 4.0 ns (63%), 0.8 ns (33%),

$\lambda_{\text{exc}} = 450$ nm.

5d



Ansatz:	TentaGel-Gly-<Ru>-Gly-NH ₂	500 mg	0.15 mmol
	Cumarin343	100 mg	0.33 mmol
	PyBOP	172 mg	0.33 mmol

Durchführung: Cumarin343 und Pyridin (0.2 ml) wurden in 15 ml Dichlormethan gelöst und durch Zugabe von PyBOP und 12 h Rühren aktiviert. Diese Lösung wurde zum TentaGel-Gly-<Ru>-Gly-NH₂ gegossen und weitere 12 h geschüttelt, dann filtriert und das Harz anschließend drei Mal mit Dichlormethan (15 ml) gewaschen. Nach der Standard-Abspaltung vom Harz wurde **5d** als rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 140 mg (0.11 mmol, 72%)

Elementaranalyse: C₅₁H₄₂N₁₀O₇RuP₂F₁₂ (1297.94)

ber.:	C 47.19	H 3.26	N 10.79
gef.:	C 47.34	H 3.50	N 10.85

MS (ESI⁺): m/z (%) = 504.0 (100) [M]²⁺.

HR-MS (ESI⁺): m/z ber. (%) für C₅₁H₄₂N₁₀O₇Ru²⁺ = 504.11416, gef. 504.11383.

¹H-NMR (CD₃CN, 400 MHz): 9.92 (s, 1H, NH^b), 9.40 (t, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 1H, NH^c), 9.09 (s, 2H, H²), 9.06 (s, 2H, H^{2'}), 8.59 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, H⁵), 8.53 (s, 1H, H¹⁷), 8.38 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, H^{5'}), 8.17 (t, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 1H, NH^a), 7.94 (dd, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 8.0 Hz, 2H, H⁶),

7.85 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 8.0 Hz, 2H, \mathbf{H}^6), 7.48 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 2H, \mathbf{H}^8), 7.31 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 2H, \mathbf{H}^8), 7.21 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 6.4 Hz, 2H, \mathbf{H}^7), 7.08 – 7.12 (m, 3H, $\mathbf{H}^{7,15}$), 4.45 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 2H, CH_2^{b}), 4.32 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 2H, CH_2^{a}), 3.33 – 3.70 (m, 4H, \mathbf{H}^{20}), 2.70 – 2.76 (m, 4H, \mathbf{H}^{19}), 1.90 – 1.95 (m, 4H, \mathbf{H}^{18}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 100 MHz): 171.2 (s, COOH), 171.0 (s, CO^{c}), 165.4 (s, CO^{b}), 165.2 (s, CO^{a}), 163.7 (s, C^{10}), 157.2 (s, C^9), 158.7 (2C), 157.2, 156.0 (3 s, $\text{C}^{3,3',4,4'}$), 153.8 (s, C^{16}), 153.7 (s, $\text{C}^{8'}$), 153.4 (s, C^8), 148.8 (s, C^{17}), 147.5 (s, $\text{C}^{1'}$), 140.4 (s, C^1), 139.1 (s, $\text{C}^{6'}$), 139.0 (s, C^6), 128.2 (s, C^{15}), 128.7 (s, C^7), 128.4 (s, $\text{C}^{7'}$), 125.5 (s, C^5), 125.4 (s, $\text{C}^{5'}$), 122.2 (s, C^2), 121.1 (s, C^{11}), 114.2 (s, $\text{C}^{2'}$), 108.7 (s, C^{12}), 108.4 (s, C^{14}), 106.1 (s, C^{13}), 45.3 (s, CH_2^{b}), 42.5 (s, CH_2^{a}), 50.3, 50.8 (2 s, C^{20}), 20.6, 20.7 (2 s, C^{19}), 21.6, 28.0 (2 s, C^{18}).

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 490 nm (25820 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, Ru), 441 nm (49090 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, Cumarin).

IR (CsI): 3445 cm^{-1} (OH, NH), 3093 cm^{-1} (CH_{Aryl}), 2937 cm^{-1} (CH_{Alkyl}), 1693 cm^{-1} (C=O, Amid I), 1521 cm^{-1} (Amid II), 1613 cm^{-1} (C=N, C=C), 1220 cm^{-1} (C–O), 842 cm^{-1} (PF).

CV [CH_3CN , SCE, $n\text{Bu}_4\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$]: 1.32 V ($\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$), –1.29 V, (irr., tpy/tpy $^-$), 0.90 V (Cum/Cum $^+$), –1.36 V (irr., Cum/Cum $^-$).

Emission (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 665$ nm ($\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm), $\phi = 8.5 \times 10^{-4}$ (Ru), 478 nm, 518 nm (Cumarin).

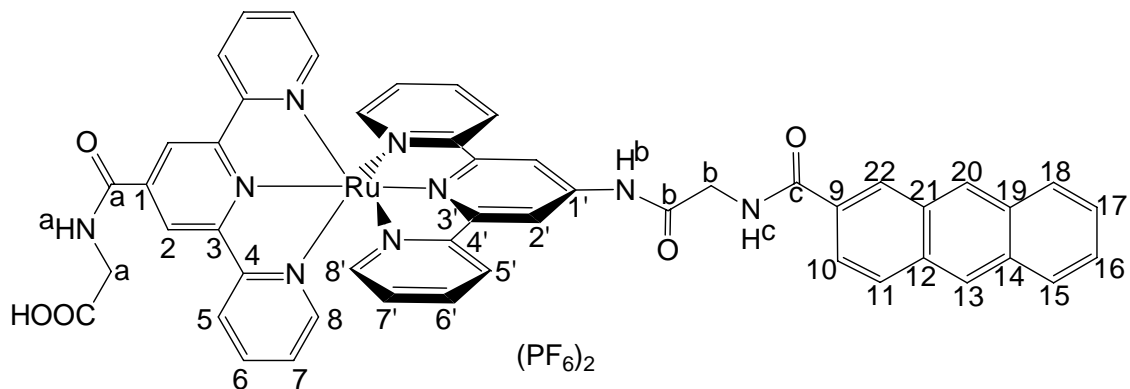
Lebensdauer (CH_3CN) (Anteil): $\tau = 19.3$ ns (1%), 3.4 ns (11%), 0.5 ns (89%),

$\lambda_{\text{exc}} = 500$ nm;

$\tau = 20.9$ ns (1%), 3.5 ns (94%), 0.8 ns (5%),

$\lambda_{\text{exc}} = 450$ nm.

5e



Ansatz:	TentaGel–Gly–<Ru>–Gly–NH ₂	500 mg	0.15 mmol
	Anthracen-2-carbonsäure	100 mg	0.45 mmol
	Dicyclohexylcarbodiimid	120 mg	0.59 mmol
	Hydroxybenzotriazol	79 mg	0.59 mmol

Durchführung: Anthracen-2-carbonsäure und DCC wurden in 15 ml THF gelöst und zwei Stunden gerührt. HOBt wurde hinzugefügt und weitere zwei Stunden durch Rühren aktiviert. Diese Lösung wurde über eine Glasfritte zum TentaGel–Gly–<Ru>–Gly–NH₂ filtriert und weitere 12 h geschüttelt, dann erneut filtriert und das Harz anschließend drei Mal mit THF (15 ml) gewaschen. Nach der Standard-Abspaltung vom Harz wurde **5e** als rotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 60 mg (0.05 mmol, 33%)

Elementaranalyse: C₅₀H₃₇N₉O₅RuP₂F₁₂ (1234.88) • H₂O

ber.:	C 47.93	H 3.14	N 10.06
gef.:	C 48.30	H 3.91	N 9.74

MS (ESI⁺): m/z (%) = 472.6 (100) [M]²⁺.

HR-MS (ESI⁺): m/z ber. (%) für C₅₀H₃₇N₉O₅Ru²⁺ = 472.59801, gef. 472.59754.

¹H-NMR (CD₃CN, 400 MHz): 9.84 (s, 1H, NH^b), 9.11 (s, 2H, H²), 9.10 (s, 2H, H^{2'}), 8.76 (s, 1H, H¹²), 8.76 (s, 1H, H²⁰), 8.66 (s, 1H, H¹⁰), 8.62 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, H⁵), 8.43 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, H^{5'}), 8.13 – 8.17 (m, 3H, H^{14,18}, NH^a), 8.25 (d, ³J_{HH} = 9.2 Hz, 1H, H²²), 7.96 – 8.03 (m, 3H, H⁶, NH^c), 7.90 (dd, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 8.0 Hz, 2H, H^{6'}), 7.62 – 7.64 (m, 2H, H^{15,17}), 7.50 (d, ³J_{HH} = 5.2 Hz, 2H, H⁸), 7.33 (d, ³J_{HH} = 5.2 Hz, 2H, H^{8'}), 7.25 (dd, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 6.8 Hz, 2H, H⁷), 7.14 (dd, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 6.8 Hz, 2H, H^{7'}), 4.48 (d, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 2H, CH₂^b), 4.35 (d, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 2H, CH₂^a).

