

# **Rutheniumbipyridylkomplexe und deren photochemische Variation**

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern  
zur Verleihung des akademischen Grades „Doktor der  
Naturwissenschaften“ genehmigte Dissertation

DE - 386



vorgelegt von

**Dipl.-Chem. Patrick Hütchen**

geboren in Pirmasens

Betreuer: Prof. Dr. Werner R. Thiel

Kaiserslautern, 09.04.2021



*Meiner Familie*



*„Ein Wissenschaftler in seinem Labor ist nicht nur ein  
Techniker, er steht auch vor den Naturgesetzen, wie ein Kind vor  
einer Märchenwelt.“*

*Marie Skłodowska Curie (1867 – 1934)*



Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von August 2017 bis April 2021 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Werner R. Thiel am Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern angefertigt.

## **Promotionskommission**

Vorsitzender: Prof. Dr. Dr. Gereon Niedner-Schatteburg

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Werner R. Thiel

2. Berichterstatter: apl. Prof. Dr. Helmut Sitzmann

Dekanin: Prof. Dr. Elke Richling

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 09.04.2021



## Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, Patrick Hütchen, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

*„Rutheniumbipyridylkomplexe und deren photochemische Variation“*

eigenständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Literaturzitate und Quellen sind als solche gekennzeichnet. Kooperationsprojekte sowie die beteiligten Mitarbeiter sind ausdrücklich genannt. Diese Dissertation liegt weder in gleicher noch in abgewandelter Form in einem anderen Prüfungsverfahren vor.

Kaiserslautern, den \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
Patrick Hütchen



## Danksagung

Ein schöner und lehrreicher Lebensabschnitt geht zu Ende, dies birgt Gelegenheit meinen Dank auszudrücken.

An vorderster Stelle möchte ich mich sehr herzlich bei Prof. Dr. Werner R. Thiel bedanken, der mich bereits während meiner Diplomarbeit in seinen Arbeitskreis aufgenommen und mich seither stets entscheidend unterstützt und vorangebracht hat. Seine konstruktiven Ratschläge sowie die offene und direkte Art in Gesprächen trieben mich an, die chemischen Herausforderungen zu meistern. Obwohl sein Terminkalender meist überfüllt war, fand er Zeit, mir ein offenes Ohr zu leihen und mich mit Anregungen und Ratschlägen zu inspirieren.

Herrn apl. Prof. Dr. Helmut Sitzmann danke ich für die Übernahmen des Zweitgutachtens. Außerdem möchte ich seine freundliche, offene Art hervorheben sowie seine ansteckende Begeisterung für Chemie und Fauna. Mein weiterer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Dr. Gereon Niedner-Schatteburg für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Bei Herrn Dr. Yu Sun, Frau Jun.-Prof. Dr. Sabine Becker und Herrn Dr. Jonathan Becker (JLU Gießen) möchte ich ganz besonders für das Vermessen von Einkristallen und Lösen der Strukturen danken. Zudem möchte ich Birgit Dusch, Jana Ellmer, Christiane Müller, Dr. Harald Kelm, Dr. Dimitri Imanbaew, Roumany Israil, Max Huber und Marcel Schmitt für die analytische und spektroskopische Untersuchung zahlreicher Proben in meinen Dank einschließen.

Des Weiteren gilt mein Dank den aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des AK Thiel für die gute Arbeitsatmosphäre. Auch bei den anderen AC Teams aus dem 6. und mittlerweile auch 5. Stock möchte ich mich für die Unterstützung und die familiäre Arbeitsatmosphäre bedanken. Besonders hervorzuheben ist Pascal Weingart, mit dem ich Schulter an Schulter das Labor teilen durfte. Durch die gegenseitige Unterstützung konnten wir Rückschläge und Frustrationen vergessen machen. Unsere humorvollen Unterhaltungen und fachlichen Diskussionen werde ich vermissen. Auch bei seinem früheren Padawanschüler Samuel Brandstätter, der später den Rang des Meisters erlangen konnte, möchte ich danken. Zum einen für die angenehme Laboratmosphäre und auch fachliche Unterstützung und zum anderen für die technische Unterstützung und das Bereitstellen, Aufnehmen und Bearbeiten der Fotos von den Komplexlösungen. Weiter gilt besonderer Dank den Kaffeetrinkern und den TGIFlern Yanik

Becker, Tobias Grimm, Tobias Jost und Stephanie Faber für die Stunden außerhalb des Labors. Noch mal erwähnen möchte ich Harald, der es ermöglichte die  $^{15}\text{N}$ -Experimente durchzuführen, dazu gehörten Voruntersuchungen und dadurch das Einstellen des Spektrometers. Außerdem schätze ich die regen Diskussionen, sei es im AC Praktikum, auf dem Flur oder außerhalb des Labors. Auch Max will ich nochmal erwähnen, der Tage für die Messung der MS-Spektren mit mir geopfert hat. Trotz der trockenen Messungen war er immer professionell, aber auch erheiternd.

Auch den tatkräftigen Studenten, die zu dieser Arbeit sowie einer munteren Arbeitsatmosphäre beigetragen haben, möchte ich danken. Benjamin Simon und Oliver Legler konnte ich in der Bachelorarbeit betreuen und Christian Köppke durfte ich im Rahmen seines Forschungsprojektes ausbilden. Da ich selbst einmal Forschungspraktikant im AK Thiel war, möchte ich meinem früheren Jedimeister Dr. Trampi danken, dem ich viele handwerkliche Techniken im Syntheselabor und größte Behutsamkeit mit der Schlenkline zu verdanken habe.

Bezüglich des gemeinsamen Forschungsprojektes bedanke ich mich für die äußerst nette und freundliche Kooperation bei Prof. Dr. Rolf Diller, PD Dr. Christoph Riehn, Dr. Dimitri Imanbaew, Lars Schüßler, Roumany Israil. Darüber hinaus bin ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung äußerst dankbar.

Das Beste kommt immer zum Schluss und so auch der Dank an die Menschen, die mich schon mein ganzes Leben begleiten, unterstützen und aufgezogen haben. Worte können nicht beschreiben, wie dankbar ich meiner ganzen Familie bin. Ihr seid mein Anker und mein doppelter Boden, ohne euch hätte ich diese Arbeit nie geschafft. DANKE!

Ohne dich Ranya wäre ich nicht vollständig. Du hast mir immer aus den tiefsten Löchern wieder herausgeholfen, obwohl du es selbst nicht leicht hast. Egal ob es wegen der praktischen Arbeit, dem schriftlichen Anfertigen oder einfach nur Probleme des Alltags waren. Du konntest mich aufheitern, hast mich ermutigt, neue Wege zu gehen oder mir diese aufgezeigt. Ich bin überaus froh und glücklich, mit dir mein Leben teilen zu dürfen.

## Abkürzungsverzeichnis

|                     |                                      |
|---------------------|--------------------------------------|
| A                   | Akzeptor                             |
| Abs                 | Absorption                           |
| acac                | Acetylacetonat                       |
| Äq.                 | Äquivalent(e)                        |
| ber.                | berechnet                            |
| bpy                 | 2,2'-Bipyridin                       |
| CHNS                | Elementaranalyse                     |
| CL                  | Chemilumineszenz                     |
| CT                  | engl. <i>charge transfer</i>         |
| D                   | Donor                                |
| DCB                 | 1,2-Dichlorbenzol                    |
| DCM                 | Dichlormethan                        |
| DMF                 | <i>N,N</i> -Dimethylformamid         |
| DMSO                | Dimethylsulfoxid                     |
| ESI                 | engl. <i>electrospray ionization</i> |
| Et                  | Ethyl                                |
| exp.                | experimentell                        |
| F <sub>6</sub> acac | Hexafluoroacetylacetonat             |
| FID                 | Flammenionisationsdetektor           |
| FT                  | Fourier-Transformation               |
| FTO                 | Fluorid dotiertes Zinnoxid           |
| F                   | Fluoreszenz                          |
| GC                  | Gaschromatographie                   |

|                        |                                                 |
|------------------------|-------------------------------------------------|
| h                      | Stunde(n)                                       |
| Hacac                  | 2,4-Pentadion                                   |
| H(F <sub>6</sub> acac) | 1,6-Hexafluoro-2,4-pentadion                    |
| HOMO                   | engl. <i>highest occupied molecule orbital</i>  |
| <sup>i</sup> Pr        | <i>iso</i> -Propyl                              |
| IC                     | engl. <i>internal conversion</i>                |
| ITO                    | Indium dotiertes Zinnoxid                       |
| ISC                    | engl. <i>intersystem crossing</i>               |
| Kat.                   | Katalysator                                     |
| LC                     | engl. <i>ligand centered</i>                    |
| LCD                    | engl. <i>liquid crystal display</i>             |
| LED                    | lichtemittierende Diode                         |
| LMCT                   | engl. <i>ligand to metal charge transfer</i>    |
| LUMO                   | engl. <i>lowest unoccupied molecule orbital</i> |
| MC                     | engl. <i>metal centered</i>                     |
| Me                     | Methyl                                          |
| MLCT                   | engl. <i>metal to ligand charge transfer</i>    |
| min                    | Minute(n)                                       |
| MS                     | Massenspektrometrie                             |
| m/z                    | Masse/Ladungs-Verhältnis                        |
| NA                     | Nicotinamid                                     |
| OLED                   | organische oder organometallische Leuchtdiode   |
| P                      | Phosphoreszenz                                  |
| py                     | Pyridin                                         |

|                 |                                                           |
|-----------------|-----------------------------------------------------------|
| R               | organischer Rest                                          |
| RSA             | Röntgenstrukturanalyse                                    |
| RT              | Raumtemperatur                                            |
| t               | Zeit                                                      |
| T               | Temperatur                                                |
| <sup>t</sup> Bu | <i>tert</i> -Butyl                                        |
| THF             | Tetrahydrofuran                                           |
| VE              | Valenzelektronen(-zahl)                                   |
| VR              | engl. <i>vibrational relaxation</i>                       |
| <b>NMR</b>      | <b>engl. <i>nuclear magnetic resonance</i></b>            |
| APT             | engl. <i>attached proton test</i>                         |
| br              | verbreitertes Signal                                      |
| $\delta$        | chemische Verschiebung                                    |
| d               | Dublett                                                   |
| hept            | Heptett                                                   |
| H,H-COSY        | engl. <i>hydrogen to hydrogen correlated spectroscopy</i> |
| HMBC            | engl. <i>heteronuclear multiple bond correlation</i>      |
| HMQC            | engl. <i>hetero nuclear multiple quantum coherence</i>    |
| HSQC            | engl. <i>hetero nuclear single quantum coherence</i>      |
| <i>J</i>        | Kopplungskonstante                                        |
| m               | Multiplett                                                |
| q               | Quartett                                                  |
| s               | Singulett                                                 |
| sept            | Septett                                                   |

|               |                                          |
|---------------|------------------------------------------|
| t             | Triplett                                 |
| $\nu$         | Frequenz                                 |
| <b>IR</b>     | <b>Infrarot</b>                          |
| ATR           | engl. <i>attenuated total reflection</i> |
| arom          | aromatisch                               |
| $\delta$      | Deformationsschwingung                   |
| br            | engl. <i>broad</i>                       |
| m             | engl. <i>medium</i>                      |
| s             | engl. <i>strong</i>                      |
| $\tilde{\nu}$ | Wellenzahl                               |
| $\nu$         | Valenzschwingung                         |
| v             | engl. <i>very</i>                        |
| w             | engl. <i>weak</i>                        |

## Veröffentlichungen und Präsentationen

Auszüge dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht. Zudem wurde bei einigen Veröffentlichungen der Forschungsgruppe Thiel mitgewirkt.

### Veröffentlichungen

P. Weingart, P. Hütchen, A. Damone, M. Kohns, H. Hasse, W. R. Thiel, *ChemCatChem* **2020**, 12, 3919: „Two simple and highly efficient variants of the Ley-Griffith oxidation of alcohols“, DOI: <https://doi.org/10.1002/cctc.202000413>.

F. Nährig, G. Gemmecker, J.-Y. Chung, P. Hütchen, S. Lauk, M. P. Klein, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, H. Sitzmann, W. R. Thiel, *Organometallics* **2020**, 10, 1934: “Complexes of Platinum Group Elements Containing the Intrinsically Chiral Cyclopentadienide Ligand (Cp<sup>C</sup>)<sup>-1</sup>“, DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00138>.

### Posterpräsentationen

P. Hütchen, M. Leist, L. Schüßler, D. Imanbaew, R. Israil, Y. Sun, S. Becker, C. Riehn, R. Diller, W. R. Thiel, 16. Koordinationschemie-Treffen, Freiburg, 01. - 03. März **2020**: „Photochemisches Tuning von Rutheniumbipyridylkomplexen“.

## Inhaltsverzeichnis

|                                                                                                  |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Promotionskommission.....                                                                        | I          |
| Eidesstattliche Erklärung .....                                                                  | III        |
| Danksagung .....                                                                                 | V          |
| Abkürzungsverzeichnis.....                                                                       | VII        |
| Veröffentlichungen und Präsentationen.....                                                       | XI         |
| Inhaltsverzeichnis .....                                                                         | XII        |
| Abbildungsverzeichnis.....                                                                       | XIV        |
| Tabellenverzeichnis .....                                                                        | XXI        |
| Abstract .....                                                                                   | XXII       |
| Kurzzusammenfassung .....                                                                        | XXIII      |
| <br>                                                                                             |            |
| <b>1 Einleitung.....</b>                                                                         | <b>1</b>   |
| 1.1 Eigenschaften der Bis(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)komplexe .....                             | 6          |
| 1.2 Photochemisches Konfigurieren der CT-Zustände.....                                           | 9          |
| 1.3 2,2'-Bipyridinliganden und Ligandendesign.....                                               | 12         |
| <br>                                                                                             |            |
| <b>2 Motivation und Zielsetzung .....</b>                                                        | <b>22</b>  |
| <br>                                                                                             |            |
| <b>3 Ergebnisse und Diskussion .....</b>                                                         | <b>26</b>  |
| 3.1 Ligandkonstruktion 2,2'-Bipyridin .....                                                      | 26         |
| 3.2 Photochemisch variierte<br>Bis(2,2'-Bipyridin)ruthenium(II)dichloridkomplexe .....           | 47         |
| 3.3 Photochemisch labile Rutheniumkomplexe mit funktionalisierten<br>2,2'-Bipyridinliganden..... | 70         |
| 3.4 Photochemisch labile Rutheniumkomplexe mit funktionalisierten<br>Pyridinliganden.....        | 94         |
| 3.5 Photochemisch stabile Rutheniumkomplexe.....                                                 | 111        |
| <br>                                                                                             |            |
| <b>4 Zusammenfassung und Ausblick .....</b>                                                      | <b>137</b> |
| <br>                                                                                             |            |
| <b>5 Experimenteller Teil .....</b>                                                              | <b>145</b> |
| 5.1 Allgemeine Anmerkungen .....                                                                 | 145        |
| 5.2 Analytische Methoden.....                                                                    | 146        |
| 5.3 Synthese der verwendeten Metallvorstufen .....                                               | 150        |
| 5.4 Synthese der Bipyridinliganden.....                                                          | 156        |

---

|          |                                                                                              |            |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 5.5      | Synthese der Pyridinliganden .....                                                           | 165        |
| 5.6      | Synthese der Bis(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)dichloridkomplexe.....                          | 171        |
| 5.7      | Synthese der<br>Bis(bipyridin)bis( <i>N</i> -nicotinoylpyrrolidin)ruthenium(II)komplexe..... | 182        |
| 5.8      | Synthese der Bis(2,2'-bipyridin)bis(pyridin)ruthenium(II)komplexe .....                      | 194        |
| 5.9      | Synthese der (Acetylacetonat)bis(bipyridin)ruthenium(II)komplexe .....                       | 207        |
| <b>6</b> | <b>Literaturverzeichnis .....</b>                                                            | <b>230</b> |
| <b>7</b> | <b>Anhang.....</b>                                                                           | <b>242</b> |
| 7.1      | Röntgenstrukturparameter .....                                                               | 242        |
| 7.2      | IR-Daten der Komplexe KX.1 .....                                                             | 248        |
| <b>8</b> | <b>Lebenslauf .....</b>                                                                      | <b>249</b> |