¹³C-NMR (CD₃CN, 100 MHz): 170.9 (s, COOH), 170.9 (s, CO^c), 168.9 (s, CO^b), 165.2 (s, CO^a), 158.6 (2C), 157.1, 156.0 (3 s, C^{3,3',4,4'}), 153.7 (s, C^{8'}), 153.4 (s, C⁸), 147.4 (s, C^{1'}), 140.3 (s, C¹), 139.2 (s, C^{6'}), 139.0 (s, C⁶), 133.8 (s, C⁹), 131.4 (s, C¹³), 131.3 (s, C¹¹), 133.1 (s, C²⁰), 133.1 (s, C¹⁸), 129.7 (s, C²¹), 129.7 (s, C¹²), 129.2 (s, C¹⁷), 129.1 (s, C¹⁴), 129.1 (s, C¹⁰), 128.7 (s, C⁷), 128.4 (s, C^{7'}), 127.6 (s, C¹⁹), 127.2 (s, C¹⁶), 127.1 (s, C¹⁵), 125.5 (s, C⁵), 125.4 (s, C^{5'}), 124.0 (s, C²²), 122.2 (s, C²), 114.2 (s, C^{2'}), 45.6 (s, CH₂^b), 42.2 (s, CH₂^a).

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 491 nm (25830 M⁻¹cm⁻¹, Ru), 390 nm (6750 M⁻¹cm⁻¹), 258 nm (119810 M⁻¹cm⁻¹, Anthracen).

IR (CsI): 3444 cm⁻¹ (OH, NH), 3069 cm⁻¹ (CH_{Aryl}), 2927 cm⁻¹ (CH_{Alkyl}), 1721 cm⁻¹ (C=O), 1652 (Amid I), 1526 cm⁻¹ (Amid II), 1604 cm⁻¹ (C=N, C=C), 1225 cm⁻¹ (C–O), 842 cm⁻¹ (PF).

CV [CH₃CN, SCE, nBu₄NB(C₆F₅)₄]: 1.31 V (Ru^{II}/Ru^{III}), -1.05 V, 1.16 V (irr., tpy/tpy⁻).

Emission (CH₃CN): λ_{max} = 666 nm (λ_{exc} = 491 nm), φ = 1.1 × 10⁻³ (Ru), 413 nm (Anthracen).

Lebensdauer (CH₃CN) (Anteil): τ = 22.0 ns (9%), 3.8 ns (91%), λ_{exc} = 500 nm;

τ = 18.4 ns (2%), 9.1 ns (60%), 1.2 ns (38%), λ_{exc} = 370 nm.

Experimenteller Teil

Tabelle 6.1. ^1H -NMR- Daten von **4a** – **4d**.

	4a	4b	4c	4d
H ²	9.07 (s, 2H)	9.13 (s, 2H)	9.12 (s, 2H)	9.02 (s, 2H)
H ^{2'}	8.99 (s, 2H)	9.25 (s, 2H)	9.13 (s, 2H)	9.09 (s, 2H)
H ⁵	8.59 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H)	8.62 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H)	8.59 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H)	8.60 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H)
H ^{5'}	8.39 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H)	8.51 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H)	8.35 – 8.40 (m, 2H)	8.44 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H)
H ⁶	7.95 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz; 8.0 Hz, 2H)	7.85 – 7.98 (m, 2H)	7.90 – 7.94 (m, 2H)	7.90 – 7.98 (m, 2H)
H ^{6'}	7.89 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz; 8.0 Hz, 2H)	7.85 – 7.98 (m, 2H)	7.85 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz; 7.6 Hz, 2H)	7.90 – 7.98 (m, 2H)
H ⁷	7.22 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz; 6.4 Hz, 2H)	7.22 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz; 6.8 Hz. $^4J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, 2H)	7.19 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz; 6.4 Hz, 2H)	7.22 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz; 6.4 Hz, 2H)
H ^{7'}	7.11 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz; 6.8 Hz, 2H)	7.14 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz; 6.4 Hz. $^4J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, 2H)	7.08 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz; 6.8 Hz, 2H)	7.16 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz; 6.4 Hz, 2H)
H ⁸	7.45 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 2H)	7.47 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 2H)	7.44 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 2H)	7.42 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 2H)
H ^{8'}	7.30 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 2H)	7.29 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 2H)	7.29 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 2H)	7.35 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 2H)
CH ₂	4.32 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 2H)	4.32 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 2H)	4.31 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 2H)	4.32 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 2H)
NH	8.16 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 1H)	8.33 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 1H)	8.35 - 8.40 (m, 1H)	8.14 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 1H)
NH'	9.60 (s, 1H)	11.83 (s, 1H)	10.27 (s, 1H)	9.52 (s, 1H)
H ^{9'}	2.36 (s, 3H)		4.49 (s, 2H)	
H ^{12'}		7.85 - 7.98 (m, 1H)	8.25 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 1H)	
H ^{13'}		7.54 - 7.62 m (1H)	7.63 - 7.69 (m, 1H)	
H ^{14'}		7.54 - 7.62 m (1H)	7.63 - 7.69 (m, 1H)	
H ^{15'}		8.01 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz. $^4J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, 1H)	7.98 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 1H)	
H ^{17'}		9.20 s (1H)	7.90 - 7.94 (m, 1H)	
H ^{18'}			7.55 - 7.60 (m, 1H)	
H ^{19'}			7.55 - 7.60 (m, 1H)	

Experimenteller Teil

Tabelle 6.2. $^1\text{H-NMR}$ - Daten von **5a** – **5f**.

	5a	5b	5c	5d	5e	5f
H ²	9.06 (s, 2H)	9.14 (s, 2H)	9.12 (s, 2H)	9.09 (s, 2H)	9.11 (s, 2H)	9.08 (s, 2H)
H ^{2'}	9.02 (s, 2H)	9.12 (s, 2H)	9.12 (s, 2H)	9.06 (s, 2H)	9.10 (s, 2H)	9.01 (s, 2H)
H ⁵	8.59 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H)	8.60 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 2H)	8.59 - 8.61 m (3H)	8.59 d (2H) $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz	8.62 d (2H) $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz	8.59 d (2H) $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz
H ^{5'}	8.41 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H)	8.43 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 2H)	8.42 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H)	8.38 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H)	8.43 d (2H) $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz	8.39 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 2H)
H ⁶	7.95 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz; 7.6 Hz, 2H)	7.92 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz; 5.2 Hz, 2H)	7.93 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz; 8.0 Hz, 2H)	7.94 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz; 8.0 Hz, 2H)	7.98 - 8.03 (m, 2H)	7.94 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz; 5.2 Hz, 2H)
H ^{6'}	7.89 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz; 8.4 Hz, 2H)	7.87 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz; 5.2 Hz, 2H)	7.87 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz; 8.0 Hz, 2H)	7.85 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz; 8.0 Hz, 2H)	7.90 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz; 8.0 Hz, 2H)	7.87 - 7.90 (m, 2H)
H ⁷	7.21 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz; 6.8 Hz, 2H)	7.20 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz; 4.4 Hz, 2H)	7.20 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz; 6.8 Hz, 2H)	7.21 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz; 6.8 Hz, 2H)	7.25 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz; 6.8 Hz, 2H)	7.21 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz; 4.4 Hz, 2H)
H ^{7'}	7.07 - 7.13 (m, 2H)	7.10 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Hz; 4.4 Hz, 2H)	7.10 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz; 6.8 Hz, 2H)	7.08 - 7.12 (m, 2H)	7.14 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz; 6.8 Hz, 2H)	7.11 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz; 4.4 Hz, 2H)
H ⁸	7.45 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 2H)	7.45 - 7.47 m (2H)	7.46 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 2H)	7.48 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 2H)	7.50 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 2H)	7.44 - 7.46 (m, 2H)
H ^{8'}	7.30 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 2H)	7.33 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, 2H)	7.31 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 2H)	7.31 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 2H)	7.33 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 2H)	7.31 d (2H) $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz
CH ₂ ^a	4.31 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 2H)	4.29 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz, 2H)	4.29 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 2H)	4.32 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 2H)	4.35 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 2H)	4.31 - 4.33 m (3H)
CH ₂ ^b	4.13 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 2H)	4.51 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz, 2H)	4.45 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 2H)	4.45 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 2H)	4.48 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 2H)	4.14 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Hz, 2H)
NH	8.14 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 1H)	8.37 (t, $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz, 1H)	8.29 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 1H)	8.17 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 1H)	8.13 - 7.17 (m, 1H)	8.13 (t, $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz, 1H)
NH ⁱ	9.61 (s, 1H)	10.25 (s, 1H)	10.05 (s, 1H)	9.92 (s, 1H)	9.84 (s, 1H)	9.61 (s, 1H)
NH ⁱⁱ	7.07 - 7.13 (m, 1H)	9.38 (t, $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz, 1H)	9.35 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 1H)	9.40 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 1H)	7.96 - 8.03 (m, 1H)	6.36 (t, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Hz, 1H)
H ^{9'}	2.07 (s, 3H)					4.44 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Hz, 2H)
H ^{10'}					8.66 (s, 1H)	4.31 - 4.33 (m, 1H)
H ^{12'}		7.77 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz; 6.0 Hz, 1H)	6.59 (s, 1H)		8.76 (s, 1H)	7.74 (d, 2H) $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, 2H)
H ^{13'}		7.45 - 7.47 m (1H)				7.44 - 7.46 (m, 2H)
H ^{14'}		7.45 - 7.47 m (1H)	6.79 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, 2H)		8.13 - 7.17 (m, 1H)	7.39 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz; 4.8 Hz, 2H)
H ^{15'}		7.80 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 1H)	7.50 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, 2H)	7.08 - 7.12 (m, 1H)	7.62 - 7.64 (m, 1H)	7.87 - 7.90 (m, 2H)
H ^{16'}					7.62 - 7.64 (m, 1H)	
H ^{17'}		8.84 (s, 1H)	8.59 - 8.61 m (3H)	8.53 (s, 1H)	8.13 - 7.17 (m, 1H)	
H ^{18'}			3.50 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 2H)	1.90 - 1.95 (m, 4H)		
H ^{19'}			1.20 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 3H)	2.70 - 2.76 (m, 4H)	8.76 (s, 1H)	
H ^{20'}				3,33 - 3,70 (m, 4H)		
H ^{21'}					8.25 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz, 1H)	
H ^{22'}						8.13 - 7.17 (m, 1H)

Experimenteller Teil

Tabelle 6.3 ^{13}C -NMR- Daten von **4a** –**4d**

	4a	4b	4c	4d
C ¹	140.3	140.5	140.5	140.8
C ^{1'}	148	146.7	148	148.3
C ²	122.2	122.3	122.2	122.4
C ^{2'}	113.8	115.3	114.2	115.8
C ^{3,3,4,4'}	156.0; 157.2; 158.7; 158.7	156.2; 157.1; 158.7; 158.7	156.0; 157.2; 158.7; 158.8	156.4; 157.0; 158.6; 158.7
C ⁵	125.3	125.5	125.4	125.6
C ^{5'}	125.5	125.6	125.5	125.6
C ⁶	139	139.1	139	128.5
C ^{6'}	139.2	139.2	139.1	128.6
C ⁷	128.3	128.4	128.3	139
C ^{7'}	128.7	128.7	128.6	139.3
C ⁸	153.4	153.4	153.3	153.5
C ^{8'}	153.7	153.8	153.7	153.7
CH ₂	42.3	42.4	42.3	42.6
CO	171.5	171	172.4	167.8
CO'	165.2	166.5	165.1	165.2
COOH	171	171	176.2	168.8
C ^{9'}	24.8	163	42.7	n.b.
C ^{10'}		165.2	132.2	
C ^{11'}		162.4	133.3	
C ^{12'}		136.4	125.1	
C ^{13'}		126.8	129.6	
C ^{14'}		126.8	129.7	
C ^{15'}		131.7	127.4	
C ^{16'}		155.7	134.9	
C ^{17'}		151.3	129	
C ^{18'}			126.7	
C ^{19'}			127	

Experimenteller Teil

Tabelle 6.4 ^{13}C -NMR- Daten von **5a** – **5f**.

	5a	5b	5c	5d	5e	5f
C ¹	140.4	140.7	140.3	140.4	140.3	140.3
C ^{1'}	147.4	147.5	147.4	147.5	147.4	147.3
C ²	122.2	122.2	122.2	122.2	122.2	122.2
C ^{2'}	114.2	114.3	114.2	114.2	114.2	114.2
C ^{3,3',4,4'}	156.0; 157.2; 158.7; 158.7	156.1; 157.1; 158.7; 158.7	156.0; 157.2; 158.6; 158.6	156.0; 157.2; 158.7; 158.7	156.0; 157.1; 158.6; 158.6	156.0; 157.1; 158.6; 158.7
C ⁵	125.4	125.4	125.4	125.4	125.4	125.5
C ^{5'}	125.5	125.6	125.5	125.5	125.5	125.4
C ⁶	139.0	139.0	139.0	139.0	139.0	139
C ^{6'}	139.2	139.1	139.2	139.1	139.2	139.2
C ⁷	128.4	128.4	128.4	128.4	128.4	128.4
C ^{7'}	128.7	128.6	128.7	128.7	128.7	128.7
C ⁸	153.4	153.4	153.4	153.4	153.4	153.4
C ^{8'}	153.7	153.7	153.7	153.7	153.7	153.7
CH ₂	42.3	43.4	42.3	42.5	42.2	42.3
CH ₂ '	45.0	45.2	45.3	45.3	45.6	48
CO	165.2	163.2	165.0	165.2	165.2	171
CO'	171.1	165.0	165.2	165.4	168.9	165.2
CO''	170.9	170.4	170.9	171.0	170.9	158
COOH	173.3	172.2	170.9	171.2	170.9	175
C ^{9'}	22.9	156.1	158.9	157.2	133.8	175.3
C ^{10'}		163.2	163.5	163.7	129.1	46
C ^{11'}		119.2	110.2	121.1	131.3	145
C ^{12'}		135.5	97.0	108.7	129.7	126.1
C ^{13'}		126.3	109.0	106.1	131.4	128.1
C ^{14'}		117.3	111.3	108.4	129.1	128.7
C ^{15'}		131.1	132.5	128.2	127.1	121
C ^{16'}		119.6	154.1	153.8	127.2	142.1
C ^{17'}		147.5	149.1	148.8	129.2	
C ^{18'}			45.7	21.6; 28.0	133.1	
C ^{19'}			12.6	20.6; 20.7	127.6	
C ^{20'}				50.3; 50.8	133.1	
C ^{21'}					129.7	
C ^{22'}					124.0	

7 Kristallstrukturdaten

Die Bestimmung der Elementarzelle und die Sammlung der Messdaten für die Röntgenstrukturanalyse erfolgte auf einem Nonius Kappa CCD Flächendetektor-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter MoK $_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Die Daten wurden mit der Standardsoftware von Nonius prozessiert.^[123] Ein Reflex wurde als beobachtet eingestuft, wenn seine Intensität größer als die zweifache Standardabweichung war [$I \geq 2\sigma(I)$]. Die Intensitäten wurden für Lorentz-Polarisationseffekte korrigiert. Lösung (direkte und Patterson-Methoden) und Verfeinerung (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) erfolgte mit den Programmsystemen SHELXL-97 und SHELXS-97.^[124,125] Die Atomfaktoren wurden den *International Tables for X-Ray Crystallography*^[126] entnommen. Die graphische Bearbeitung der Daten erfolgte mit dem Programm XMPA.^[127] Abbildungen wurden unter Zuhilfenahme von WinRay^[128] erstellt. Die Übereinstimmungsfaktoren R_1 und R_2 sind wie folgt definiert:

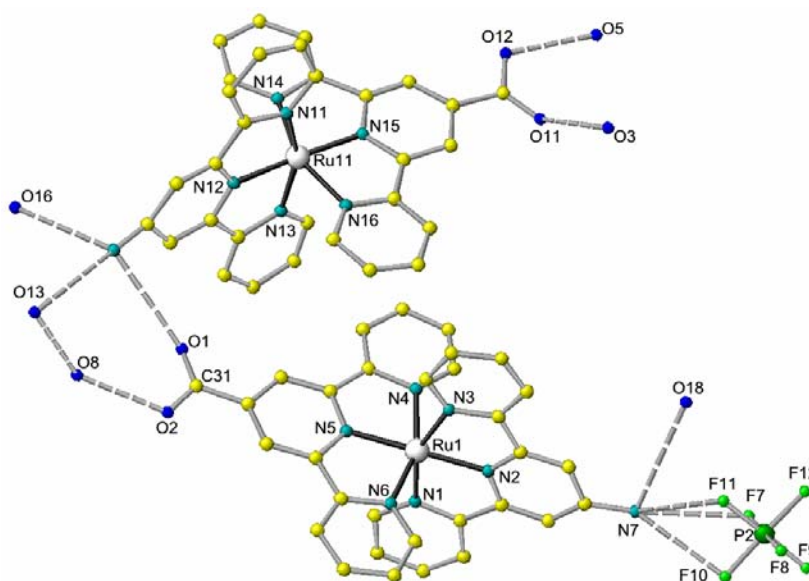
$$R_1 = \frac{\sum \left| |F_0| - |F_c| \right|}{\sum |F_0|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w (F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w (F_0^2)^2}}$$