## Abbildungsverzeichnis

|                        |                                                                                                                                               |    |
|------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Abbildung 1.1:</b>  | Vereinfachtes Energieschema photochemischer Prozesse, mit Absorption Abs und Chemilumineszenz CL. ....                                        | 1  |
| <b>Abbildung 1.2:</b>  | Vereinfachte Darstellung der Photosynthese. (A = Akzeptor, D = Donor) <sup>[20]</sup> .....                                                   | 3  |
| <b>Abbildung 1.3:</b>  | Allgemeiner Aufbau einer Farbstoffsolarzelle. <sup>[21–23]</sup> .....                                                                        | 5  |
| <b>Abbildung 1.4:</b>  | Allgemeiner Bis(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)komplex. ....                                                                                     | 6  |
| <b>Abbildung 1.5:</b>  | Schematische Darstellung der Energiezustände der Komplexe. <sup>[28]</sup> .....                                                              | 7  |
| <b>Abbildung 1.6:</b>  | Vereinfachtes Potentialtopfdiagramm der elektronischen Zustände in 2,2'-Bipyridylruthenium(II)komplexen. <sup>[17–19]</sup> .....             | 10 |
| <b>Abbildung 1.7:</b>  | Schematische Darstellung der Molekülorbital in 2,2'-Bipyridylruthenium(II)komplexen $E_{eg} > E_{\pi L^*}$ . <sup>[19]</sup> .....            | 11 |
| <b>Abbildung 1.8:</b>  | Schematische Darstellung der Molekülorbital in 2,2'-Bipyridylruthenium(II)komplexen $E_{eg} < E_{\pi L^*}$ . <sup>[19]</sup> .....            | 11 |
| <b>Abbildung 1.9:</b>  | Konformerengrenzformeln von 2,2'-Bipyridin. ....                                                                                              | 15 |
| <b>Abbildung 1.10:</b> | Orbitalkonfiguration der $sp^2$ -Stickstoffatome der Diiminliganden. ....                                                                     | 16 |
| <b>Abbildung 1.11:</b> | Orbitalkonfiguration der $sp^2$ -Stickstoffatome der 2,2'-Bipyridinliganden. <sup>[66]</sup> .....                                            | 16 |
| <b>Abbildung 1.12:</b> | Mögliche Positionen einer Funktionalisierung am 2,2'-Bipyridin. ....                                                                          | 18 |
| <b>Abbildung 1.13:</b> | Übersicht der funktionalisierten 4,4'-X,X'-2,2'-Bipyridinliganden. ....                                                                       | 20 |
| <b>Abbildung 1.14:</b> | Übersicht der funktionalisierten 4-X-Pyridinliganden.....                                                                                     | 21 |
| <b>Abbildung 2.1:</b>  | Vorteile des <i>N</i> -Nicotinylnpyrrolidin. ....                                                                                             | 24 |
| <b>Abbildung 2.2:</b>  | Struktur von Acetylacetonat (acac) und Hexafluoroacetylacetonat (F <sub>6</sub> acac). ....                                                   | 25 |
| <b>Abbildung 3.1:</b>  | <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (400.1 MHz, (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO, 20 °C) des 2,2'-Bipyridin- <i>N,N'</i> -dioxids. ....             | 27 |
| <b>Abbildung 3.2:</b>  | <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (400.1 MHz, (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO, 20 °C) von 4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin- <i>N,N'</i> -dioxid. .... | 29 |

|                        |                                                                                                                                                                                    |    |
|------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Abbildung 3.3:</b>  | $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400.1 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 20 °C) von 4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin. ....                                                                              | 31 |
| <b>Abbildung 3.4:</b>  | $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400.1 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 20 °C) des Produktgemisches der Desoxigenierung nach <i>Wenkert</i> und <i>Woodward</i> <sup>[74]</sup> . .... | 32 |
| <b>Abbildung 3.5:</b>  | $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400.1 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 20 °C) von 4,4'-Diethoxycarbonyl-2,2'-bipyridin. ....                                                                     | 34 |
| <b>Abbildung 3.6:</b>  | $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400.1 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 20 °C) von 4,4'-Dichloro-2,2'-bipyridin- <i>N,N'</i> -dioxid. ....                                             | 37 |
| <b>Abbildung 3.7:</b>  | $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400.1 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 20 °C) von 4,4'-Dichloro-2,2'-bipyridin. ....                                                                             | 38 |
| <b>Abbildung 3.8:</b>  | $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400.1 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 20 °C) von 4,4'-Diethoxy-2,2'-bipyridin- <i>N,N'</i> -dioxid. ....                                                        | 39 |
| <b>Abbildung 3.9:</b>  | $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400.1 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 20 °C) von 4,4'-Diethoxy-2,2'-bipyridin. ....                                                                             | 41 |
| <b>Abbildung 3.10:</b> | Vergleich der $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (400.1 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 20 °C) der Liganden <b>L1</b> - <b>L3</b> und <b>L7</b> . ....                                              | 44 |
| <b>Abbildung 3.11:</b> | Korrelation der Hammett-Parameter $\sigma_p$ mit den Protonensignalen der Liganden <b>L1-3</b> und <b>L7</b> . ....                                                                | 45 |
| <b>Abbildung 3.12:</b> | $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (400.1 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 20 °C) der Metallvorstufen. ....                                                                               | 50 |
| <b>Abbildung 3.13:</b> | Aufnahme der Komplexe <b>K1</b> - <b>K7</b> in DCM-Lösung. ....                                                                                                                    | 61 |
| <b>Abbildung 3.14:</b> | Vergleich der normierten UV/Vis-Absorptionsspektren ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C) der Komplexlösungen von <b>K1</b> – <b>K7</b> . ....                                       | 62 |
| <b>Abbildung 3.15:</b> | Vergleich der Hammett-Parameter $\sigma_p^+$ mit den Absorptionsbanden der Komplexe <b>K1</b> – <b>K7</b> . ....                                                                   | 63 |
| <b>Abbildung 3.16:</b> | $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (400.1 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 20 °C) der Verbindungen <b>K1</b> - <b>K7</b> . ....                                                           | 65 |
| <b>Abbildung 3.17:</b> | Vergleich der Hammett-Parameter $\sigma_p^+$ mit den Protonensignalen der Komplexe <b>K2</b> – <b>K7</b> . ....                                                                    | 66 |
| <b>Abbildung 3.18:</b> | Molekülstruktur von <b>K3</b> im Festkörper. ....                                                                                                                                  | 67 |
| <b>Abbildung 3.19:</b> | Strukturchemische Eigenschaften von NA und <b>L8</b> . ....                                                                                                                        | 71 |
| <b>Abbildung 3.20:</b> | IR-Spektrum (ATR) des Nicotinsäurechlorids-Hydrochlorid. ....                                                                                                                      | 72 |

|                        |                                                                                                                                                                                                                        |     |
|------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Abbildung 3.21:</b> | $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400.1 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 20 °C) von <i>N</i> -(Nicotinoyl)pyrrolidin.....                                                                                                              | 74  |
| <b>Abbildung 3.22:</b> | IR-Spektrum (ATR) des <i>N</i> -(Nicotinoyl)pyrrolidin <b>L8</b> . ....                                                                                                                                                | 75  |
| <b>Abbildung 3.23:</b> | Festkörperstruktur von <b>K3.1</b> .....                                                                                                                                                                               | 79  |
| <b>Abbildung 3.24:</b> | Aufnahme der Komplexe <b>K3.1</b> - <b>K7.1</b> in Nitromethanlösung.....                                                                                                                                              | 85  |
| <b>Abbildung 3.25:</b> | Vergleich der normierten UV/Vis-Absorptionsspektren ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , <b>K3.1</b> in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{NO}_2$ (10:1), 25 °C) der Komplexlösungen von <b>K2.1</b> – <b>K7.1</b> ..... | 86  |
| <b>Abbildung 3.26:</b> | Vergleich der Hammett Parameter $\sigma_p^+$ mit den Absorptionsbanden der Komplexe <b>K2.1</b> – <b>K7.1</b> . ....                                                                                                   | 87  |
| <b>Abbildung 3.27:</b> | $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (600.1 MHz, $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , 20 °C) der Verbindungen <b>K3.1</b> - <b>K7.1</b> und (400.1 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , 20 °C) der Verbindung <b>K2.1</b> . ....              | 88  |
| <b>Abbildung 3.28:</b> | Vergleich der Hammett-Parameter $\sigma_p^+$ mit den Protonensignalen der Komplexe <b>K3.1</b> – <b>K7.1</b> . ....                                                                                                    | 89  |
| <b>Abbildung 3.29:</b> | Vergleich der Hammett-Parameter $\sigma_p^+$ mit den $^{15}\text{N}$ -NMR-Signalen der Komplexe <b>K3.1</b> – <b>K7.1</b> . ....                                                                                       | 91  |
| <b>Abbildung 3.30:</b> | $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400.1 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 20 °C) von <b>L10</b> . ....                                                                                                                                  | 95  |
| <b>Abbildung 3.31:</b> | $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400.1 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 20 °C) des <i>N</i> -( <i>iso</i> -Nicotinoyl)pyrrolidins <b>L11</b> . ....                                                                                   | 97  |
| <b>Abbildung 3.32:</b> | $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400.1 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 20 °C) des 4-(Ethoxy)pyridins <b>L14</b> . ....                                                                                                               | 99  |
| <b>Abbildung 3.33:</b> | Aufnahme der Komplexe <b>K4.2</b> – <b>K4.8</b> in Nitromethan. ....                                                                                                                                                   | 103 |
| <b>Abbildung 3.34:</b> | Vergleich der normierten UV/Vis-Absorptionsspektren ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , 25 °C) der Komplexlösungen von <b>K4.Y</b> . ....                                                                                       | 104 |
| <b>Abbildung 3.35:</b> | Vergleich der UV/Vis-Absorptionsbanden der Komplexe <b>K4.Y</b> mit den Hammett-Parametern $\sigma_p^+$ (mit Pyridin (py) und 2,2'-Bipyridin (bpy)). ....                                                              | 105 |
| <b>Abbildung 3.36:</b> | $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (600.1 MHz, $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , 20 °C) der Komplexreihe <b>K4.Y</b> . ....                                                                                                           | 107 |
| <b>Abbildung 3.37:</b> | Vergleich der Pyridinprotonensignale der Verbindungen <b>K4.2</b> – <b>K4.8</b> mit den Hammett-Parametern $\sigma_p^+$ . ....                                                                                         | 108 |

|                        |                                                                                                                                                       |     |
|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Abbildung 3.38:</b> | Vergleich der $^{15}\text{N}$ -NMR-Signale der Verbindungen <b>K4.Y</b> mit den Hammett-Parametern $\sigma_p^+$ .....                                 | 109 |
| <b>Abbildung 3.39:</b> | Komplexlösungen der Komplexreihe (acac)bis(4,4'-X,X'-2,2'-bipyridin)ruthenium(II)hexafluorophosphat „ <b>KX.2</b> “.....                              | 118 |
| <b>Abbildung 3.40</b>  | Komplexlösungen der Komplexreihe Bis(4,4'-X,X'-2,2'-bipyridin)(F <sub>6</sub> acac)ruthenium(II)hexafluorophosphat „ <b>KX.3</b> “.....               | 118 |
| <b>Abbildung 3.41:</b> | Vergleich der normierten UV/Vis-Absorptionsspektren (CH <sub>3</sub> CN, 25 °C) der Komplexreihe <b>KX.2</b> .....                                    | 119 |
| <b>Abbildung 3.42:</b> | Vergleich der normierten UV/Vis-Absorptionsspektren (CH <sub>3</sub> CN, 25 °C) der Komplexreihe <b>KX.3</b> .....                                    | 119 |
| <b>Abbildung 3.43:</b> | Vergleich der UV/Vis-Absorptionsbanden der Komplexserie <b>KX.2</b> mit den Hammett-Parametern $\sigma_p^+$ .....                                     | 122 |
| <b>Abbildung 3.44:</b> | Vergleich der UV/Vis-Absorptionsbanden der Komplexserie <b>KX.3</b> mit den Hammett-Parametern $\sigma_p^+$ .....                                     | 122 |
| <b>Abbildung 3.45:</b> | $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (400.1 MHz; <b>K6.2</b> : 600.1 MHz, CD <sub>3</sub> CN, 20 °C) der Verbindungsklasse <b>KX.2</b> .....                    | 124 |
| <b>Abbildung 3.46:</b> | $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (400.1 MHz; <b>K5.3</b> & <b>K6.3</b> : 600.1 MHz, CD <sub>3</sub> CN, 20 °C) der Verbindungsklasse <b>KX.3</b> .....      | 125 |
| <b>Abbildung 3.47:</b> | Graphische Auftragung der chemischen Verschiebung $\delta$ des Methinprotons gegen die Hammett-Parameter $\sigma_p^+$ der Bipyridinsubstituenten..... | 126 |
| <b>Abbildung 3.48:</b> | Vergleich der 2,2'-Bipyridinprotonensignale der Serie <b>KX.2</b> mit den Hammett-Parametern $\sigma_p^+$ .....                                       | 127 |
| <b>Abbildung 3.49:</b> | Vergleich der 2,2'-Bipyridinprotonensignale der Serie <b>KX.3</b> mit den Hammett-Parametern $\sigma_p^+$ .....                                       | 128 |
| <b>Abbildung 3.50:</b> | Vergleich der $^{15}\text{N}$ -Signale der 2,2'-Bipyridinliganden in der Serie <b>KX.2</b> mit den Hammett-Parametern $\sigma_p^+$ .....              | 130 |
| <b>Abbildung 3.51:</b> | Vergleich der $^{15}\text{N}$ -Signale der 2,2'-Bipyridinliganden in der Serie <b>KX.3</b> mit den Hammett-Parametern $\sigma_p^+$ .....              | 130 |
| <b>Abbildung 3.52:</b> | Molekülstruktur von <b>K7.2</b> im Festkörper.....                                                                                                    | 132 |
| <b>Abbildung 3.53:</b> | Festkörperstruktur von <b>K7.3</b> .....                                                                                                              | 132 |
| <b>Abbildung 4.1:</b>  | Untersuchte Komplexe der Reihe <b>KX.1</b> mit dazugehörigen korrigierten Hammett-Parametern $\sigma_p^+$ .....                                       | 139 |

|                       |                                                                                                                                               |     |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Abbildung 4.2:</b> | Untersuchte Komplexe der Reihe <b>K4.Y</b> mit dazugehörigen korrigierten Hammett-Parametern $\sigma_p^+$ .....                               | 141 |
| <b>Abbildung 4.3:</b> | Untersuchte Komplexe der Reihe <b>KX.2</b> und <b>KX.3</b> mit dazugehörigen korrigierten Hammett-Parametern $\sigma_p^+$ . ....              | 142 |
| <b>Abbildung 7.1:</b> | Vergleich der Hammett Parameter mit der CO-Streckschwingung der <i>N</i> -Nicotinoylpyrrolidinliganden in der Komplexserie <b>KX.1</b> . .... | 248 |
| <b>Schema 1.1:</b>    | Direkte Aktivierung des Redoxprozesses durch einen Photosensibilisator. <sup>[20]</sup> .....                                                 | 3   |
| <b>Schema 1.2:</b>    | Indirekte Aktivierung des Redoxprozesses durch einen Photosensibilisator. <sup>[20]</sup> .....                                               | 4   |
| <b>Schema 1.3:</b>    | Lichtinduzierte Elektronenreaktionen von Bis(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)komplexen. ....                                                      | 6   |
| <b>Schema 1.4:</b>    | Reaktionswege der angeregten Zustände der 2,2'- Bipyridylruthenium(II)komplexe. <sup>[28]</sup> .....                                         | 8   |
| <b>Schema 1.5:</b>    | 2,2'-Bipyridinsynthese nach <i>Blau</i> . <sup>[47,48,51]</sup> .....                                                                         | 12  |
| <b>Schema 1.6:</b>    | 2,2'-Bipyridinsynthese nach <i>Meyer</i> . <sup>[52]</sup> .....                                                                              | 13  |
| <b>Schema 1.7:</b>    | 2,2'-Bipyridinsynthese nach <i>Hein</i> . <sup>[51,53,54]</sup> .....                                                                         | 13  |
| <b>Schema 1.8:</b>    | 2,2'-Bipyridinsynthese nach <i>Wibaut</i> durch Dehalogenierung. <sup>[51,55]</sup> .....                                                     | 14  |
| <b>Schema 1.9:</b>    | 2,2'-Bipyridinsynthese nach <i>Wibaut</i> durch Dehydrierung. <sup>[58]</sup> .....                                                           | 14  |
| <b>Schema 1.10:</b>   | 2,2'-Bipyridinsynthese nach <i>Sasse</i> . <sup>[59,61,60]</sup> .....                                                                        | 14  |
| <b>Schema 1.11:</b>   | Sterische Wechselwirkung nach Komplexierung von 3,3'-X,X'-2,2'-Bipyridin. ....                                                                | 18  |
| <b>Schema 1.12:</b>   | Mesomerer Grenzstrukturen des Pyridins.....                                                                                                   | 19  |
| <b>Schema 1.13:</b>   | Mesomere Grenzstrukturen des Pyridin- <i>N</i> -oxids. <sup>[71,72]</sup> .....                                                               | 19  |
| <b>Schema 1.14:</b>   | Retrosynthese der Ligandfunktionalisierung. <sup>[73–75]</sup> .....                                                                          | 20  |
| <b>Schema 2.1:</b>    | Syntheseroute der Bis(4,4'-X,X'-2,2'-bipyridin)ruthenium(II)chloridkomplexe.....                                                              | 22  |
| <b>Schema 2.2:</b>    | Ligandaustauschreaktion mit Silber(I)salz.....                                                                                                | 23  |
| <b>Schema 3.1:</b>    | Allgemeiner Mechanismus der <i>N</i> -Oxidation. <sup>[14]</sup> .....                                                                        | 26  |
| <b>Schema 3.2:</b>    | <i>N,N'</i> -Oxidation von 2,2'-Bipyridin mit Wasserstoffperoxid. ....                                                                        | 27  |