F_0 = experimenteller Betrag der Strukturamplitude

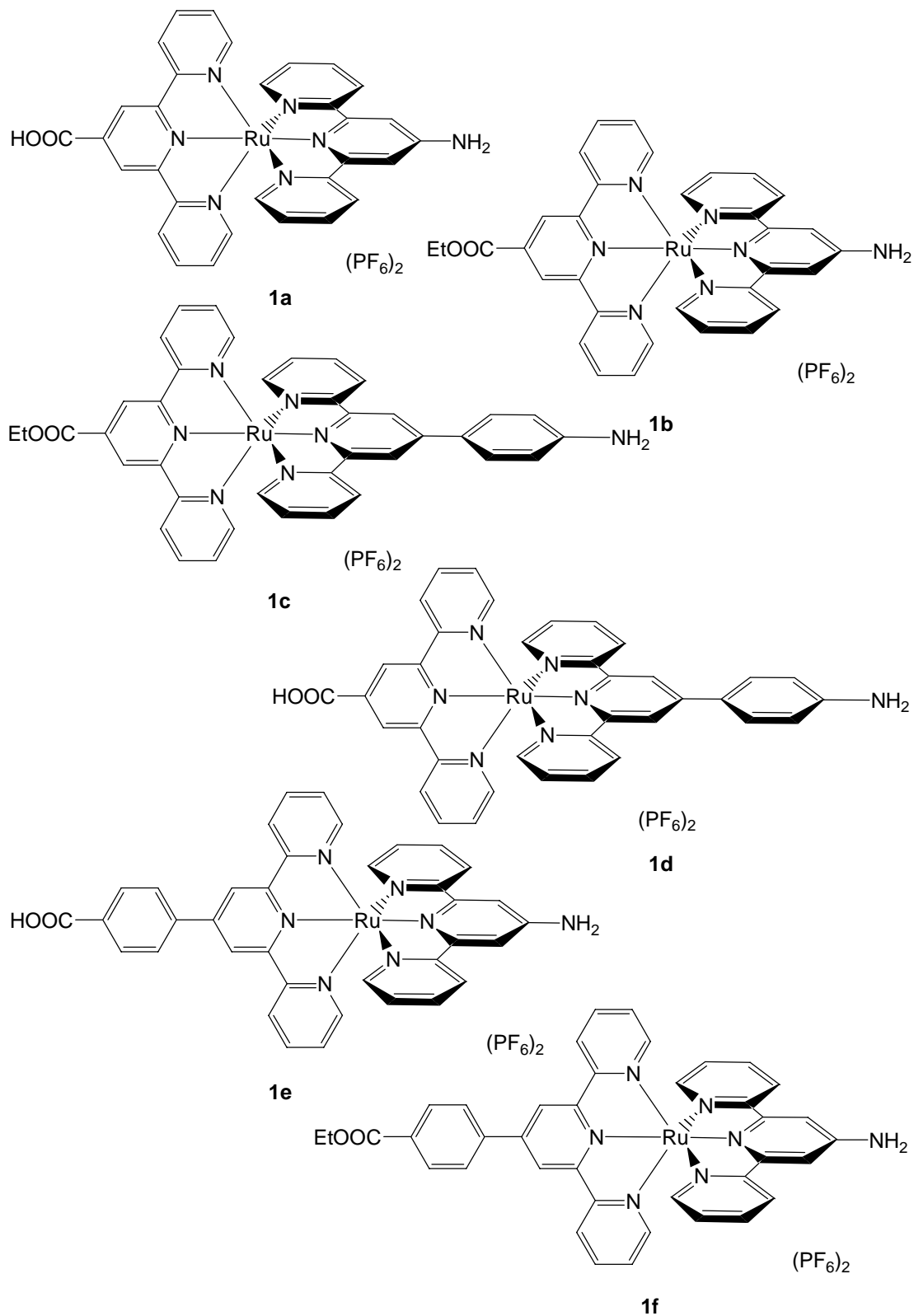
F_c = berechneter Betrag der Strukturamplitude

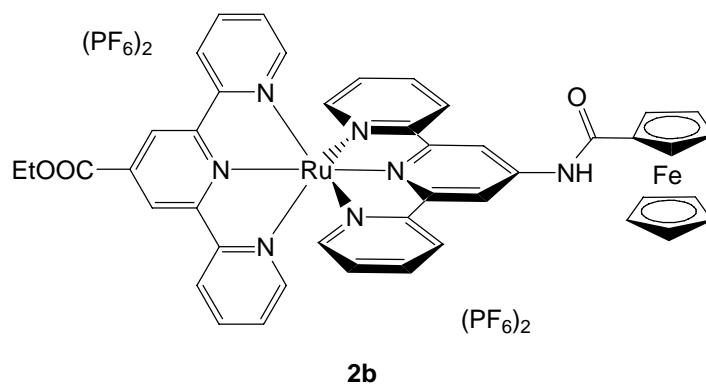
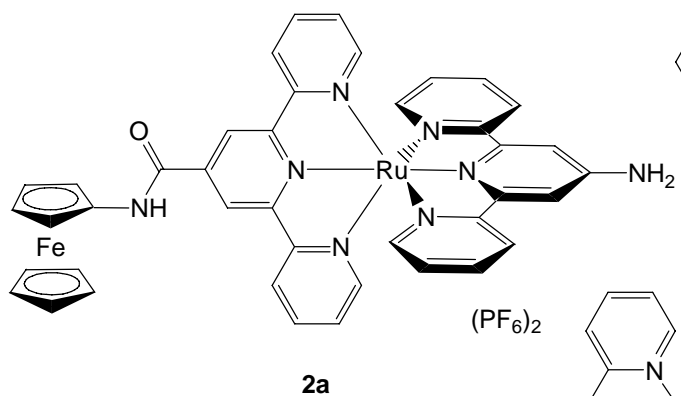
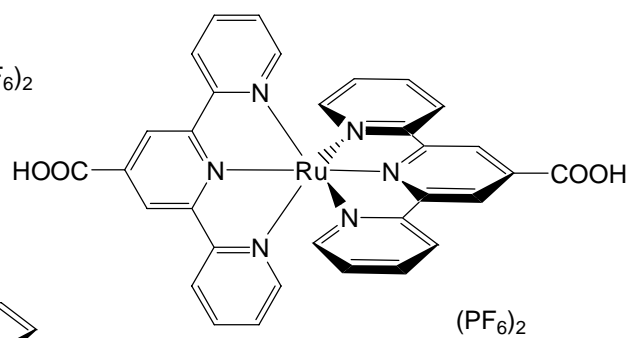
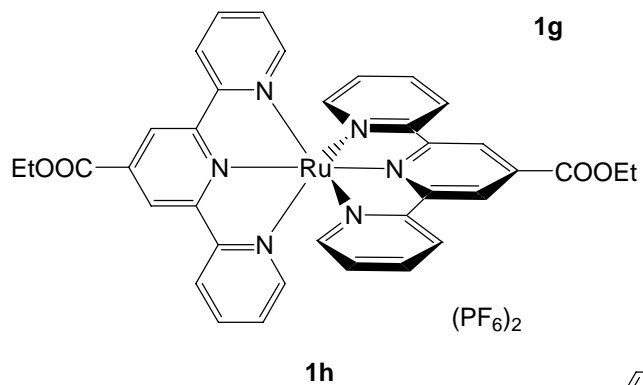
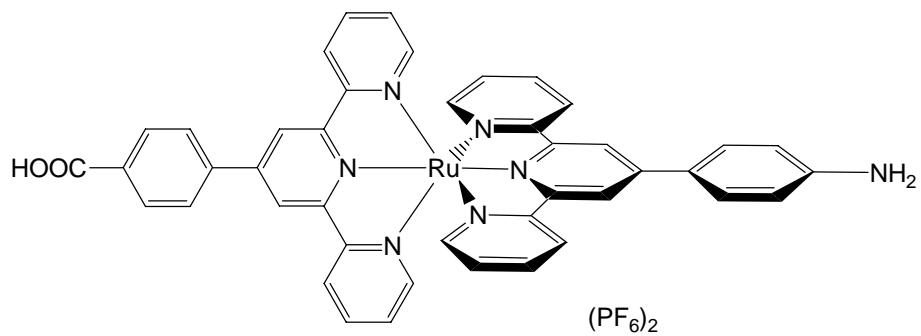
w = Wichtungsfaktor.

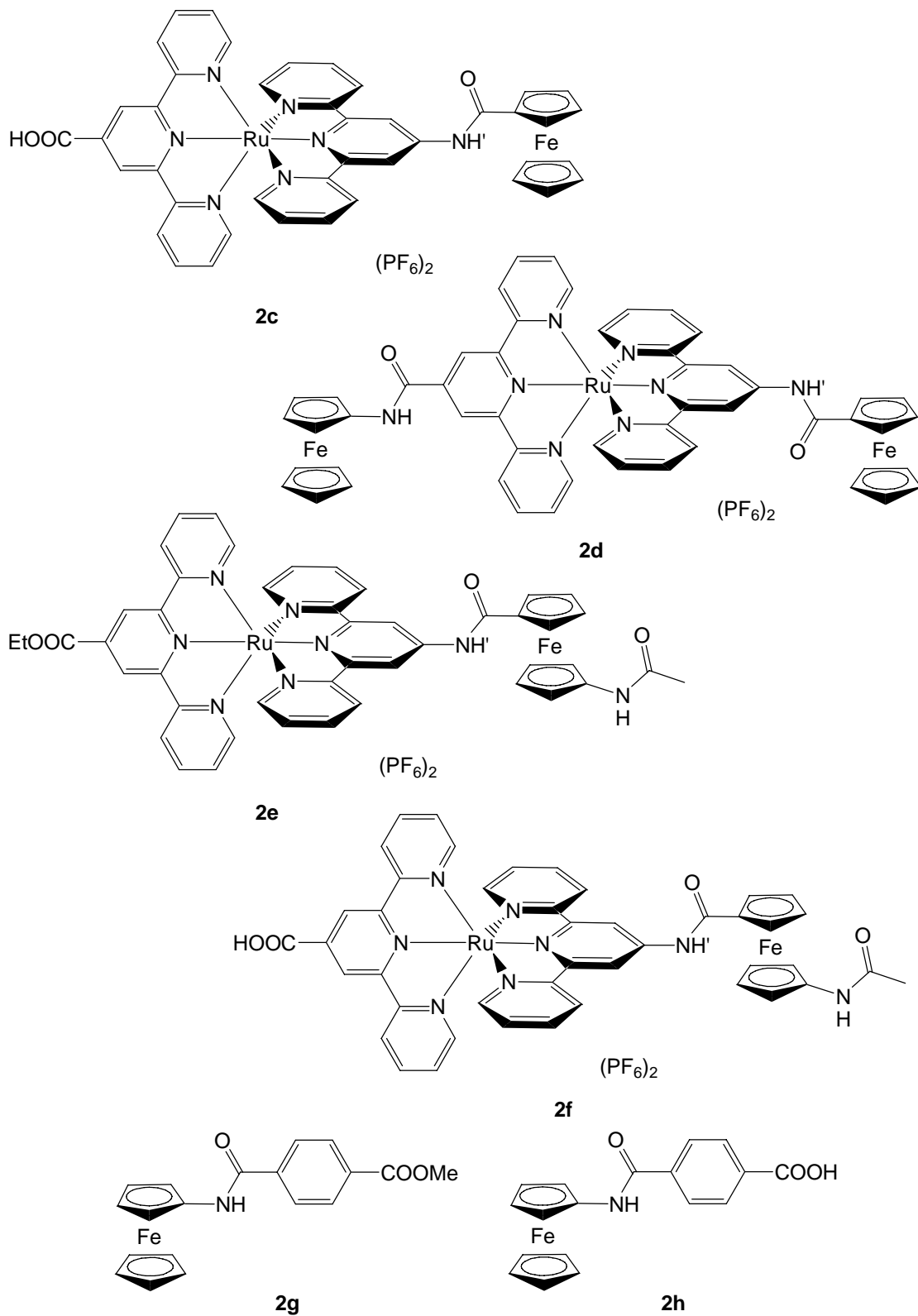

 Abbildung 7.1. Röntgenstruktur von **1b** (CCDC 280162).

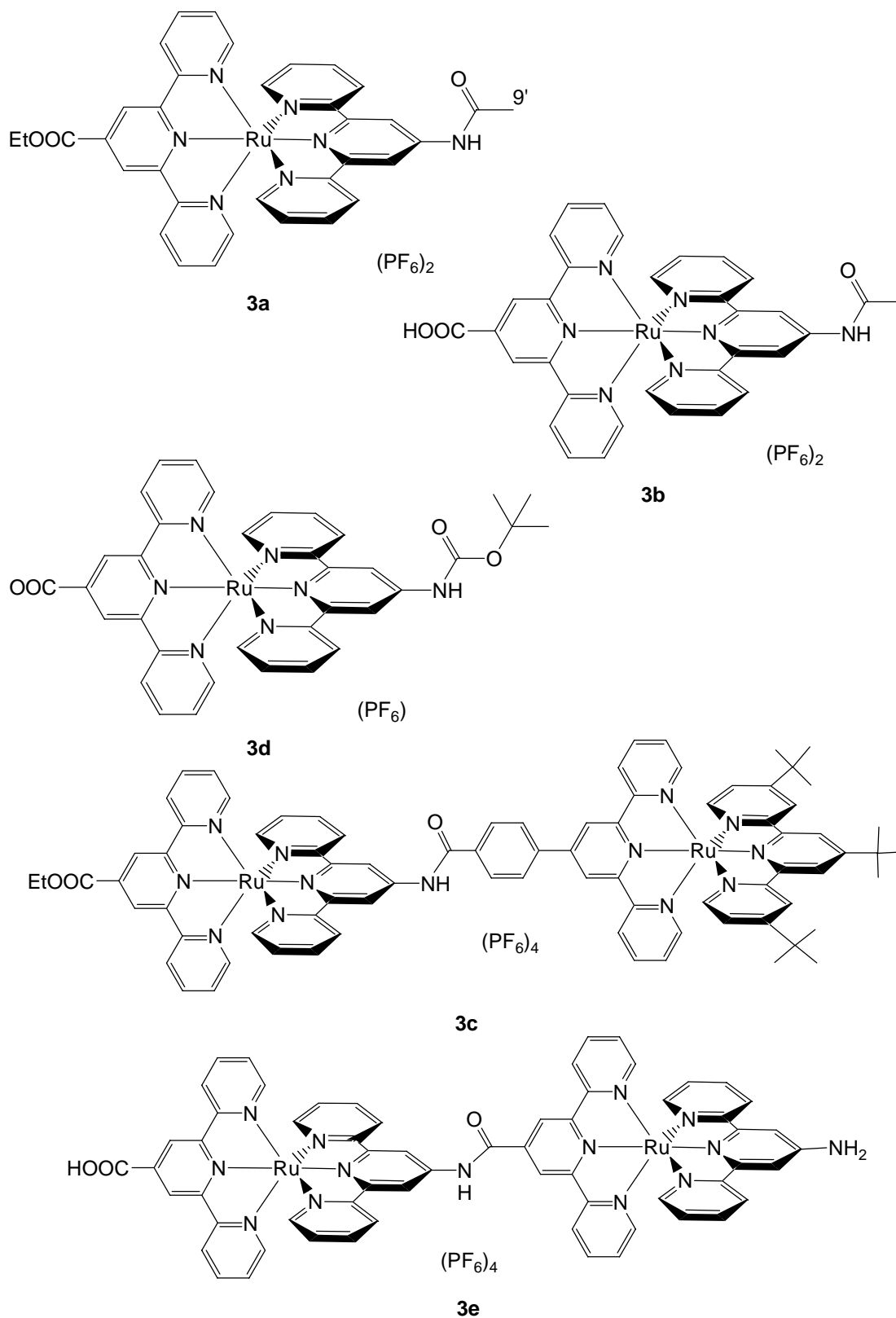
	1b
Interner Name	kl01
Summenformel	$C_{62}H_{40}F_{14.5}N_{14}O_{12.85}P_{2.1}Ru_2$
Solvat-Moleküle	H_2O
Molmasse / $g\ mol^{-1}$	1729.36
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen	
$a / \text{Å} (\alpha / ^\circ)$	8.6940(17) (94.86(3))
$b / \text{Å} (\beta / ^\circ)$	21.412(4) (96.52(3))
$c / \text{Å} (\gamma / ^\circ)$	21.588(4) (101.01(3))
Volumen / Å^3	3895.9(13)
Z	2
Dichte (berechnet) / $g\ cm^{-3}$	1.474
Absorptionskoeffizient / mm^{-1}	0.530
$F(000)$	1726
θ -Bereich / $^\circ$	2.05 – 25.07
Gemessene Reflexe	21949
Unabhängige Reflexe	13619 ($R_{int} = 0.0825$)
Parameteranzahl	663
Goodness-of-fit on F^2	1.001
R -Werte [$I \geq 2\ \sigma(I)$]	$R_1 = 0.1024, wR_2 = 0.2711$
R -Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.2087, wR_2 = 0.3474$
Restelektronendichte / $e\ \text{Å}^{-3}$	0.915, -0.900