|                     |                                                                                                                                           |    |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Schema 3.3:</b>  | Synthese von 4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin- <i>N,N'</i> -dioxid. ....                                                                       | 28 |
| <b>Schema 3.4:</b>  | Desoxygenierung des <i>N,N'</i> -Dioxids zu<br>4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin. ....                                                          | 30 |
| <b>Schema 3.5:</b>  | Veresterung von 4,4'-Dicarbonsäure-2,2'-bipyridin mit Ethanol. .                                                                          | 34 |
| <b>Schema 3.6:</b>  | Nucleophile aromatische Substitution mit Chlorid am<br>4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin- <i>N,N'</i> -dioxid. ....                             | 36 |
| <b>Schema 3.7:</b>  | Desoxygenierung des 4,4'-Dichloro-2,2'-bipyridin- <i>N,N'</i> -dioxids. ...                                                               | 37 |
| <b>Schema 3.8:</b>  | Nucleophile aromatische Substitution mit <i>in situ</i> gebildetem<br>Ethanolat am 4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin- <i>N,N'</i> -dioxid. .... | 39 |
| <b>Schema 3.9:</b>  | Desoxygenierung des 4,4'-Diethoxy-2,2'-bipyridin- <i>N,N'</i> -dioxids. ...                                                               | 40 |
| <b>Schema 3.10:</b> | Mesomere Grenzformeln des (- <i>M</i> )-Effekts des<br>Stickstoffatoms. ....                                                              | 42 |
| <b>Schema 3.11:</b> | Mesomere Grenzformeln des (- <i>M</i> )-Effekts der Substituenten. ....                                                                   | 42 |
| <b>Schema 3.12:</b> | Mesomere Grenzformeln des (+ <i>M</i> )-Effekts der Substituenten. ...                                                                    | 42 |
| <b>Schema 3.13:</b> | Syntheseübersicht der verwendeten Rutheniumvorstufen. ....                                                                                | 49 |
| <b>Schema 3.14:</b> | Syntheseübersicht der geplanten, chiralen Rutheniumvorstufe. .                                                                            | 51 |
| <b>Schema 3.15:</b> | Synthese von Bis(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)chlorid. ....                                                                                | 52 |
| <b>Schema 3.16:</b> | Fehlgeschlagene Synthese von <b>K1</b> mit den Vorstufen <b>P1</b> und<br><b>P2</b> . ....                                                | 53 |
| <b>Schema 3.17:</b> | Synthese der (Aren)(bipyridin)ruthenium(II)komplexe. ....                                                                                 | 54 |
| <b>Schema 3.18:</b> | Vereinfachter Synthesepfad von <b>P3</b> . ....                                                                                           | 54 |
| <b>Schema 3.19:</b> | Synthese von Bis(4,4'-dinitro-2,2'-bipyridin)ruthenium(II)chlorid<br>mit <b>P3</b> . ....                                                 | 55 |
| <b>Schema 3.20:</b> | Synthese von <b>K5</b> mit Ruthenium(III)chlorid x-Hydrat,<br>Lithiumchlorid und DMF. ....                                                | 58 |
| <b>Schema 3.21:</b> | Darstellung von <b>K5</b> mit hydratisiertem Rutheniumtrichlorid,<br>Lithiumhydroxid und DMF. ....                                        | 59 |
| <b>Schema 3.22:</b> | Herstellung von<br>Bis(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridin)ruthenium(II)chlorid. ....                                                            | 60 |
| <b>Schema 3.23:</b> | Synthese des <i>N</i> -Nicotinoylpyrrolidinliganden nach<br>Literaturvorschrift. <sup>[97,98,156]</sup> ....                              | 72 |
| <b>Schema 3.24:</b> | Nebenreaktion bei der Synthese von <b>L8</b> . ....                                                                                       | 73 |
| <b>Schema 3.25:</b> | Darstellung des Liganden <b>L8</b> . ....                                                                                                 | 73 |
| <b>Schema 3.26:</b> | Darstellung des labilen Komplexes <b>K2.1</b> . ....                                                                                      | 76 |

|                     |                                                                                                                             |     |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Schema 3.27:</b> | Erster Ligandaustausch am Komplex <b>K2</b> mit Hilfe eines Silber(I)salzes. ....                                           | 77  |
| <b>Schema 3.28:</b> | Ligandaustausch und Synthese von <b>K3.1</b> .....                                                                          | 78  |
| <b>Schema 3.29:</b> | Darstellung von Verbindung <b>K4.1</b> . ....                                                                               | 82  |
| <b>Schema 3.30:</b> | Entfernen der Chloridoliganden aus den Komplexen <b>K5, K6</b> und <b>K7</b> . ....                                         | 83  |
| <b>Schema 3.31:</b> | Allgemeine Darstellung von <b>K5.1, K6.1</b> und <b>K7.1</b> .....                                                          | 84  |
| <b>Schema 3.32:</b> | <i>Fischer</i> -Veresterung der <i>iso</i> -Nicotinsäure zu <i>iso</i> -Nicotinsäureethylester <b>L10</b> .....             | 95  |
| <b>Schema 3.33:</b> | Zweistufige Synthese des <i>N</i> -( <i>iso</i> -Nicotinoyl)pyrrolidin <b>L11</b> . ....                                    | 96  |
| <b>Schema 3.34:</b> | Zinkkatalysierte Substitution des 4-Chloropyridin-Hydrochlorids mit <i>in situ</i> gebildetem Ethanolat zu <b>L14</b> ..... | 98  |
| <b>Schema 3.35:</b> | Erster Ligandaustausch, Entfernen der Chloridoliganden aus <b>K4</b> . ....                                                 | 100 |
| <b>Schema 3.36:</b> | Zweiter Ligandaustausch, Einführung des funktionalisierten Pyridinliganden. ....                                            | 101 |
| <b>Schema 3.37:</b> | Photoreaktion von Rutheniumkomplexen mit drei Chelatliganden. ....                                                          | 112 |
| <b>Schema 3.38:</b> | Entfernen der Chloride aus <b>K2 – K7</b> mit Hilfe von Silber(I)hexafluorophosphat. ....                                   | 115 |
| <b>Schema 3.39:</b> | Komplexierung der acac- und F <sub>6</sub> acac-Liganden nach Methode B.....                                                | 116 |
| <b>Schema 4.1:</b>  | Allgemeine Synthese der Bis((4,4'-X,X'-2,2'-Bipyridin)ruthenium(II)dichloridkomplexe.....                                   | 137 |
| <b>Schema 4.2:</b>  | Erster Schritt der Ligandaustauschreaktion. ....                                                                            | 138 |

## Tabellenverzeichnis

|                     |                                                                                                                                                                    |     |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tabelle 1.1:</b> | Hammett-Parameter $\sigma_p$ ausgewählter Substituenten. <sup>[67,68]</sup> .....                                                                                  | 17  |
| <b>Tabelle 2.1:</b> | Hammett-Parameter $\sigma_p$ ausgewählter<br>4-X-Pyridinliganden. <sup>[67,68]</sup> .....                                                                         | 24  |
| <b>Tabelle 3.1:</b> | Synthese der bipyridinfunktionalisierten<br>Chloridoruthenium(II)komplexe. ....                                                                                    | 57  |
| <b>Tabelle 3.2:</b> | Hammett-Parameter $\sigma_p^+$ ausgewählter Substituenten. <sup>[67,68]</sup> .....                                                                                | 63  |
| <b>Tabelle 3.3:</b> | Vergleich ausgewählter Röntgenstrukturparameter der<br>Komplexe <b>K1</b> – <b>K6</b> . ....                                                                       | 68  |
| <b>Tabelle 3.4:</b> | Vergleich ausgewählter Bindungslängen der Kristallstrukturen<br>von <b>K3</b> und <b>K3.1</b> . ....                                                               | 80  |
| <b>Tabelle 3.5:</b> | Ausbeute der Komplexsynthesen der Verbindungen<br><b>K4.2</b> – <b>K4.8</b> , sowie die dazugehörigen Hammett-Parameter<br>$\sigma_p^+$ . <sup>[67,68]</sup> ..... | 101 |
| <b>Tabelle 3.6:</b> | Synthese der bipyridinfunktionalisierten<br>Acetylacetonatoruthenium(II)komplexe nach Methode A. ....                                                              | 114 |
| <b>Tabelle 3.7:</b> | Ausbeuten der Komplexsynthesen mit acac- und<br>F <sub>6</sub> acac-Liganden. ....                                                                                 | 117 |
| <b>Tabelle 3.8:</b> | Ausgewählte Röntgenstrukturparameter der Komplexe <b>K7.2</b> ,<br><b>K7.3</b> , <b>K3</b> und <b>K3.1</b> . ....                                                  | 133 |
| <b>Tabelle 5.1:</b> | Messfrequenzen der verwendeten FT-NMR-Spektrometer.....                                                                                                            | 146 |
| <b>Tabelle 5.2:</b> | Verwendete deuterierte Lösungsmittel mit <sup>1</sup> H-NMR-, <sup>13</sup> C-<br>NMR- und <sup>15</sup> N-NMR-Referenzwert. <sup>[190]</sup> .....                | 148 |
| <b>Tabelle 7.1:</b> | Vergleich der CO-Bande der <i>N</i> -Nicotinoylpyrrolidinliganden.....                                                                                             | 248 |

## Abstract

This work focuses on the electronic influence of the substitution pattern on the excited-state properties of bis(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) complexes. A functionalization of the 2,2'-bipyridine ( $X_2bpy$ ) and pyridine ligands ( $Ypy$ ) in *para*-position to the nitrogen donor atom was investigated. Rational changes, described by the Hammett parameters, resulted in an electronic configuration of both the ligand and the metal ion. The functionalized ligands were attached to a ruthenium(II) ion by ligand exchange starting from  $[(PhCOOR)RuCl_2]_2$  ( $R = Me, ^iPr$ ). The obtained bis( $X_2bpy$ )ruthenium(II) dichloride complexes were then reacted with acetylacetonate ( $acac$ ), hexafluoroacetylacetonate ( $F_6acac$ ) and functionalized pyridine ( $Ypy$ ) to gain the complexes  $[(acac)(X_2bpy)_2Ru]$ ,  $[(F_6acac)(X_2bpy)_2Ru]$  and  $[(Ypy)_2(X_2bpy)_2Ru]$ , all with  $PF_6$  as the counter ion. These resulting complex series of the type  $[(Ypy)_2(X_2bpy)_2Ru]$  were divided into two sections. The first part included only the functionalization of the  $X_2bpy$  with *N*-nicotinoylpyrrolidine ( $m$ -pyCON( $C_4H_8$ )). This pyridine ligand was selected since the ligand carries an IR-label and the pyrrolidine unit ensures good solubility in organic solvents. In the second series only the  $Ypy$  ligands were functionalized to investigate the direct effects of the substituents on the N-Ru-bond. Both  $py$  and  $bpy$  could be provided with electron pushing and electron withdrawing substituents, which influence the electronic configuration of the ligand, the ruthenium and thus the whole complex due their electronic effects (I-effect, M-effect). With five series of complexes in hand, the electronic influence of the substitution pattern on the properties of the complexes in the ground as well as in the excited state will be studied in detail. Therefore, IR and UV/Vis measurements in the gas phase and in the solution are going to be carried out. These effects were additionally investigated by  $^1H$  and  $^{15}N$ -NMR spectroscopy, whereby the electronic influence on the ligands and on the nitrogen donor atom could be shown. Furthermore, the results could be correlated with the Hammett parameters  $\sigma_p^+$ . The complexes with electron withdrawing substituents become inert, which indicates a stabilization of the MLCT state, whereas electron withdrawing groups cause a ligand dissociation and therefore a stabilization of the MC state. In summary, it can be said that by using electronic effects, the complexes could be manipulated in a targeted manner, which allows the implementation of tailor-made complexes.

## Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem elektronischen Einfluss des Substitutionsmusters auf die Eigenschaften des angeregten Zustands von Bis(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)-komplexen. Dazu wurde eine Funktionalisierung der 2,2'-Bipyridin- ( $X_2bpy$ ) und Pyridinliganden (Ypy) *para*-Position zum Stickstoffdonoratom untersucht. Grundlegende Änderungen, beschrieben durch die Hammett-Parameter, führten zu einer Variation der elektronischen Konfiguration der Liganden und des Metallions. Die funktionalisierten Liganden wurden ausgehend von den Vorstufen  $[(PhCOOR)RuCl_2]_2$  ( $R = Me, ^iPr$ ) durch ein Ruthenium(II)ion komplexiert. Die Bis( $X_2bpy$ )ruthenium(II)-dichloridverbindungen wurden mit Acetylacetonat (acac), Hexafluoroacetylacetonat ( $F_6acac$ ) und funktionalisiertem Pyridin (Ypy) umgesetzt, um die Komplexe  $[(acac)(X_2bpy)_2Ru]$ ,  $[(F_6acac)(X_2bpy)_2Ru]$  und  $[(Ypy)_2(X_2bpy)_2Ru]$  darzustellen, die alle  $PF_6$  als Gegenion besitzen. Die folgenden Komplexreihen vom Typ  $[(Ypy)_2(X_2bpy)_2Ru]$  wurden in zwei Kategorien unterteilt. Der erste Teil beinhaltete die Funktionalisierung des  $X_2bpy$  mit *N*-Nicotinoylpyrrolidin ( $m-pyCON(C_4H_8)$ ) als zweitem Liganden. Dieser Pyridin-Ligand wurde ausgewählt, weil der Ligand eine IR-Markierung und die Pyrrolidin-Einheit trägt, welche eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln gewährleistet. In der zweiten Serie wurden ausschließlich die Pyridinliganden funktionalisiert, um den direkten Einfluss der Substituenten auf die Stickstoff-Ruthenium-Bindung zu untersuchen. Sowohl py als auch bpy konnten mit elektronenschiebenden und -ziehenden Gruppen versehen werden, die durch ihre elektronischen Effekte (*I*-Effekt, *M*-Effekt) die Elektronenkonfiguration des Liganden, des Rutheniums und damit des gesamten Komplexes beeinflussen. Hierzu sollen IR- und UV/Vis-Messungen in der Gasphase und in der Lösung durchgeführt werden. Ergänzend wurden diese Effekte mittels  $^1H$ - und  $^{15}N$ -NMR-Spektroskopie untersucht, wodurch der elektronische Einfluss auf die Liganden und auf das Stickstoffdonoratom gezeigt werden konnte, da die Ergebnisse mit den Hammett-Parametern  $\sigma_p^+$  korrelieren. Die Komplexe mit elektronenziehenden Substituenten werden dabei reaktionsträge, was auf eine Stabilisierung des MLCT-Zustands hinweist, während elektronenziehende Gruppen eine Ligandendissoziation und daher eine Stabilisierung des MC-Zustands hervorrufen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch die Nutzung elektronischer Effekte die Komplexe gezielt manipuliert werden konnten, was die Realisierung von maßgeschneiderten Komplexen ermöglicht.