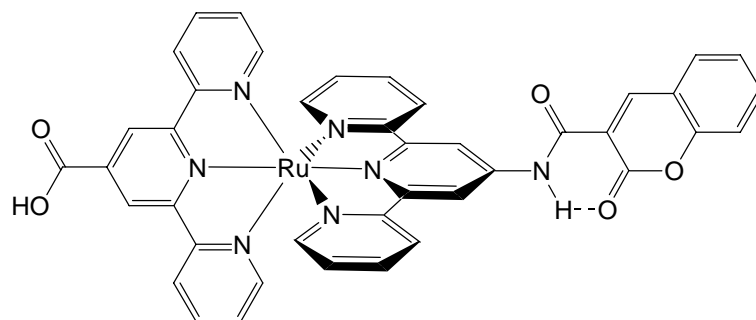
8 Molekülverzeichnis



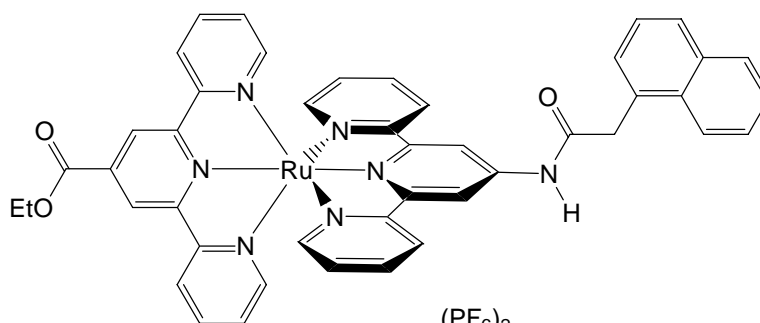




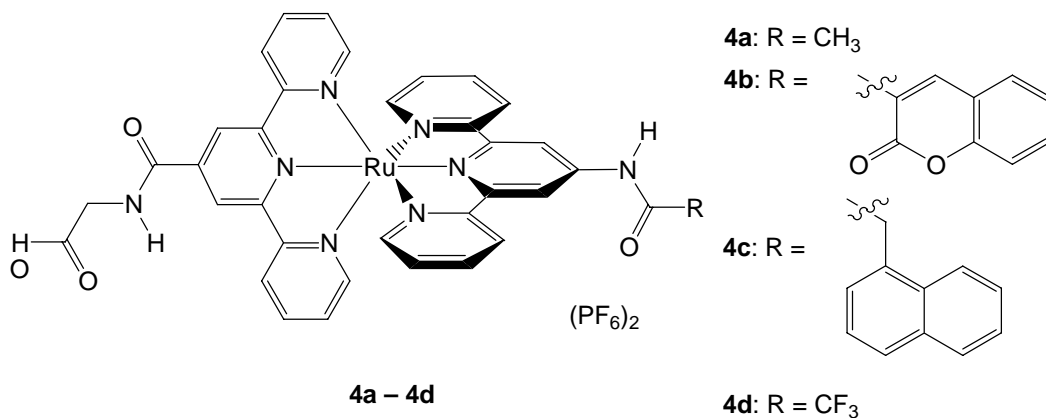




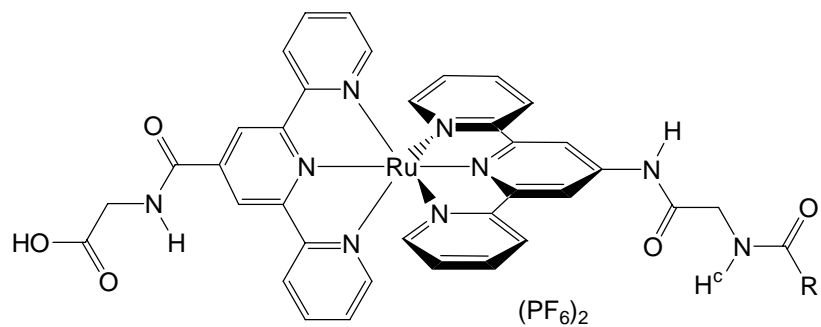
3f



3g

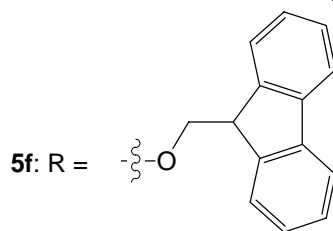
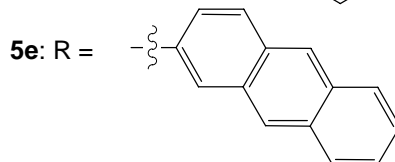
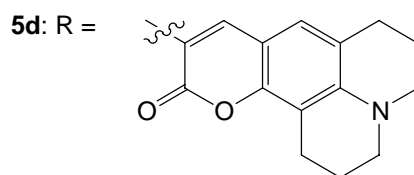
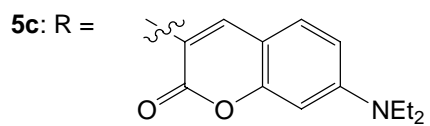
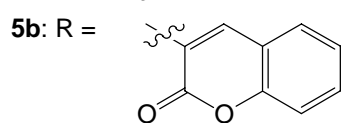


4a – 4d



5a – 5f

5a: R = CH₃



9 Dank

Für die Photostrom-Messungen danke ich Dr. Susann Meyer vom Institut für Technische und Umweltchemie in Jena und Steffi Tschirlei (AK Popp, Physikalisch Chemisches Institut, Uni Jena) für die Resonanzraman-Messungen, außerdem danke ich dem gesamten AK Herten der Uni Heidelberg für die Unterstützung bei den Messungen der Emissionslebensdauern, speziell sind Alex und Daniel zu nennen, die nicht müde wurden, mir das Gerät zu erklären.

Prof. Dr. Sven Rau vom Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Uni Erlangen danke ich dafür, dass er den Komplex **X** zur Verfügung stellte.

Ich danke allen Mitgliedern der AG Heinze, AG Huttner und des AK Himmel für die nette Atmosphäre, die gute Zusammenarbeit und die außeruniversitären Aktivitäten.

Im Speziellen danke ich Zwenno, Kurz, Chinesen-Jan und meinem Onkel Jan für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Ferner danke ich Lizzy für die organisatorische Unterstützung, Thomas für die Massespektren und die Unterhaltungen und Diskussionen im Kaffeezimmer, Prof. Himmel dafür, dass er mich so lange ausgehalten hat, Frau Sander, Frau Aßfalg (beide Verwaltung) und Frau Windisch (SFB623) für das ca. 476 malige Verlängern meines Vertrags und **ganz besonders** unserer Karin für Unterstützung, Kaffee, Unterhaltung und Einsatz.

Besonderer Dank gilt meinen Laborkollegen Zwenno und Chinesen-Jan, mit denen der graue Laboralltag deutlich bunter wurde, da kein Witz schlecht und keine Theorie absurd genug sein konnte, um nicht erzählt zu werden. An dieser Stelle möchte ich auch Jan S. für die nicht minder lustige/absurde Zusammenarbeit in der DoFa danken und für die großartige Unterstützung in der Einarbeitungsphase.

10 Publikationsliste

Aus dieser Arbeit hervorgegangene Veröffentlichungen:

„Multielectron Storage and Photo-Induced Electron Transfer in Oligonuclear Complexes Containing Ruthenium(II) Terpyridine and Ferrocene Building Blocks”

K. Heinze, K. Hempel, M. Beckmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2040-2050.

„Solid-Phase Synthesis of Transition Metal Complexes“

K. Heinze, M. Beckmann, K. Hempel, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9468-9480.

„Solid-Phase Synthesis of Peptide Libraries Combining α -Amino Acids with Inorganic and Organic Chromophores“

K. Heinze, K. Hempel, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1346-1358.

“Extending Bis(terpyridine)ruthenium Amino Acids – Synthesis and Properties”

K. Heinze, K. Hempel, *eingereicht*.

Aus dieser Arbeit hervorgegangene Vorträge:

„Bi- and Trinuclear Complexes Containing Ruthenium(II) Terpyridine and Ferrocene Building Blocks“

4. Ferrocentagung, Frankfurt, Februar **2006**.

Aus dieser Arbeit hervorgegangene Posterpräsentationen:

„Terpyridine Ruthenium Complexes as Inorganic Amino Acids“

MicroCongress „Electron Transfer Processes in Supramolecular Metal Complexes“, Jena, **2004**.