# 1 Einleitung

Die Photochemie umfasst ein großes Gebiet der Chemie. So findet sie Anwendung bei grundlegenden Reaktionen, der Photohalogenierung,<sup>[1]</sup> Photooxidation von Kohlenwasserstoffen,<sup>[2]</sup> Photosynthese<sup>[3]</sup> oder Reaktionen in der Atmosphäre (Bildung von Ozon, Wirkung von NO<sub>x</sub>).<sup>[4]</sup> Zur Beschreibung und Anwendung der Photochemie werden alle Fachrichtungen der Chemie, also Anorganische, Organische, Physikalische und Theoretische Chemie sowie die Biochemie, benötigt.<sup>[4,5]</sup> Die Photochemie ist in zwei Sektoren unterteilt (Abbildung 1.1): a) photochemische Reaktionen und b) Chemilumineszenz.

Bei einer chemischen Reaktion werden Edukte zu Produkten umgesetzt. Dabei wird die sogenannte Aktivierungsenergie  $E_a$  benötigt, welche in verschiedenster Form zugeführt werden kann.<sup>[4,6]</sup> Meist wird diese als Wärme eingebracht, jedoch können Edukte auch durch ultraviolette bzw. sichtbare elektromagnetische Strahlung (UV/Vis-Strahlung) aktiviert werden. Dabei werden Moleküle oder Atome durch Lichtabsorption in einen angeregten Zustand überführt. Aus diesem kann eine Reaktion mit anderen Molekülen oder Atomen erfolgen. Solche photochemischen Reaktionen bilden den ersten Teil der Photochemie (Abbildung 1.1 a)).<sup>[4,7]</sup>

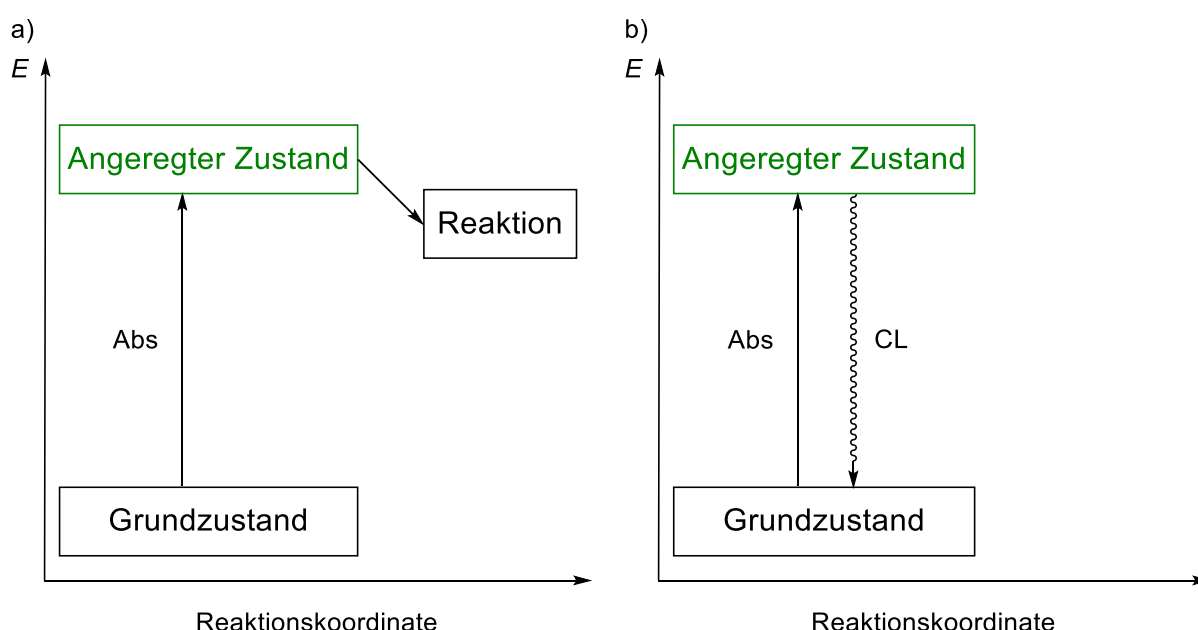


**Abbildung 1.1:** Vereinfachtes Energieschema photochemischer Prozesse, mit Absorption Abs und Chemilumineszenz CL.

Um ohne photochemische Reaktion zum Grundzustand zurück zu gelangen, wird die zuvor durch Absorption aufgenommene Energie als Lichte oder Wärme abgegeben. Im ersten Fall wird von Chemilumineszenz gesprochen, die den zweiten Teil der Photochemie beschreibt (Abbildung 1.1 b)). Oft treten beide Prozesse gleichzeitig auf.<sup>[7]</sup>

Metallkomplexe sind in der Lage, einen bestimmten spektralen Teil des Lichts zu absorbieren. Durch die Ligandenfeldaufspaltung liegen die d-Orbitale nicht mehr entartet vor. Deshalb können durch Absorption von Licht Elektronen aus einem energetisch günstigen d-Orbital in ein höher gelegenes unbesetztes d-Orbital überführt werden (d-d-Übergang). Dieser Prozess wird auch als Übergang am Metall (Metal-Centered, MC) bezeichnet. Außerdem sind Charge-Transfer-Übergänge (CT-Metallkomplexe oder CT-Komplexe) bekannt. Beispielsweise könnten bei Metallkomplexen, neben den d-d-Übergängen auch Übergänge zwischen Metallzentrum und Liganden auftreten. Dabei können sowohl Elektronen vom Metall auf den Liganden (Metal-to-Ligand-Charge-Transfer-Übergang, MLCT) als auch vom Liganden auf das Metall (Ligand-to-Metal-Charge-Transfer-Übergang, LMCT) übertragen werden. Durch den MLCT-Übergang wird das Metall oxidiert und der Ligand reduziert. Liegt ein LMCT-Übergang vor, so wird das Metallzentrum reduziert und der Ligand oxidiert. Die Übergänge, die innerhalb des Liganden stattfinden ( $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge) werden Ligand-Centered-Übergänge (LC-Übergänge) genannt.<sup>[8,9]</sup>

Aufgrund ihrer CT-Eigenschaften spielen Metallkomplexe in der photochemischen Technik eine große Rolle. Überall in unserem Leben begegnen wir Bildschirmen, beispielsweise in Smartphones, Computern und Fernsehgeräten. Dabei hat sich die Technik seit der Entdeckung des *liquid crystal display* (LCD) ständig weiterentwickelt. Die neueste Technik basiert auf LCD mit *active-back-light-system*, wobei das LCD von der Rückseite mit Leuchtdioden (LED) angestrahlt wird. Hierbei kommen aktuell organische/organometallische LED (OLED) zum Einsatz. Dort werden metallorganische Komplexe, u.a. Polybipyridylrutheniumkomplexe, zur Dotierung genutzt.<sup>[10,11–13]</sup>

Bei Anwendungen, in denen Licht absorbiert werden soll, ist die Quantenausbeute  $\Phi$  (Formel 1.1) das zentrale Auswahlkriterium.<sup>[11–14]</sup> Dabei wird die Effizienz der Lichtabsorption bestimmt. Je mehr Moleküle durch die Absorption von Licht in den angeregten Zustand überführt werden, desto effizienter ist das System.

$$\Phi = \frac{\text{Anzahl der angeregten Moleküle}}{\text{Anzahl der absorbierten Lichtquanten}} \quad (1.1)$$

Polybipyridylrutheniumkomplexe zeigen in vielen Untersuchungen hohe Quantenausbeuten.<sup>[15–19]</sup> Dadurch ist ihr Anwendungsfeld weit größer als die Verwendung in der OLED-Technologie. Als Lichtsammelkomplexe (engl.: *light harvesting complex*, LHC oder Lichtsammelfalle, Antennenkomplex) und Photosensibilisatoren, bei der Gewinnung von Energie durch Solarzellen oder in der Photokatalyse werden diese Komplexe ebenso eingesetzt. Dabei bedient sich die Technik gerne bei der Natur. So dient der Antennenkomplex, der ein wesentlicher Bestandteil der Photosynthese ist, als Vorbild.<sup>[20]</sup> Lichtsammelfallen werden, wie der Name verrät, benötigt, um Sonnenenergie in Form von Licht aufzunehmen (siehe Abbildung 1.2). Diese Lichtenergie wird von den LHC absorbiert, wodurch eine Anregung stattfindet. Die Anregungsenergie kann nun auf redoxaktive Biomoleküle übertragen werden, die wiederum aktiviert werden. Dann wird z.B. biokatalytisch Wasser gespalten, wobei Lichtenergie in chemische Energie umgewandelt wird.<sup>[20]</sup>

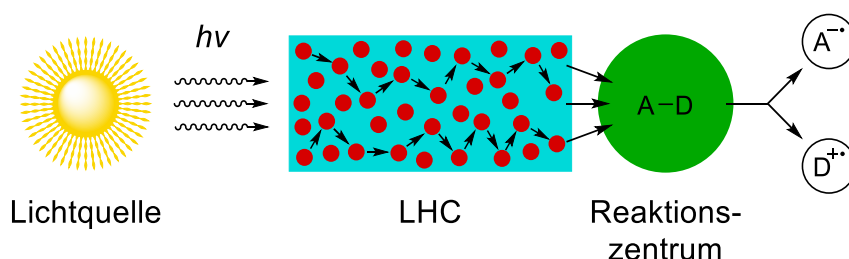
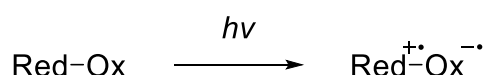


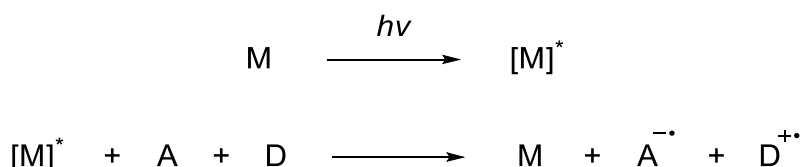
**Abbildung 1.2:** Vereinfachte Darstellung der Photosynthese. (A = Akzeptor, D = Donor)<sup>[20]</sup>

Dieses Prinzip können Polybipyridylrutheniumkomplexe imitieren. Werden sie mit Licht bestrahlt, wird die Lichtenergie absorbiert und der Komplex in einen CT-Zustand überführt.<sup>[17–19]</sup> Anschließend kann dieser angeregte Zustand auf verschiedenste Art genutzt werden. Eine Möglichkeit für den Einsatz dieser Komplexe ist als Photosensibilisator in einer Solarzelle. Dabei fungieren Rutheniumkomplexe als LHC und können durch Absorption von Licht entweder direkt oder indirekt einen Redoxprozess einleiten.<sup>[4,20]</sup>



**Schema 1.1:** Direkte Aktivierung des Redoxprozesses durch einen Photosensibilisator.<sup>[20]</sup>

Im direkten Prozess (Schema 1.1) erfolgt eine Ladungstrennung, bei der ein Teil oxidiert und ein Teil reduziert wird. So kann Ruthenium(II) zu Ruthenium(III) oxidiert werden (Reduktionsmittel, Red). Durch die Elektronenlücke wirkt das Reduktionsmittel als Elektronenakzeptor. Ein geeignetes Oxidationsmittel (Ox) kann reduziert werden, z.B. der Ligand (MLCT-Zustand). Anschließend gibt der Ligand die Elektronen wieder ab und wirkt erneut als Ox.<sup>[4,20]</sup>



**Schema 1.2:** Indirekte Aktivierung des Redoxprozesses durch einen Photosensibilisator.<sup>[20]</sup>

Bei der indirekten Aktivierung (Schema 1.2) wird der Rutheniumkomplex (M) durch Bestrahlung in einen CT-Zustand ( $[\text{M}]^*$ , MC-Zustand oder LC-Zustand) überführt. Aus dem angeregten Zustand wird dann ein Akzeptor (A) reduziert und ein Donor (D) oxidiert. Was nicht gezeigt wird, ist die Deaktivierung, so kann aus dem angeregten Zustand (MLCT-, MC-, LC-Zustand) auch Licht emittiert werden, um in den Grundzustand zu gelangen.<sup>[4,20]</sup>

Dieser Elektronenübertrag kann in der Farbstoffsolarzelle (Grätzelzelle) ausgenutzt werden. Sie erzeugt aus Sonnenenergie elektrischen Strom. Außerdem zeichnet sie sich durch geringe Kosten und eine einfache Bauweise aus.<sup>[21]</sup> Im Nachfolgenden ist ein allgemeiner Aufbau einer solchen Zelle gezeigt (Abbildung 1.3).

Zwei Glasschichten bilden die Außenhülle der Zelle. Eine Elektrode besteht aus Platin und bei der anderen kann Fluorid dotiertes Zinnoxid (FTO) oder Indium dotiertes Zinnoxid (ITO) eingesetzt werden. Die Zinnoxidschicht ist sehr dünn und lichtdurchlässig. Rutheniumbipyridylkomplexe bilden den Photosensibilisator. Dieser Farbstoff kann auf Titandioxid immobilisiert werden. Neben dem photochemischen Katalysator wird eine Schicht aus Elektrolyt benötigt, welche aus Iodid/Triiodid-Redoxpaar, Kation und Lösungsmittel besteht.<sup>[21–23]</sup>

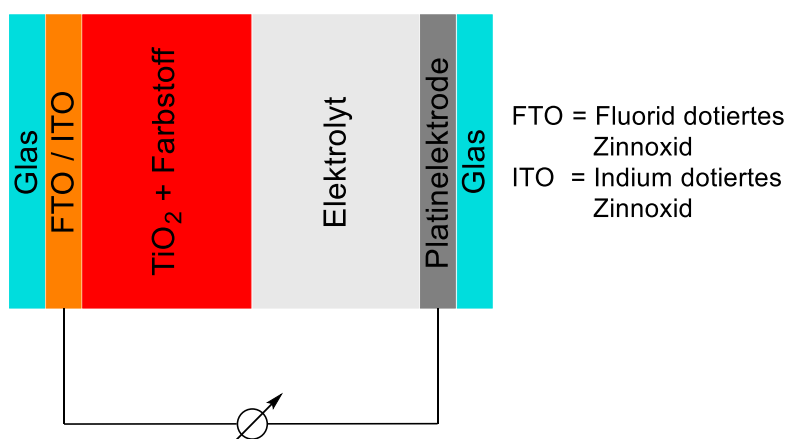


**Abbildung 1.3:** Allgemeiner Aufbau einer Farbstoffsolarzelle.<sup>[21–23]</sup>

Der eingesetzte Rutheniumkomplex enthält zwei 4,4'-Dicarbonsäure-2,2'-bipyridinliganden und zwei Thiocyanatoliganden. Das Rutheniumzentrum liegt in der Oxidationsstufe 2+ vor. Durch Deprotonieren der Carbonsäuregruppen wird der Komplex immobilisiert, aber auch das Schwefelatom des Thiocyanats wechselwirkt mit dem Trägermaterial. Durch die Immobilisierung steigt die Aktivität der Komplexe,<sup>[24,25]</sup> denn die Deprotonierung der Liganden stabilisiert den angeregten Zustand. Anhand dieser Nutzung der Komplexe wird das photochemische Konfigurieren der Rutheniumkomplexe (vgl. Kapitel 1.2) durch die Substitution am Liganden anschaulich gezeigt. Die Carbonsäuregruppen können deprotoniert werden, wodurch der <sup>3</sup>MLCT-Zustand stabilisiert werden kann. Im Gegensatz dazu ist der <sup>3</sup>MLCT-Zustand in der protonierten Form nicht stabilisiert.<sup>[24–26]</sup> Dadurch kann der Komplex mit der Einstellung des pH-Werts für die gewünschte Anwendung gezielt angepasst werden.

Als letztes Beispiel für den Einsatz von Bipyridylrutheniumkomplexen wird die Photokatalyse angeführt. Auch hier fungieren diese Verbindungen als LHC, denn sowohl Sonnenlicht als auch LEDs werden als Energiequelle realisiert. Das katalytisch aktive Zentrum muss nicht zwingend Ruthenium sein, sondern die Polybipyridylrutheniumkomplexe werden als Co-Katalysatoren eingesetzt. Zum einen lässt sich der Bipyridylrutheniumkomplex über polydentate Liganden mit dem aktiven Zentrum verbinden und zum anderen über  $\pi$ -Systeme koppeln. Als Beispiele für katalytische Reaktionen sind zu nennen: Reduktion von Kohlenstoffdioxid zu Ameisensäure, Oxidation von Wasser, Wasserstoffproduktion, Bromidoxidation, Dehalogenierung organischer Moleküle und Einführung von Sulfonylgruppen.<sup>[27]</sup>

## 1.1 Eigenschaften der Bis(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)komplexe

Die vorgestellten Anwendungen von Bis(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)komplexen basieren auf ihren photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften. Wie schon erwähnt, zeichnen sich diese Komplexe durch hohe Quantenausbeuten aus.<sup>[15–19]</sup>

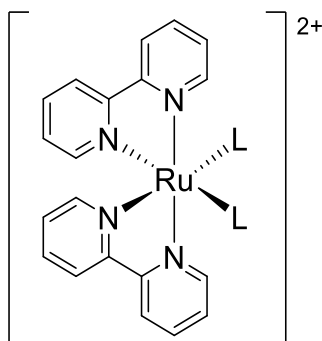
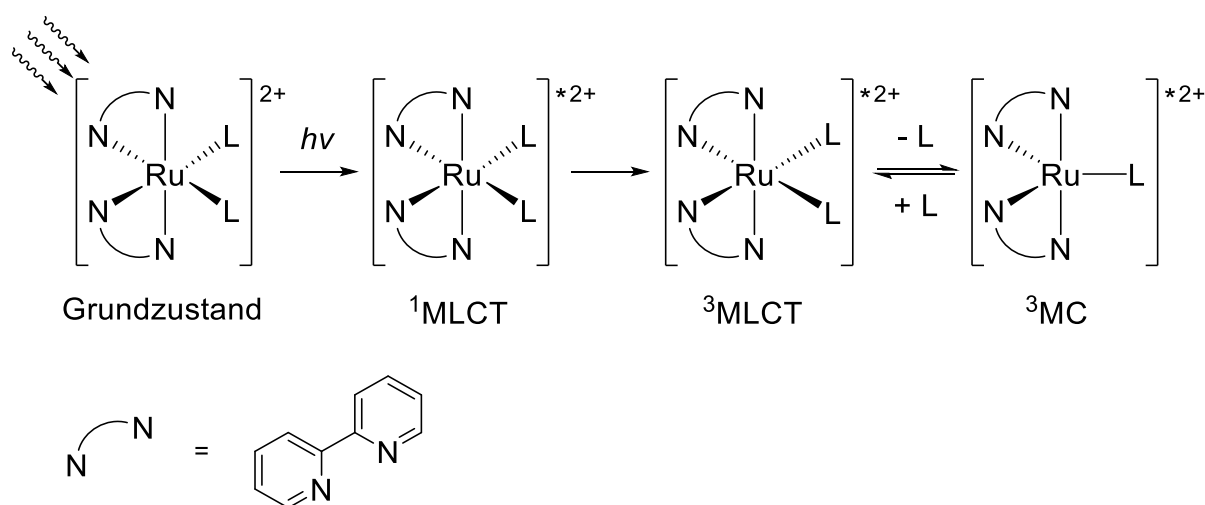


**Abbildung 1.4:** Allgemeiner Bis(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)komplex.

Jedoch ist der Begriff der Quantenausbeute sehr weit definiert, da damit jede Umwandlung von Photonen in angeregte Zustände bezeichnet wird. Um den Begriff genauer zu erläutern, werden die Prozesse der Charge-Transfer-Übergänge dargestellt. Werden Lichtquanten absorbiert und die Komplexe angeregt, werden die Moleküle verändert. Der Bindungsabstand sowie die Koordinationsumgebung der Komplexe werden modifiziert. Dazu wird ein allgemeiner Bis(2,2'-bipyridyl)-ruthenium(II)komplex betrachtet. Das Rutheniumzentralatom wird von zwei bidentaten 2,2'-Bipyridinliganden und zwei weiteren neutralen Liganden L oktaedrisch umgeben (Abbildung 1.4).



**Schema 1.3:** Lichtinduzierte Elektronenreaktionen von Bis(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)komplexen.

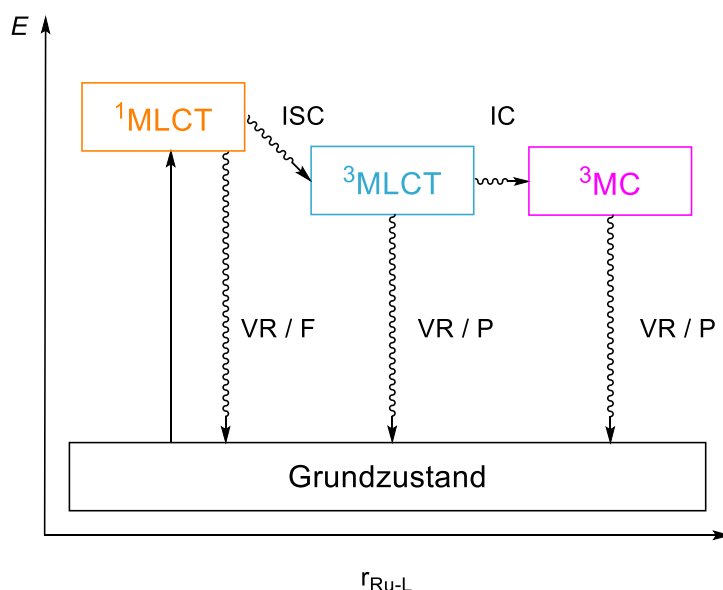
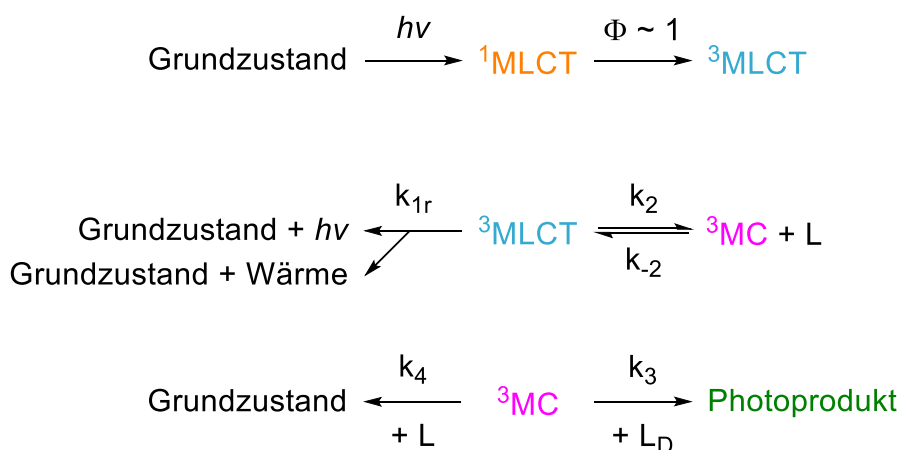


**Abbildung 1.5:** Schematische Darstellung der Energiezustände der Komplexe.<sup>[28]</sup>

Wird der Rutheniumkomplex durch Absorption von Licht angeregt, findet ein Übergang vom Grundzustand in den  $^1\text{MLCT}$ -Zustand statt (Abbildung 1.5, Schema 1.3). Ein d-Elektron aus dem  $t_{2g}$ -Orbital des Rutheniums migriert in das energetisch höhergelegene  $\pi^*$ -Orbital des Liganden. Ausgehend von diesem Zustand hat das System verschiedene Möglichkeiten, zurück in den Grundzustand zu gelangen. Jedoch ist die Quantenausbeute bei den Ruthenium(II)bipyridylkomplexen für den Übergang vom  $^1\text{MLCT}$ -Zustand in den  $^3\text{MLCT}$ -Zustand  $\Phi \sim 1$ . Es findet also ausschließlich eine Interkombination (engl.: *intersystem crossing*, ISC) in den  $^3\text{MLCT}$ -Zustand und keine vibronische Relaxation (engl.: *vibrational relaxation*, VR), oder Fluoreszenzemission (F) statt. Hierbei wird der Spin des Elektrons umgekehrt und ein nichtbindendes Molekülorbital besetzt, was Auswirkungen auf die Ruthenium-Ligand-Bindung hat. Diese wird weniger stabil, der Ruthenium-Ligand-Abstand wird verlängert. Zudem wird die Koordinationsumgebung ein wenig verändert, sodass der Komplex eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung aufweist. Nun kann das Elektron entweder durch strahlungsemitternde Phosphoreszenz (P) oder strahlungslose Schwingungsrelaxation in den Grundzustand gelangen. Gleichzeitig verkürzen sich die Bindungen und der Komplex gelangt zurück in den Ausgangszustand. Liegt der  $^3\text{MC}$ -Zustand energetisch ähnlich oder unter dem  $^3\text{MLCT}$ -Zustand, so kann jener durch eine innere Umwandlung (engl.: *internal conversion*, IC) erreicht werden, wodurch ein antibindendes Molekülorbital besetzt wird. Das hat zur Folge, dass eine Metall-Ligand-Bindung gespalten wird. Dadurch

wird die Koordinationszahl des Rutheniums auf fünf verringert und die Koordinationsumgebung kann quadratisch pyramidal oder trigonal bipyramidal sein. Die Koordinationsgeometrie ist flexibel.<sup>[6,16–19,28,29]</sup>

Da die Koordinationszahl des Rutheniums im <sup>3</sup>MC-Zustand fünf ist, also eine Unterkoordination sowie eine Elektronenkonfiguration von 16 Valenzelektronen (VE) vorliegt, ist dieser Zustand sehr reaktiv. Außerdem ist der Zustand energetisch höher gelegen als der Grundzustand. Dies spiegelt sich auch in den Geschwindigkeitskonstanten  $k$  wider, die im Folgenden betrachtet werden (Schema 1.4). Aufgrund der hohen Quantenausbeute  $\Phi \sim 1$  beim Übergang vom <sup>1</sup>MLCT-Zustand in den <sup>3</sup>MLCT-Zustand wird durch die photochemische Anregung ein hoher Anteil der Komplexe in den <sup>3</sup>MLCT-Zustand überführt und kein Gleichgewicht erreicht.



**Schema 1.4:** Reaktionswege der angeregten Zustände der 2,2'-Bipyridylruthenium(II)komplexe.<sup>[28]</sup>

Dieser Zustand ist der zentrale Ausgangspunkt für die Anwendung der Rutheniumkomplexe, die nun mehrere Reaktionswege einschlagen können. Wie in Schema 1.4 dargestellt hat der Komplex im <sup>3</sup>MLCT-Zustand drei Möglichkeiten, um andere Zustände zu erreichen. Ist der <sup>3</sup>MC-Zustand der energetisch höher gelegene, so geht  $k_2$  gegen null und es erfolgt nur eine Reaktion über  $k_{1r}$ . Dabei wird entweder durch VR Wärme oder durch P Licht frei. Der erste Schritt kann in der Katalyse ausgenutzt werden (vgl. Kapitel 1), da durch den Übergang in den <sup>3</sup>MC-Zustand ein Ligand dissoziiert. Das kann in medizinischen Anwendungen als *second messenger* genutzt werden.<sup>[16,30]</sup> Durch Koordination des zuvor dissoziierten Liganden geht der Komplex in den Grundzustand über. Dies ist insbesondere in Kombination mit inerten Lösungsmitteln oder in der Gasphase möglich. Sind andere zusätzliche Liganden oder

koordinierende Lösungsmittel verfügbar, kann der Komplex im  $^3\text{MC}$ -Zustand sowohl in Lösung als auch in der Gasphase über  $k_3$  zum Photoprodukt reagieren. Über den Reaktionspfad  $k_3$  kann ein Substrat am aktiven Zentrum komplexiert und so in der Photokatalyse genutzt werden (vgl. Kapitel 1). Aus dieser Eigenschaft ergeben sich jedoch auch Nachteile, denn die Komplexe sind bei Bestrahlung nicht inert gegenüber koordinierenden Lösungsmitteln.<sup>[28]</sup>

Überdies gibt es 2,2'-Bipyridylkomplexe der homologen Elemente Eisen und Osmium, auch in der Oxidationsstufe +2. Ein klarer Vorteil von 2,2'-Bipyridyleisen(II)komplexen wäre der Kostenfaktor, da Eisen mit fast 5.6 % den viertgrößten Massenanteil der Erdkruste darstellt. Im Gegensatz dazu sind Ruthenium mit 1.0 ppb und Osmium 1.5 ppb sehr selten.<sup>[31]</sup> Die Kosten der Metalle steigen nach der homologen Reihe  $\text{Fe} < \text{Ru} < \text{Os}$  an. Die Ligandenfeldaufspaltungsenergie (LFSE) ist bei Eisen(II) höher als bei Ruthenium(II). Deshalb bildet Eisen(II) schwächere Ligand-Metall-Bindungen, woraus eine geringere Stabilität der 2,2'-Bipyridyleisen(II)komplexe resultiert.<sup>[32]</sup> Ruthenium ist zudem am besten geeignet für die Anwendungen, denn im Vergleich der drei Zentralatome liegt das  $t_{2g}$ -Orbital des Rutheniums am niedrigsten. Dadurch ergibt sich eine bessere Bindung zwischen Metall und Ligand, da das  $\pi$ -Orbital des Liganden und das  $t_{2g}$ -Orbital des Metalls energetisch ähnlicher sind. Hierdurch erfährt das Metall mehr Elektronendichte und kann somit einfacher Elektronen abgeben. Beim Übergang vom Grundzustand in den angeregten  $^1\text{MLCT}$ -Zustand wird das Metall oxidiert.<sup>[33]</sup> Außerdem ist die Lebenszeit des  $^3\text{MLCT}$ -Zustands bei Ruthenium im Vergleich zu Osmium länger.<sup>[34]</sup> Insofern hat Ruthenium als Zentralatom von 2,2'-Bipyridylkomplexen klare Vorteile gegenüber den Metallen Eisen und Osmium.