“Bis(terpyridine)-Ruthenium Complexes as Building Blocks for Peptides: Electron and Energy Transfer”

4. Deutsches Koordinationschemikertreffen, Gießen, **2008**.

„Ruthenium-Bis(terpyridin)-Komplexe als Bausteine für Peptide: Elektronen- und Energietransfer“

Hengstberger Symposium „Small Molecule Activation and Bioenergy Conversion: Fundamental Coordination Chemistry for Cutting-Edge Technologies“, Heidelberg, **2008**.

Weitere Veröffentlichungen:

„Ruthenium(II)bis(terpyridinecarboxylate) linked dimolybdenum paddlewheel compound“

N. Singh, M. H. Chisholm, K. Heinze, K. Hempel, *Abstracts of Papers* **2007**, 233rd ACS National Meeting, Chicago, IL, US (INOR-707).

„[Bis (trispivalatodimolybdenum(II))- μ - bis(4'-carboxylato-2,2':6',2''-terpyridine) Ruthenium(II)](2+) tetrafluoroborate. Preparation, Electronic Structure and Physical Properties”

M. H. Chisholm, C. M. Hadad, K. Heinze, K. Hempel, N. Singh, S. Vyas, *J. Cluster Sci.* **2008**, *19*, 209-218.

11 Literatur

- [1] M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel Conversion and Storage of Solar Energy using Dye Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Cells. In *Comprehensive Coordination Chemistry II* (Eds: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Vol. 9, Elsevier, Amsterdam, **2003**.
- [2] M. Grätzel, *Nature* **2001**, *414*, 338-344.
- [3] R. E. Bird, R. L. Hulstrom, L. J. Lewis, *Solar Energy* **1983**, *30*, 563-580.
- [4] Michael Grätzel Festschrift, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1161-1530.
- [5] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C* **2003**, *4*, 145-153.
- [6] S. Rau, B. Schäfer, D. Gleich, E. Anders, M. Friedrich, H. Görls, W. Henry, J. G. Vos, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6361-6364; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6215-6218.
- [7] H. Ozawa, M. Haga, S. Sakai, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4926-4927.
- [8] V. Balzani, A. Juris, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *211*, 97-115.
- [9] S. Serroni, S. Campagna, F. Puntoriero, F. Loiseau, V. Ricevuto, R. Passalacqua, M. Galletta, *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 883-893.
- [10] V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 759-833.
- [11] E. A. Medlycott, G. S. Hanan, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1763-1782.
- [12] J. G. Vos, J. M. Kelly, *Dalton Trans.* **2006**, 4869-4883.
- [13] F. Felix, J. Ferguson, H. U. Güdel, A. Ludi, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4096-4102.
- [14] M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16835-16847.
- [15] J.-P. Sauvage, J.-P. Collin, J.-C. Chambron, S. Guillerez, C. Coudret, V. Balzani, F. Barigelletti, L. De Cola, L. Flamigni, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 993-1019.
- [16] U. S. Schubert, H. Hofmeier, G. R. Newkome, *Modern Terpyridine Chemistry*, Wiley-VCH **2006**.
- [17] E. A. Medlycott, G. S. Hanan, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 133-142.
- [18] H. J. Bolink, L. Capelli, E. Coronado, P. Gaviña, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5966-5968.
- [19] Y.-Q. Fang, N. J. Taylor, G. S. Hanan, F. Loiseau, R. Passalacqua, S. Campagna, H. Nierengarten, A. Van Dorsselaer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7912-7913.
- [20] E. C. Constable, A. M. W. C. Thompson, J. Cherryman, T. Liddiment, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *235*, 165-171.
- [21] M. Duati, S. Tasca, F. C. Lynch, H. Bohlen, J. G. Vos, *Inorg. Chem* **2003**, *42*, 8377-8384.

- [22] M. Abrahamsson, H. Wolpher, O. Johansson, J. Larsson, M. Kritikos, L. Eriksson, P.-O. Norrby, J. Bergquist, L. Sun, B. Åkermark, L. Hammarström, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3215-3225.
- [23] M. Abrahamsson, M. Jäger, T. Österman, L. Eriksson, P. Persson, H.-C. Becker, O. Johansson, L. Hammarström, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12616-12617.
- [24] M. Abrahamsson, M. Jäger, R. J. Kumar, T. Österman, P. Persson, H.-C. Becker, O. Johansson, L. Hammarström, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15533-15542.
- [25] W. H. Soine, C. E. Guyer, F. F. Knapp, Jr., *J. Med. Chem.* **1984**, *27*, 803-806.
- [26] K. J. Kise, Jr, B. E. Bowler, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 379-386.
- [27] B. M. Bishop, D. G. McCafferty, B. W. Erickson, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 4629-4638.
- [28] T. Okamura, T. Iwarnura, S. Seno, H. Yamamoto, N. Uyeama, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15972-15973.
- [29] E. C. Constable in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 7 (Eds. J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier, Oxford **2004**, 263-302.
- [30] K. A. Maxwell, M. Sykora, J. M. DeSimone, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 71-75.
- [31] G. J. E. Davidson, S. J. Loeb, P. Passaniti, S. Silvi, A. Credi, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3233-3242.
- [32] B. P. Sullivan, H. Abruna, H. O. Finklea, D. J. Salmon, N. K. Nagle, T. J. Meyer, H. Sprintschnick, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *58*, 389-393.
- [33] P. Chem, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5520-5524.
- [34] Z. He, L. D. Kispert, *J. Phys. Chem B* **1999**, *103*, 9038-9043.
- [35] T. Polívka, T. Pullerits, H. A. Frank, R. J. Cogdell, V. Sundström, *J. Phys. Chem B* **2004**, *108*, 15398-15407.
- [36] H. Wolpher, S. Sinha, J. Pan, A. Johansson, M. J. Lundqvist, P. Persson, R. Lomoth, J. Bergquist, L. Sun, V. Sundström, B. Åkermark, T. Polívka, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 638-651.
- [37] A. Inagaki, S. Edure, S. Yatsuda, M. Akita, *Chem. Commun.* **2005**, 5468-5470.
- [38] T. Förster, *Ann. Physik* **1948**, *437*, 55-75.
- 39 J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Publishing Corporation, 2. Auflage, **1999**.
- [40] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, 2. Auflage **1995**, 1071.
- [41] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, Teubner-Verlag, 3. Auflage **2004**, 71-85.
- [42] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836-850.
- [43] F. Vögtle, G. Richardt, N. Werner, *Dendrische Moleküle*, Teubner Verlag, **2007**.

- [44] D. S. Tyson, F. N. Castellano, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4382-4383.
- [45] C. Siegers, J. Hohl-Ebinger, B. Zimmermann, U. Würfel, R. Mülhaupt, A. Hinsch, R. Haag, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 1548-1556.
- [46] a) Y. Takahashi, H. Arakawa, H. Sugihara, K. Hara, A. Islam, R. Katoh, Y. Tachibana, Y. Yanagida, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *310*, 169-174;
 b) H. Sugihara, S. Sano, T. Yamaguchi, M. Yanagida, T. Sato, Y. Abe, Y. Nagao, H. Arakawa, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2004**, *166*, 81-90.
- [47] J. Wang, Y.-Q. Fang, L. Bourget-Merle, M. I. J. Polson, G. S. Hanan, A. Juris, F. Loiseau, S. Campagna, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8539-8548.
- [48] R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2149-2154.
- [49] *Fmoc Solid Phase Peptide Synthesis* (Eds. W. C. Chan, P. D. White), Oxford University Press, Oxford **2000**.
- [50] J. M. Burlitch, R. C. Winterton, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5605-5606.
- [51] a) D. C. Bailey, S. H. Langer, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 109-148;
 b) *Chiral Catalyst Immobilization and Recycling* (Eds. : D. E. De Vos, I. F. J. Vankelecom, P. A. Jacobs), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**;
 c) N. E. Leadbeater, M. Marco, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3217-3274;
 d) M. Heitbaum, F. Glorius, I. Escher, , *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4850-4881; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4732-4762.
- [52] a) M. S. Robillard, A. R. P. M. Valentijn, N. J. Meeuwenoord, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, J. Reedijk, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3226-3229; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3096-3099;
 b) M. S. Robillard, J. S. Leith, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1529-1532;
 c) M. S. Robillard, S. van Alphen, N. J. Meeuwenoord, B. A. J. Jansen, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, J. Reedijk, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 220-225;
 d) M. S. Robillard, M. Bacac, H. van den Elst, A. Flamigni, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, J. Reedijk, *J. Comb. Chem.* **2003**, *5*, 821-825.
- [53] a) D. R. van Staveren, N. Metzler-Nolte, *Chem. Commun.* **2002**, 1406-1407.
 b) A. Maurer, H.-B. Kraatz, N. Metzler-Nolte, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3207-3210;
 c) F. Noor, A. Wuestholz, R. Kinscherf, N. Metzler-Nolte, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2481-2485; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2429-2432.
- [54] a) K. Heinze, U. Winterhalter, T. Jannack, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4203-4210;