## 1.2 Photochemisches Konfigurieren der CT-Zustände

Die mechanistischen Abläufe der photoinduzierten Anregung wurden in Kapitel 1.1 beschrieben. In diesem Abschnitt soll die Manipulation dieser Zustände dargestellt werden, denn bei einigen Anwendungen wird eine hohe Lebensdauer des angeregten  $^3\text{MLCT}$ -Zustandes ohne Übergang in den  $^3\text{MC}$ -Zustand gewünscht.<sup>[16]</sup> Wie schon in Kapitel 1 erwähnt ist eine hohe Population des  $^3\text{MLCT}$ -Energieniveaus in der Grätzel-Zelle erforderlich. Dazu muss der  $^3\text{MC}$ -Zustand energetisch höher liegen als das  $^3\text{MLCT}$ -Niveau. Aber auch der umgekehrte Fall, in dem das  $^3\text{MC}$ -Potential der

energetisch günstigere Zustand sein soll, um eine hohe Quantenausbeute für den IC-Übergang zu erzielen, ist möglich.<sup>[16]</sup>

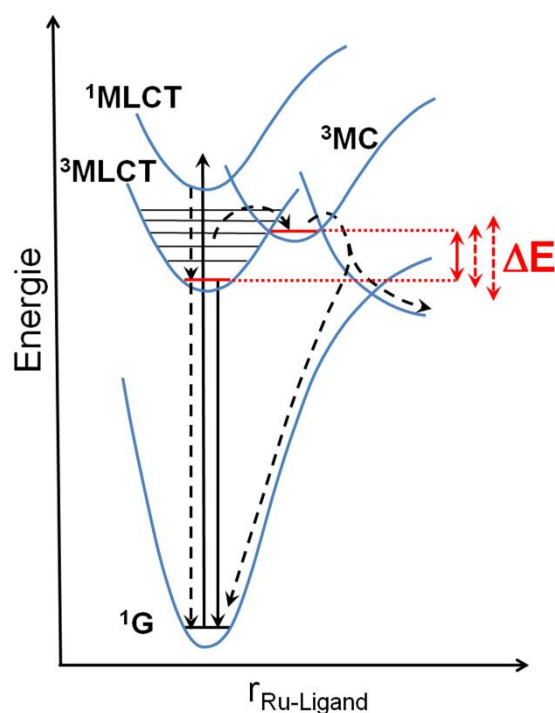


**Abbildung 1.6:** Vereinfachtes Potentialtopfdiagramm der elektronischen Zustände in 2,2'-Bipyridylruthenium(II)komplexen.<sup>[17–19]</sup>

Die Lage der Zustände ist abhängig von Zentralatom (LFSE, Koordinationsumgebung, Redox Eigenschaften), Liganden (Donoreigenschaften, Substitution), Lösungsmittel (Koordinations Eigenschaften, Polarität), Aggregatzustand (fest, flüssig, gasförmig), Temperatur und Druck. Somit ist die Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen dem  $^3\text{MLCT}$ -Zustand und  $^3\text{MC}$ -Zustand variabel (vgl. Abbildung 1.6). Aufgrund der Vorteile von Ruthenium gegenüber Eisen und Osmium (vgl. Kapitel 1.1) ist dieses Zentralatom bevorzugt. Lösungsmittel, Aggregatzustand, Temperatur und Druck können entweder einfach und schnell variiert werden oder sind durch die Art der Anwendung festgelegt. Infolgedessen ist es sinnvoll, die Komplexe gezielt für die Ansprüche der einzelnen Anwendungen zu konstruieren.<sup>[18,19,35,36–43]</sup>

Grundlegend dafür ist die Betrachtung des Molekülorbitaldiagramms der Rutheniumkomplexe. Die Orbitale des Rutheniums spalten aufgrund der oktaedrischen Ligandenumgebung in zwei Energieniveaus auf. Die drei entarteten  $t_{2g}$ -Orbitale sind

energetisch günstiger als die  $e_g$ -Orbitale. Die besetzten  $t_{2g}$ -Orbitale bilden die sogenannte höchstliegenden unbesetzten Molekülorbitale (engl.: *highest occupied molecule orbitals*, HOMO).

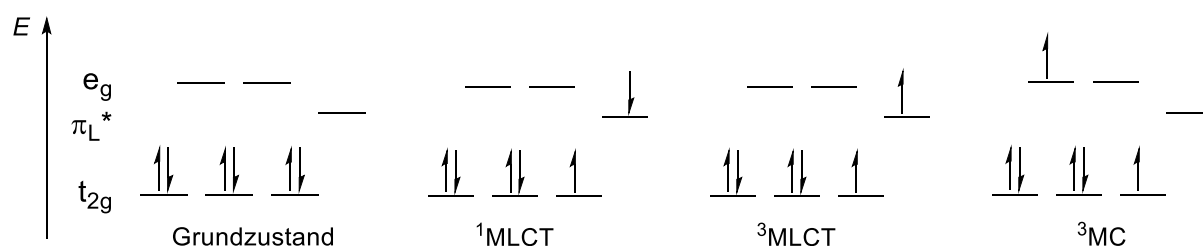


**Abbildung 1.7:** Schematische Darstellung der Molekülorbital in 2,2'-Bipyridylruthenium(II)komplexen

$$E_{eg} > E_{\pi_L^*}^{[19]}$$

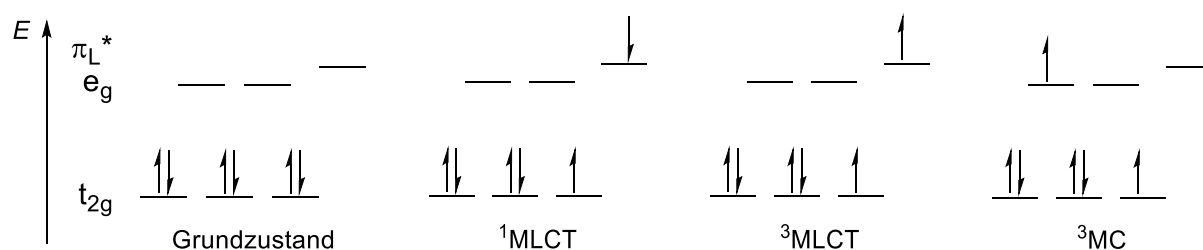


**Abbildung 1.8:** Schematische Darstellung der Molekülorbital in 2,2'-Bipyridylruthenium(II)komplexen

$$E_{eg} < E_{\pi_L^*}^{[19]}$$

Im ersten Fall bildet das  $\pi^*$ -Orbital des Liganden das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (engl.: *lowest unoccupied molecule orbital*, LUMO) (vgl. Abbildung 1.7), wodurch sich eine hohe Lebensdauer des  $^3\text{MLCT}$ -Zustandes ergibt. Infolgedessen ist der Übergang in das  $^3\text{MC}$ -Niveau energetisch ungünstig (vgl. Abbildung 1.6). Im zweiten Fall liegt das  $e_g$ -Orbital des Metalls als LUMO vor (Abbildung 1.8), womit der IC-Übergang sehr wahrscheinlich ist.<sup>[19,44]</sup>

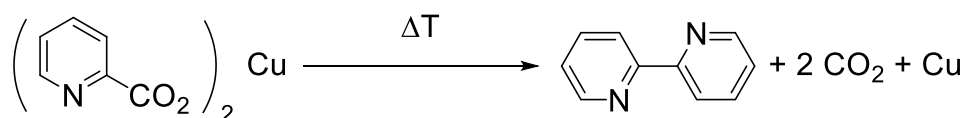
In der Arbeit von *Ford et al.*<sup>[44]</sup> wurde der Einfluss des Lösungsmittels sowie der Substituenten der Liganden auf die CT-Übergänge untersucht und nachgewiesen. Die Ergebnisse zeigen, dass die Komplexe mit einem langlebigen  $^3\text{MLCT}$ -Zustand nicht reaktiv sind. Komplexe mit kurzlebigen  $^3\text{MLCT}$ -Zustand reagieren hingegen schnell mit Lösungsmittelmolekülen. *Sun et al.*<sup>[18,45]</sup> begründen diese Kurzlebigkeit mit der Population des  $^3\text{MC}$ -Zustandes, da dieser im Vergleich zum  $^3\text{MLCT}$ -Zustand abgesenkt wird. *Ershov und Meyer*<sup>[46]</sup> untersuchten Bis(2,2'-bipyridyl)(4'-X-pyridin)-ruthenium(II)nitritkomplexe, bei denen die Effekte der elektronenziehenden und

elektronenschiebenden Substituenten am Pyridinliganden getestet wurden. Die experimentellen Daten korrelieren dabei mit den Hammett-Parametern ( $\sigma_p$ -Parameter, vgl. Kapitel 1.3) der Pyridinderivate. Während elektronenziehende Substituenten ( $\sigma_p > 0$ ) eine Stabilisierung des  $^3\text{MLCT}$ -Zustandes (durch Anhebung des  $^3\text{MC}$ -Energieniveaus) bewirken, stabilisieren elektronenschiebende Substituenten ( $\sigma_p < 0$ ) den  $^3\text{MC}$ -Zustand. Solche Substituenten werden in Kapitel 1.3 genauer dargestellt. Die Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen  $^3\text{MLCT}$ -Potential und  $^3\text{MC}$ -Potential lässt sich also gezielt mit Hilfe der Liganden variieren.

Außerdem bewirken elektronenziehende Substituenten am 2,2'-Bipyridin weniger Elektronendichte an den Stickstoffdonoratomen und damit auch am Zentralatom. Dadurch benötigt das Metall mehr Elektronendichte von den anderen Donoratomen und bildet mit diesen eine stärkere Ruthenium-Ligand-Bindung aus. Umgekehrt würden 2,2'-Bipyridin mit elektronenschiebenden Substituenten einen fünffach koordinierten Komplex stabilisieren, da das Ruthenium mehr Elektronendichte durch die substituierten Chelatliganden erfährt.

### 1.3 2,2'-Bipyridinliganden und Ligandendesign

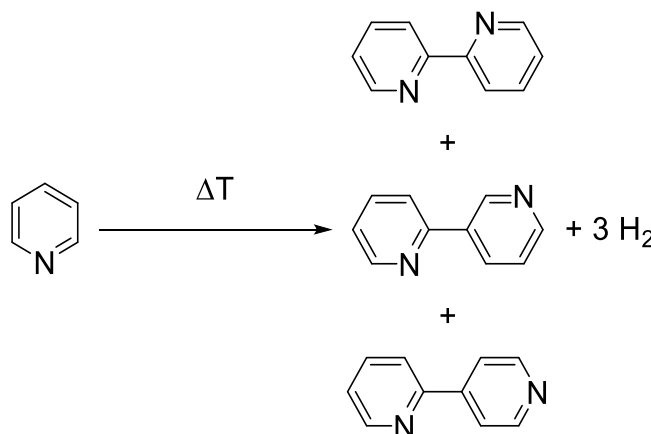
2,2'-Bipyridin wurde bereits 1888 von *Blau* aus Picolinsäure und Kupfer durch oxidative Kupplung als Folge einer Decarboxylierung synthetisiert Schema 1.5.<sup>[47,48]</sup> Selbst bei großer Verdünnung, stellte er eine intensive Rotfärbung der Lösung in Verbindung mit Eisen(II)ionen fest. Später gelang es ihm, die Tris(2,2'-bipyridyl)eisen(II)verbindungen herzustellen und zu charakterisieren. Außerdem wurden weitere Metalle mit dem Liganden umgesetzt.<sup>[49–51]</sup>



**Schema 1.5:** 2,2'-Bipyridinsynthese nach *Blau*.<sup>[47,48,51]</sup>

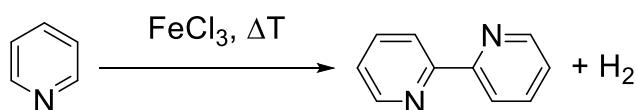
Im Jahr 1921 wurde 2,2'-Bipyridin durch eine Reaktion am Glühdraht aus Pyridin von *Meyer und Hofmann-Meyer* erzeugt. Hierbei wird ein Produktgemisch aus verschiedenen Bipyridinisomeren erhalten, welches sich im Zuge einer aufwendigen Aufarbeitung trennen lässt. Die Reaktion am Glühdraht erfolgt wahrscheinlich über

Radikalreaktionen, was das Produktspektrum aus 2,2'-Bipyridin, 2,3'-Bipyridin und 2,4'-Bipyridin erklärt. Die Abspaltung der  $\alpha$ -Wasserstoffatome scheint begünstigt stattzufinden.<sup>[52]</sup>



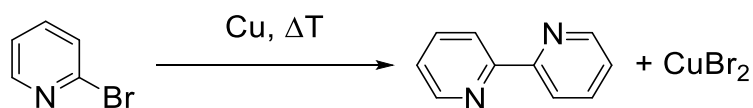
**Schema 1.6:** 2,2'-Bipyridinsynthese nach Meyer.<sup>[52]</sup>

Aufgrund der aufwendigen Darstellung nach *Blau* wurden 2,2'-Bipyridin und dessen Komplexe bis in die 1920er Jahre wenig erforscht. Den ersten Anstoß erhielt das Thema 1928 als *Hein und Retter*<sup>[53]</sup> die Synthese direkt aus Pyridin mit wasserfreiem Eisen(III)chlorid publizierten. Dort wird die Verknüpfung der aromatischen Ringe mit einem Templat beschrieben. Im Jahr 1935 veröffentlichen *Hein und Schweder*<sup>[54]</sup> die Optimierung von Synthese und Aufarbeitung. Später zeigte sich, dass auch Eisen(III)chloridhexahydrat und Kupfer(II)chlorid verwendet werden können.<sup>[50,51]</sup>



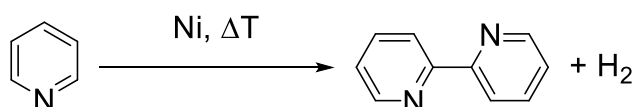
**Schema 1.7:** 2,2'-Bipyridinsynthese nach Hein.<sup>[51,53,54]</sup>

Gleichzeitig entwickelte *Wibaut*<sup>[55]</sup> eine Synthese, die der Ullmannkupplung<sup>[56]</sup> entspricht. Unter Verwendung von Kupfer als Oxidationsmittel wird eine C-C-Bindung geknüpft.<sup>[56]</sup> *Burstall*<sup>[57]</sup> verfeinerte diese Darstellung und zeigte, dass auch Terpyridine sowie Polypyridine über diesen Syntheseweg zugänglich sind. Dazu benötigt man den Kettenbaustein 2,6-Dibrompyridin, der heutzutage kommerziell erhältlich ist. Jedoch mussten 1938 die Brompyridine noch aus Pyridin hergestellt werden.<sup>[51,57]</sup>



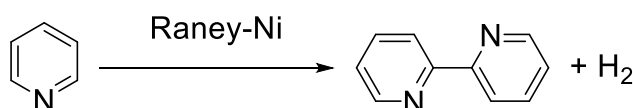
**Schema 1.8:** 2,2'-Bipyridinsynthese nach *Wibaut* durch Dehalogenierung.<sup>[51,55]</sup>

Des Weiteren untersuchte *Wibaut* die direkte Synthese durch Dehydrierung von Pyridin. Platin und Palladium wurden damals, wie auch heute, als Katalysatoren eingesetzt. *Wibaut* gelang es, Nickel als Katalysator für die Reaktion von Pyridin zu 2,2'-Bipyridin einzusetzen.<sup>[58]</sup>



**Schema 1.9:** 2,2'-Bipyridinsynthese nach *Wibaut* durch Dehydrierung.<sup>[58]</sup>

Aufbauend auf diesen Arbeiten entwickelten *Badger und Sasse*<sup>[59]</sup> das Verfahren, mit dem große Mengen an 2,2'-Bipyridin hergestellt werden können. Dazu setzen sie Raney-Nickel ein. Wie bei den vorangegangenen Synthesen gestaltete sich die Isolierung des Produktes als schwierig und es bedurfte einiger Optimierungen. Um Nebenreaktionen vorzubeugen, verbesserte *Sasse*<sup>[60,61]</sup> das Verfahren soweit, dass die Reaktion nicht bei hohen Temperaturen von 320 °C sondern bei Raumtemperatur erfolgt.<sup>[59,61,60]</sup>



**Schema 1.10:** 2,2'-Bipyridinsynthese nach *Sasse*.<sup>[59,61,60]</sup>

Damit wurden in den 1950er Jahren große Mengen und eine einfache Herstellung des Liganden ermöglicht. Außerdem wurde 2,2'-Bipyridin als Edukt für die Herstellung von Insektiziden benötigt, weshalb die großtechnische Herstellung etabliert und somit die kommerzielle Verfügbarkeit sichergestellt wurde.<sup>[50]</sup> Gleichzeitig wurden immer bessere physikalische und theoretische Methoden entwickelt, die es ermöglichten, Metallkomplexe zu untersuchen. Dementsprechend wurden elektrochemische, photophysikalische und photochemische Untersuchungen der 2,2'-Bipyridylmetallkomplexe realisierbar. Obendrein erwies sich 2,2'-Bipyridin nicht nur als Ligand für Eisen(II)ionen, sondern es war in der Lage, viele andere Metallionen zu komplex-

ieren.<sup>[50]</sup> Das hat laut *Hosseini*<sup>[62]</sup> zur Folge, dass „Bipyridin einer der am meisten verwendeten Liganden ist“<sup>[62]</sup>. Im gesamten Verlauf dieser Arbeit werden ausschließlich 2,2'-Bipyridinderivate thematisiert. Deshalb wird auf detaillierte Betrachtung der fünf anderen Konstitutionsisomere verzichtet.

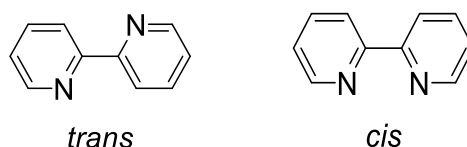


**Abbildung 1.9:** Konformerengrenzformeln von 2,2'-Bipyridin.

2,2'-Bipyridin kann in zwei Konformerengrenzformeln dargestellt werden (Abbildung 1.9), wobei die Rotation entlang der Bindung der verknüpfenden C-C-Atome möglich ist. Die Verbindung sollte im Feststoff primär als energetisch günstigstes Konformer vorliegen. Zu diesem Zweck wurden vorläufige Untersuchungen hinsichtlich der Kristallstruktur von *Cagle*<sup>[63]</sup> durchgeführt. Er beschreibt die Kristallisation von 2,2'-Bipyridin als schwierig, weshalb es erst 1956 im Zuge der Arbeit von *Schroeder und Merritt*<sup>[64]</sup> gelungen ist, einen geeigneten Einkristall zu erhalten. Durch eine röntgendiffraktometrische Messung konnte die Struktur des 2,2'-Bipyridins aufgeklärt werden. Würde der Ligand im Festkörper nur in der *trans*-Konfiguration vorliegen, müsste zuerst eine Drehung um die C-C-Bindung stattfinden, bevor der Ligand mit beiden Stickstoffdonoren ein Metall komplexieren kann. Weiterhin ist es interessant, wie hoch die Rotationsbarriere ist, um nachzuvollziehen warum eine Kristallisation des 2,2'-Bipyridins so schwierig ist. Für eine einfache Konformerentrennung bei Raumtemperatur muss ein Barriere von ungefähr  $85 - 125 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  vorhanden sein.<sup>[14]</sup>

Tatsächlich wurde die *trans*-Konformation als energetisch günstigste berechnet. Deshalb wird dieser Fall bei dem Winkel  $\theta = 180^\circ$  auf die relative Energie  $E_{rel} = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  festgelegt. Der Ligand ist planar und die  $\pi$ -Systeme stehen parallel zueinander. Bei der Berechnung ergaben sich außerdem zwei lokale Maxima und ein weiteres lokales Minimum. Ausgehend davon, tritt das erste lokale Maximum der relativen Energie bei der Drehung um über  $90^\circ$  auf, hierdurch stehen die zwei  $\pi$ -Systeme ungefähr senkrecht zueinander. Die genaue Lage des Maximums wurde mit dem Winkel  $\theta = 82.2^\circ$  und der relativen Energie  $E_{rel} = 31.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  bestimmt. Bei dem Winkel  $\theta = 40.7^\circ$  befindet sich als nächstes das lokale Minimum

$E_{rel} = 27.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Die *cis*-Konformation wurde als absolutes Maximum berechnet. Die relative Energie wurde auf  $E_{rel} = 32.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  bei dem Winkel  $\theta = 0^\circ$  berechnet. Damit ist dieses Konformer das energetisch ungünstigste. In Lösung hingegen kann die relative Energie durch das Lösungsmittel herabgesenkt werden.<sup>[65]</sup>

Ein Vergleich mit der C-C-Rotation von Alkanen zeigt, dass die Energie leicht erhöht ist. Die Energiedifferenz  $\Delta E_{rel} = 27.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>[14]</sup> für die Drehung um die C-C-Achse der Alkane ist etwas niedriger als jene des 2,2'-Bipyridins. Trotzdem ist die relative Energiedifferenz weit unter der Nachweisgrenze für die Konformerentrennung von  $85 - 125 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .<sup>[14]</sup> Insofern ist es plausibel, warum sich die Kristallisation des 2,2'-Bipyridins als schwierig herausstellte, denn beide Formen können bei Raumtemperatur kristallisieren, was zu ungeeignetem Kristallwachstum führen kann. Ferner dürfte die Rotationsbarriere keine Rolle bei der Aktivierungsenergie spielen, da eine Rotation in Lösung bei Raumtemperatur problemlos stattfinden kann.

Bidentate Chelatliganden mit zwei  $sp^2$ -hybridisierten Stickstoffdonoratomen werden als Diiminliganden beschrieben, da solche Liganden die Grundstruktur eines allgemeinen Diimins enthalten. Der Begriff Diimin lässt sich hierbei nicht auf das anorganische Molekül mit dem IUPAC Name Diazen (Trivialname: Diimin) zurückführen. Stattdessen leitet sich der Begriff von Diketon ab, d.h. zwei Imine, die direkt oder über eine Kohlenwasserstoffkette miteinander verknüpft sind. Entsprechend enthalten 2,2'-Bipyridinderivate selbiges Strukturmotiv. Andererseits ist auch die Bezeichnung Diaza- oder Diazadienligand geläufig

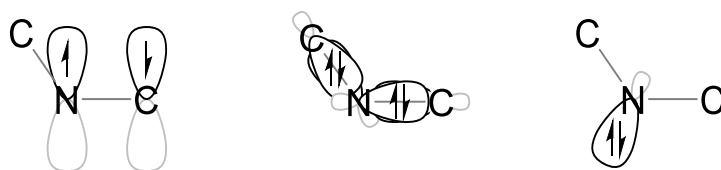


**Abbildung 1.10:** Orbitalkonfiguration der  $sp^2$ -Stickstoffatome der Diiminliganden.

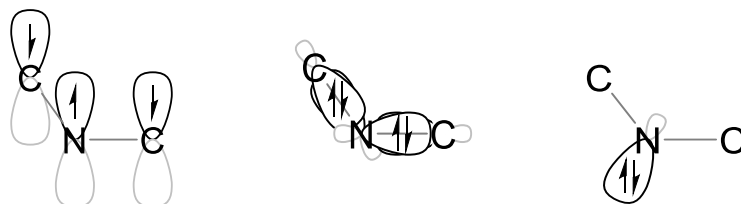


**Abbildung 1.11:** Orbitalkonfiguration der  $sp^2$ -Stickstoffatome der 2,2'-Bipyridinliganden.<sup>[66]</sup>

Durch die  $sp^2$ -Hybridisierung ergeben sich drei  $sp^2$ -Hybridorbitale und ein p-Orbital am Stickstoffatom. Ein Stickstoffatom besitzt fünf VE (Abbildung 1.10). Ein Elektron wird für die  $\pi$ -Bindung zwischen Stickstoff- und Kohlenstoffatom benötigt. Dieses Elektron befindet sich in dem p-Orbital. Dieses Elektron ist bei 2,2'-Bipyridin im  $\pi$ -Molekülorbital delokalisiert (Abbildung 1.11). Bei beiden Strukturmotiven besetzen zwei weitere Elektronen zwei  $sp^2$ -Orbitale des Stickstoffs. Diese bilden die Zweielektronenpaarbindungen mit den Kohlenstoffnachbaratomen, die ebenfalls  $sp^2$ -hybridisiert (Abbildung 1.11) bzw.  $sp^3$ -hybridisiert (Abbildung 1.10) sind. Das zweite Elektron der Bindung stammt vom Kohlenstoffatom und es verbleibt ein freies Elektronenpaar im letzten, verbleibenden  $sp^2$ -Hybridorbital. Wegen des klar definierten  $sp^2$ -Orbitals stellen Diiminliganden starke  $\sigma$ -Donorliganden dar. Im Gegensatz dazu sind die delokalisierten  $\pi$ -Molekülorbitale des Aromaten sehr diffus, weshalb ist der Ligand ein schlechter  $\pi$ -Donor.<sup>[66]</sup>

Die Aromatizität birgt neben den schlechten  $\pi$ -Donoreigenschaften aber auch Vorteile, durch die Einführung von Substituenten wird das  $\pi^*$ -Orbital des aromatischen Systems beeinflusst. Bezüglich der Effekte lässt sich mit Hilfe der Hammett-Parameter  $\sigma_p$  eine Vorhersage treffen. Diese Parameter korrelieren mit den mesomeren (M-Effekt) und induktiven Effekten (I-Effekt).

Davon ausgehend wird eine Reihe mit Substituenten erstellt. Hierzu bildet Wasserstoff den Mittelpunkt. Auf der einen Seite lassen sich elektronenziehende Reste, wie eine Nitrogruppe, aufstellen. Dem gegenüberliegend befinden sich elektronenschiebende funktionelle Gruppen, z.B. Dimethylaminogruppen. Elektronenziehende Funktionen sollten eine Blau-, elektronenschiebende Substituenten eine Rotverschiebung hervorrufen. Es ergibt sich folgende Reihe:

**Tabelle 1.1:** Hammett-Parameter  $\sigma_p$  ausgewählter Substituenten.<sup>[67,68]</sup>

| $\text{NO}_2$ | $\text{CF}_3$ | $\text{COOEt}$ | $\text{CONMe}_2$ | $\text{Cl}$    |
|---------------|---------------|----------------|------------------|----------------|
| 0.78          | 0.54          | 0.45           | 0.31             | 0.23           |
| H             | Me            | $t\text{Bu}$   | OEt              | $\text{NMe}_2$ |
| 0.00          | -0.17         | -0.20          | -0.24            | -0.83          |

Wie nachfolgend noch weiter ausgeführt, existieren weit mehr funktionelle Gruppen mit elektronischen Effekten. Wird die Veröffentlichung von *Hansch, Leo und Taft*<sup>[67]</sup> studiert, so wird schnell klar, dass die Auswahl an Funktionalisierungen fast endlos ist. Deswegen wurde hier eine kleine Auswahl anhand synthetischer Aspekte und praktischer Handhabbarkeit getroffen. Ungeachtet der synthetischen Durchführbarkeit sind die in Abbildung 1.12 gezeigten Funktionalisierungen in 3,3'-, 4,4'-, 5,5'- und 6,6'-Position möglich.

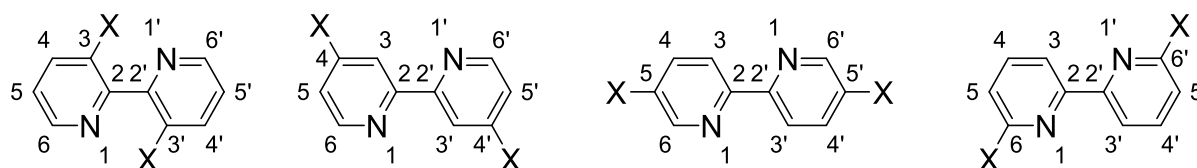
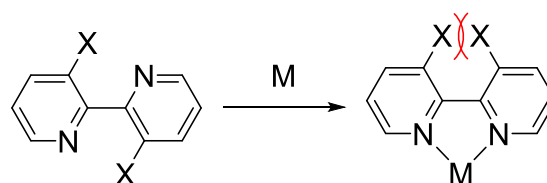


**Abbildung 1.12:** Mögliche Positionen einer Funktionalisierung am 2,2'-Bipyridin.

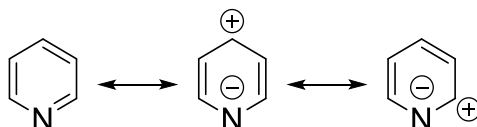
Substituenten in 6,6'-Positionen können aufgrund von sterischen Eigenschaften mit den anderen Liganden am Metall wechselwirken. Dies konnte in vorausgegangenen Arbeiten der Forschungsgruppe *Thiel* anhand der C-H-Aktivierung am komplexierten Liganden belegt werden<sup>[69]</sup> Entsprechend wiesen Aminogruppen in analoger 6-Position starke sterische Wechselwirkungen mit den Liganden auf, gleichzeitig zeigen elektronische Effekte nur wenig Einfluss auf die Aktivierung.<sup>[69]</sup> Demgegenüber ist es der Arbeitsgruppe *Thiel* gelungen, den ausschließlich elektronischen Einfluss auf die C-H-Aktivierung durch Funktionalisierung im Ligandenrückgrat zu demonstrieren.<sup>[70]</sup> Rein geometrische Überlegungen schließen außerdem eine Funktionalisierung in 3,3'-Position aus. Ist der Ligand am Metall gebunden, stehen sich diese Reste direkt gegenüber. Zum einen wäre dadurch die Rotation um die verknüpfende C-C-Bindung zwischen den Aromaten gehindert und zum anderen würde der Bipyridinligand nach der Komplexbildung wahrscheinlich nicht planar vorliegen können (Schema 1.11).



**Schema 1.11:** Sterische Wechselwirkung nach Komplexbildung von 3,3'-X,X'-2,2'-Bipyridin.

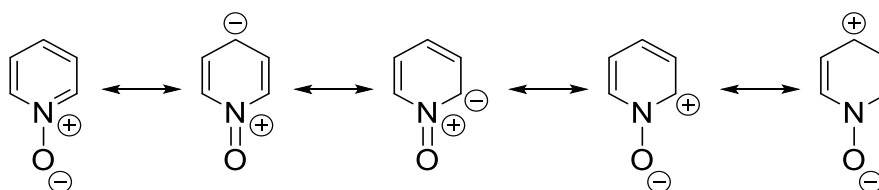
Die Funktionalisierung in 5,5'-Position könnte Probleme bei der Synthese bereiten, da sowohl nucleophile als auch elektrophile aromatische Substitutionen durchgeführt

werden. Der Pyridinring ist aufgrund des elektronegativeren Stickstoffs für eine nucleophile aromatische Substitution aktiviert. Allerdings sind diese Reaktionen in *ortho*- und *para*-Position zum Stickstoff bevorzugt. Dies wird durch die mesomeren Grenzformeln verdeutlicht (vgl. Schema 1.12). Auf diese Weise ist eine Funktionalisierung in 4,4'-Position favorisiert. Dagegen entpuppt sich eine elektrophile aromatische Substitution mit C-H-Aktivierung als schier unmöglich, weil dieser elektrophile Angriff immer am Stickstoff als Additionsreaktion stattfinden würde.<sup>[66]</sup>



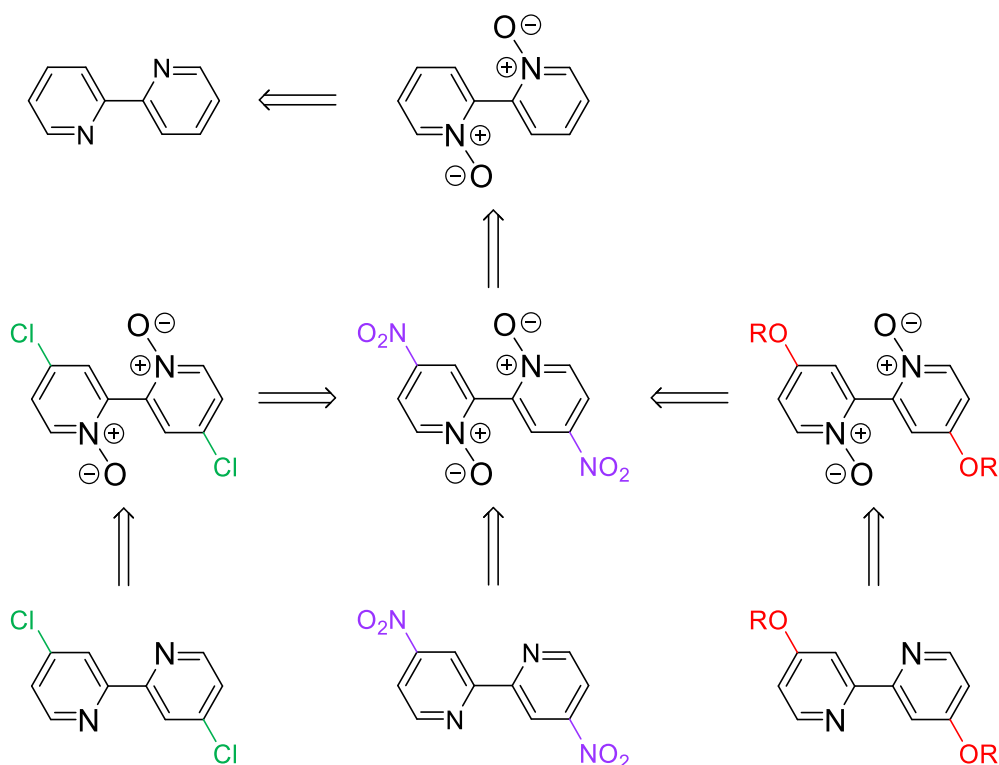
**Schema 1.12:** Mesomere Grenzstrukturen des Pyridins.