- b) K. Heinze, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2922-2932;
- c) K. Heinze, J. B. Toro, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4671-4674; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 4533-4536;
- d) K. Heinze, V. Jacob, C. Feige, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2053-2061;
- e) K. Heinze, J. D. B. Toro, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3498-3507;
- f) S. Reinhardt, K. Heinze, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1465-1470.
- [55] K. Heinze, J. D. B. Toro, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3498-3507.
- [56] S. P. Mulcahy, S. Li, R. Korn, X. Xie, E. Meggers, *Inorg. Chem.* **2008**, 5030-5032.
- [57] K. Heinze, U. Wild, M. Beckmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 617-623.
- [58] R. A. Fallahpour, M. Neuburger, M. Zehnder, *New J. Chem.* **1999**, 53-61.
- [59] B. P. Sullivan, J. M. Calvert, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1404-1407.
- [60] R. A. Fallahpour, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1205-1207.
- [61] R. A. Fallahpour, *Synthesis* **2000**, *8*, 1138-1142.
- [62] M. Maestri, N. Armaroli, V. Balzani, E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2759-2767.
- [63] J. V. Caspar, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5583-5590.
- [64] H. J. Bolink, L. Capelli, E. Coronado, P. Gaviña, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5966-5968.
- [65] Y. Nosenko, G. Wiosna-Sałyga, M. Kunitski, I. Petkova, A. Singh, W. J. Buma, R. P. Thummel, B. Brutschy, J. Waluk, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6126-6129; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2008**, *47*, 6037-6040.
- [66] G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311-2327.
- [67] A. Weller, *Naturwissenschaften* **1955**, *42*, 175-176.
- [68] S. Rios Vazquez, M. C. Rios Rodriguez, M. Mosquera, F. Rodriguez-Prieto, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 376-387.
- [69] *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften **1988**.
- [70] C. D. Richie, R. J. Minas, A. A. Kamego, M. Sawada, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3747-3753.
- [71] R. Schwesinger, *Nach. Chem. Tech Lab.* **1990**, *38*, 1214-1226.
- [72] W. R. Brown, N. M. O'Boyle, J. J. McGarvey, J. G. Vos, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 641-663.
- [73] G. D. Storrier, S. B. Colbran, D. C. Craig, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3011-3028.
- [74] G. D. Storrier, S. B. Colbran, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *284*, 76-84.

- [75] M. Beley, C.-A. Bignozzi, G. Kirsch, M. Alebbi, J.-C. Raboin, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *318*, 197-200.
- [76] J. Housson, M. Beley, G. Kirsch, *Tetrahedron Letters* **2003**, *44*, 1767-1770.
- [77] A. A. Bhuiyan, J. R. Kincaid, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2525-2530.
- [78] B. J. Coe, D. W. Thompson, C. T. Culbertson, J. R. Schoonover, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3385-3395.
- [79] K. Heinze, A. Reinhart, *Dalton Trans.* **2008**, 469-480.
- [80] M. H. Chisholm, C. M. Hadad, K. Heinze, K. Hempel, N. Singh, S. Vyas, *J. Clust. Sci.* **2008**, *19*, 209-218.
- [81] H. R. Christen, *Grundlagen der Allgemeinen und Anorganischen Chemie*, Otto Salle Verlag, **1988**.
- [82] K. Heinze, M. Schlenker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2974-2988.
- [83] H.-B. Kraaz, J. Lusztyk, G. D. Enright, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2400-2405.
- [84] R. J. Butler, S. C. Quayle, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *552*, 63-68.
- [85] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, **1991**.
- [86] K. Hutchison, J. C. Morris, T. A. Nile, J. L. Walsh, D. W. Thompson, J. D. Peterson, J. R. Schoonover, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2516-2523.
- [87] T.-Y. Dong, M.-C. Lin, M. Y.-N. Chiang, J.-Y. Wu, *Organometallics* **2004**, *23*, 3921-3930.
- [88] Die Banden wurden mit Hilfe von Pseudo-Voigt Funktionen (gewichtete Lorenz/Gauss Kurven) mit Origin[®] 7.0 berechnet.
- [89] J.-C. Chambron, C. Coudret, J.-P. Sauvage, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 361-367.
- [90] E. J. Lee, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8562-8564.
- [91] M. Furue, M. Ishibashi, A. Satoh, T. Oguni, K. Mauyama, K. Sumi, M. Kamachi, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *208*, 103-113.
- [92] M. W. Cooke, G. S. Hanan, F. Loiseau, S. Campagna, M. Watanabe, Y. Tanaka, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4959-4962; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4881-4884.
- [93] W. M. Campbell, A. K. Burrell, D. L. Officer, K. W. Jolley, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1363-1379.
- [94] M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6841-6851.
- [95] G. Kreisel, G. Roger, B. Schäfer, S. Rau, S. Meyer, T. Fidler, Ger. Offen. (**2006**), DE 102005002942.
- [96] S. Meyer, R. Gorges, G. Kreisel, *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 3319-3325.
- [97] S. Meyer, R. Gorges, G. Kreisel, *Thin Solid Films* **2004**, *450*, 276-281.

- [98] M. K. Nazeeruddin, P. Liska, J. Moser, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 1788-1803.
- [99] E. M. Kober, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3967-3977.
- [100] K. Heinze, M. Schlenker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 66-71.
- [101] D. Mitoraj, H. Kisch, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 10123-10126; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , **2008**, *47*, 9975-9978.
- [102] Komplex **X** wurde von der Arbeitsgruppe von S. Rau der Universität Jena zur Verfügung gestellt.
- [103] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3988-3989.
- [104] J. P. Collin, P. Laine, J. P. Launay, J. P. Sauvage, A. Sour, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 434-435.
- [105] R. S. Becker, M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3669-3670.
- [106] L. A. Carpino, H. G. Chao, M. Beyermann, M. Bienert, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2635-2642.
- [107] M. Maestri, N. Armaroli, V. Balzani, E.C. Constable, A.M.W. Cargill Thompson, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2759-2767.
- [108] E. Bayer, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 117-133; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , **1991**, *30*, 113-29.
- [109] M. Grøtli, C. H. Gotfredsen, J. Rademann, J. Buchardt, A. J. Clark, J. Ø. Duus, M. Meldal, *J. Comb. Chem* **2000**, *2*, 108-119.
- [110] S.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1328-1333.
- [111] L. A. Carpino, M. Beyermann, H. Wenschuh, M. Bienert, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 268-274.
- [112] M. Erdélyi, A. Gogoll, *Synthesis* **2002**, *11*, 1592-1596.
- [113] N. Camire, U. T. Mueller-Westerhoff, W. E. Geiger, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637*, 823-826.
- [114] G. J. Wilson, A. Launikonis, W. H. F. Sasse, A. W.-H. Mau, *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 4860-4866.
- [115] W. W. Mantulin, P.-S. Song, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5122-5129.
- [116] I. Aujard, C. Benbrahim, M. Gouget, O. Ruel, J.-B. Baudin, P. Neveu, L. Jullien, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6865-6879.
- [117] R. E. Riter, J. R. Kimmel, E. P. Undiks, N. E. Levinger, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8292-8297.
- [118] E. A. Medlycott, G. S. Hanan, F. Loiseau, S. Campagna, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2837-2846.
- [119] A. C. Benniston, A. Harriman, P. Li, P. V. Patel, C. A. Sams; *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1710-1717.
- [120] *Gaussian 03, Revision B. 03*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr. , T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H.

- Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc. , Pittsburgh PA, 2003.
- [121] C. S. Marvel, E. A. Kraiman, *J. Org. Chem.* **1953**, *18*, 1664-1669.
- [122] M. Beyermann, M. Bienert, H. Niedrich, L.A. Carpino, D. Sadat-Aalae, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 721-728.
- [123] R. Hoft, Collect, *Data Collection Software*, Nonius, The Netherlands, **1998**; <http://www.nonius.com>.
- [124] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**; <http://shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX/>.
- [125] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **1997**; <http://shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX/>.
- [126] *International Tables for X-ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, U.K., **1974**.
- [127] L. Zsolnai, G. Huttner, *XMPA*, Universität Heidelberg, **1994**; http://www.aci.uni-heidelberg.de/aci_sub/software.php.
- [128] R. Soltek, G. Huttner, *WinRay*, Universität Heidelberg, **1994**; http://www.aci.uni-heidelberg.de/aci_sub/software.php.