Dennoch ist dieser elektrophile Angriff die elegante Lösung. Durch eine Oxidation der Stickstoffatome zu 2,2'-Bipyridin-*N,N'*-dioxid wird der Aromat für nucleophile wie auch elektrophile aromatische Substitutionen aktiviert. Dies wird durch die mesomeren Grenzstrukturen des Pyridin-*N*-oxids verdeutlicht Schema 1.13.<sup>[71]</sup>



**Schema 1.13:** Mesomere Grenzstrukturen des Pyridin-*N*-oxids.<sup>[71,72]</sup>

Diese Grenzstrukturen gelten analog für Derivate des Bipyridin-*N*-oxids, beispielsweise 2,2'-Bipyridin-*N,N'*-dioxid. Diese Aktivierung öffnet einen großen Bereich für die Derivatisierung der 2,2'-Bipyridinliganden in 4,4'-Position (Schema 1.14). So können Nitrogruppen mittels elektrophiler aromatischer Substitution eingeführt werden. Die erhaltene Verbindung 4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin-*N,N'*-dioxid fungiert als zentraler Syntheseknotenpunkt. Davon ausgehend erhält man nach Reduktion der *N*-Oxide den nitrosubstituierten Liganden. Ausgehend von dem nitrofunktionalisierten 2,2'-Bipyridin-*N,N'*-dioxid lässt sich die Nitrogruppe mit Hilfe einer nucleophilen aromatischen Substitution gegen Chlorgruppen oder Alkoxygruppen austauschen.<sup>[73–75]</sup>



**Schema 1.14:** Retrosynthese der Ligandfunktionalisierung.<sup>[73–75]</sup>

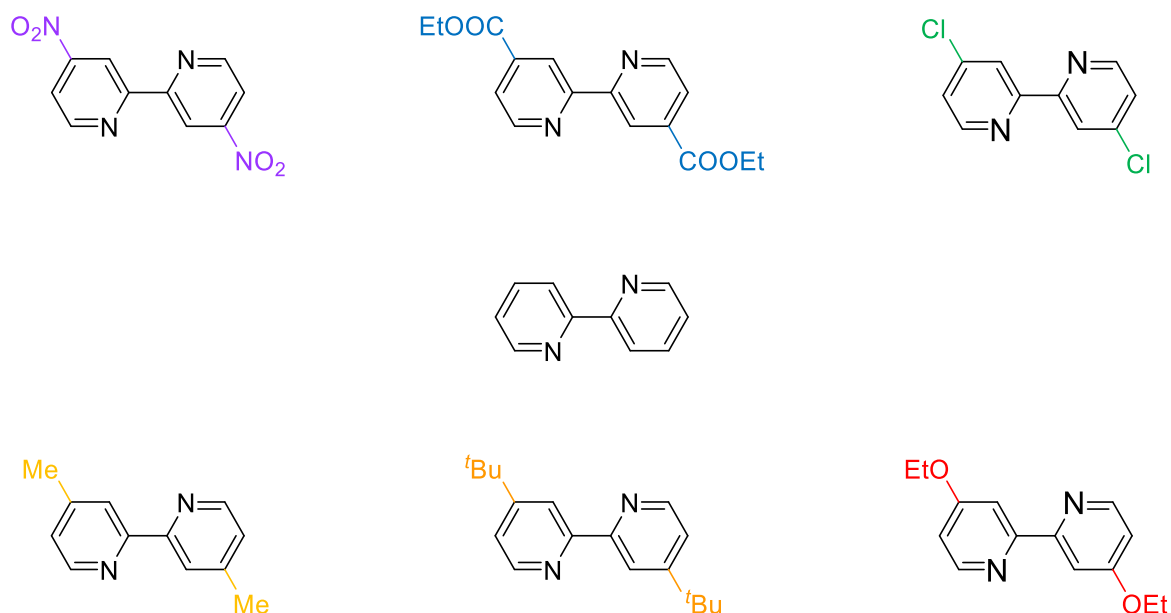


**Abbildung 1.13:** Übersicht der funktionalisierten 4,4'-X,X'-2,2'-Bipyridinliganden.

Weitere Möglichkeiten sind: Bromfunktionalisierung, Einführung von primären und tertiären Amino-, Aryl-, Carbonsäure-, Carbonsäureester-, Sulfonsäure-, Trifluoromethyl-, Carbonsäureamid- und Cyanogruppen.<sup>[73–75,76,77,78]</sup> Des Weiteren sind die Liganden mit Carbonsäure-, Methyl- sowie *tert*-Butylgruppe kommerziell erhältlich.

Durch eine *Fischer*-Veresterung lässt sich die Carbonsäure in den Carbonsäureester umwandeln.<sup>[79]</sup> So ergeben sich neben dem nicht funktionalisierten Bipyridin drei Liganden mit elektronenziehenden Resten und drei Liganden mit elektronenschiebenden Resten (Abbildung 1.13).

Wie bei den Bipyridinliganden ist es auch möglich, Pyridin zu funktionalisieren. Analog zum Bipyridin kann Pyridin auch als Ligand eingesetzt werden. Dabei handelt es sich jedoch nicht mehr um einen Chelatliganden, sondern um einen monodentaten Liganden mit einem  $sp^2$ -hybridisierten Stickstoffdonoratom. Wie die Diiminliganden zeichnet sich der Ligand durch eine starke  $\sigma$ -Donoreigenschaften und als schwacher  $\pi$ -Donor aus. Bei einer Funktionalisierung kann auch hier die Lage des LUMO durch den elektronischen Einfluss des Substituenten gesteuert werden.<sup>[44,46,80]</sup>

Viele funktionalisierte Pyridinderivate sind kommerziell erhältlich, weshalb hier auf eine tiefergehende Behandlung der Funktionalisierung verzichtet wird. Nachdem auch bei diesen Liganden eine Auswahl getroffen wurde, kristallisieren sich neben Pyridin drei Liganden mit elektronenziehenden und drei Liganden mit elektronenschiebenden Substituenten für den Ligandenaustausch heraus (vgl. Abbildung 1.14).

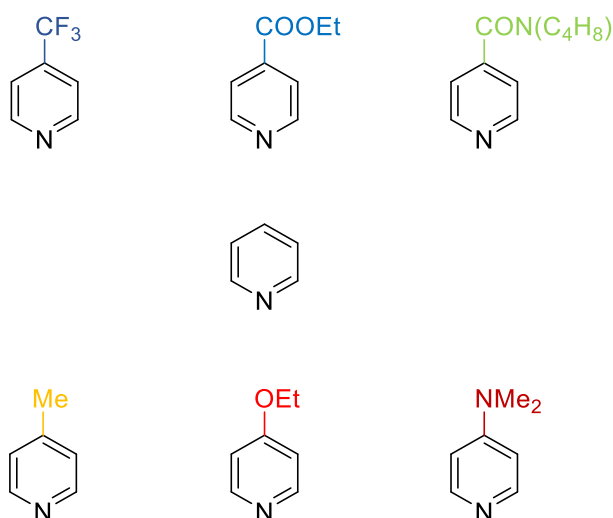
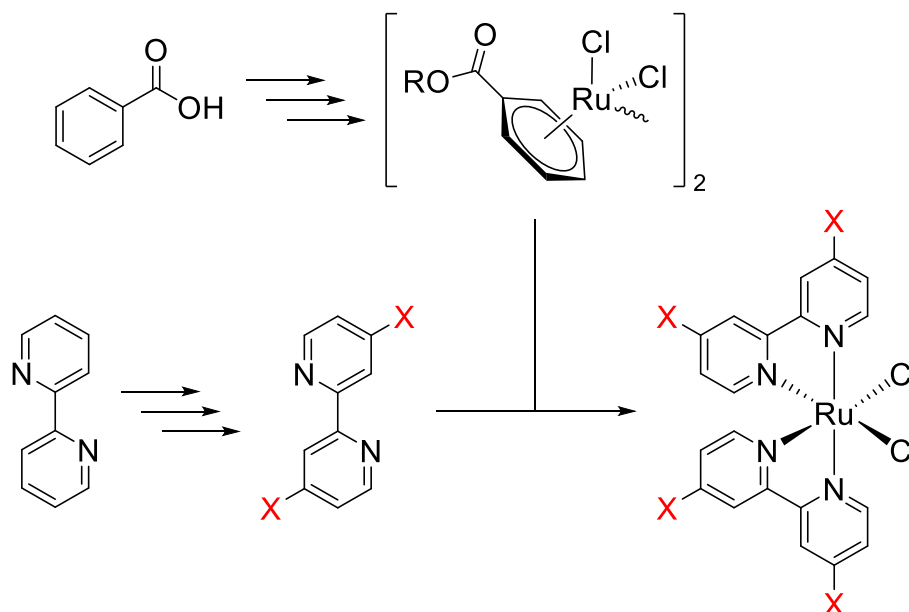


**Abbildung 1.14:** Übersicht der funktionalisierten 4-X-Pyridinliganden.

## 2 Motivation und Zielsetzung

Aufgrund elektronischer Substituenteneffekte des Liganden sollen Ruthenium(II) bipyridylkomplexe photochemische variiert und untersucht werden, um eine planbare Konfiguration der Komplexe zu entwickeln. Die Synthese und die anschließende Analyse dieser Komplexe werden in dieser Dissertation vorgestellt.

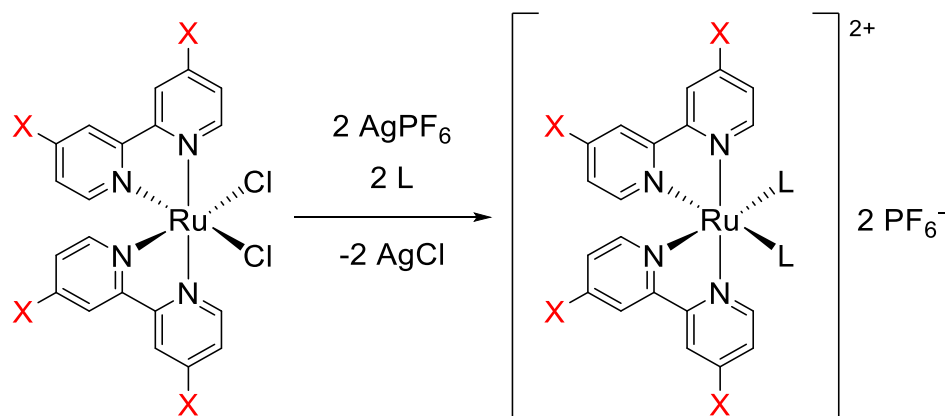
Die vorausgegangenen Arbeiten der Forschungsgruppe *Thiel* zeigten eine einfache, literaturbekannte Ligandensynthese.<sup>[81]</sup> Jedoch berichtet *Marko Leist*<sup>[81]</sup> von einer herausfordernden Umsetzung der Liganden mit der  $\eta^2, \eta^2$ -1,5-Cyclooctadienyl-ruthenium(II)chloridpolymervorstufe. Demgemäß sollte seine Arbeit fortgeführt werden, indem die Syntheseroute für die Komplexierung durch Variation der Rutheniumvorstufe sowie der Reaktionsbedingungen optimiert wird. Um mildere Temperaturen zu realisieren, sollten Alkoxybenzoatruthenium(II)dichloriddimerkomplexe synthetisiert und als Metallvorstufe eingesetzt werden.



**Schema 2.1:** Syntheseroute der Bis(4,4'-X,X'-2,2'-bipyridin)ruthenium(II)chloridkomplexe.

Ruthenium(II)bipyridylkomplexe finden häufig Anwendung in technischen Systemen und als Katalysatoren. Allerdings sind die grundlegenden Prozesse der photophysikalischen Hintergründe wenig erforscht. Folglich fehlt das Wissen die eingesetzten Komplexe adäquat anzupassen. Aus diesem Grund sollten Effekte der Ligandensubstitution an Bipyridinen untersucht werden. Diese Arbeit soll die Synthese dieser Verbindungen für entsprechende Untersuchungen bereitstellen. Die photo-

chemisch designten, bipyridinhaltigen Rutheniumkomplexe sollten im Folgenden durch Ligandaustauschreaktionen zu photochemisch labilen Komplexen umgesetzt werden. Diese Komplexe wiederum sollten in den Arbeitskreisen *Diller* und *Riehn* spektroskopisch weiter untersucht werden. Als erstes musste eine Ligandaustauschreaktion für die hergestellten Komplexe etabliert werden. Ein vielversprechender Ansatz ist dabei der Einsatz von Silber(I)salzen, bei dem die Schwerlöslichkeit des Silber(I)chlorid die entscheidende Triebkraft liefert.



**Schema 2.2:** Ligandaustauschreaktion mit Silber(I)salz.

Als Nächstes stellt sich die Frage nach geeigneten Liganden für diesen Ligandaustausch. Neben UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen wollten die Forschungsgruppen *Diller* und *Riehn* IR-Spektroskopie an den Komplexen durchführen. Dazu musste ein Ligand ausgewählt werden, der zusätzlich eine IR-Markierung trägt. Die Wahl fiel auf Nicotinamidderivate, da Nicotinamid (NA) und Nicotinsäure in großen Mengen verfügbar sind und zudem durch die C-O-Doppelbindung eine charakteristische IR-Bande aufweisen. Zudem sollte eine ausreichende Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln sichergestellt werden. Deshalb sollte das NA am Amidstickstoffatom Alkylgruppen tragen.

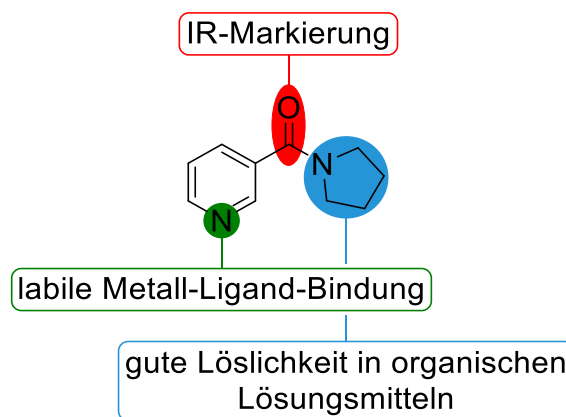
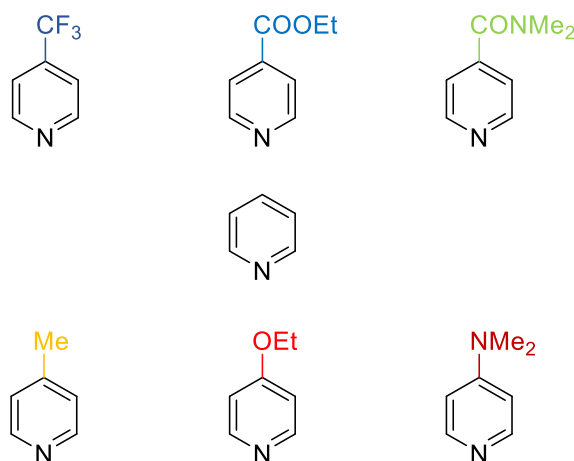


**Abbildung 2.1:** Vorteile des *N*-Nictotinylnpyrrolidin.

Ein zusätzlicher Aspekt der spektroskopischen Forschungen ergibt sich aus dem direkten elektronischen Einfluss durch Substituenten am dissoziierenden Liganden. Hierzu sollten die Chloridoliganden des Bis(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)chloridkomplexes gegen weitere funktionalisierte Pyridine ausgetauscht werden.

**Tabelle 2.1:** Hammett-Parameter  $\sigma_p$  ausgewählter 4-X-Pyridinliganden.<sup>[67,68]</sup>



| CF <sub>3</sub> | COOEt | CONMe <sub>2</sub> | H    | Me    | OEt   | NMe <sub>2</sub> |
|-----------------|-------|--------------------|------|-------|-------|------------------|
| 0.54            | 0.45  | 0.31               | 0.00 | -0.17 | -0.24 | -0.83            |

Als letztes sollten Untersuchungen mittels <sup>1</sup>H-NMR- sowie <sup>15</sup>N-HMBC-NMR-Spektroskopie durchgeführt werden. Diese Ergebnisse sollen mit den Hammett-Parametern  $\sigma_p$  verglichen werden. Durch die NMR-Spektroskopie lässt sich die elektronische Konfiguration der Protonen und Stickstoffdonoratomen bestimmen. Ergänzend dazu sollten in Lösung stabile Komplexe synthetisiert werden, um die Redoxpotentiale und

somit den Substituenteneinfluss auf das Ruthenium zu charakterisieren. Dabei sollten die funktionalisierten Bis(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)chloridkomplexe mit anionischen Chelatliganden, wie Acetylacetonat und Hexafluoroacetylacetonat, umgesetzt werden. Diese Liganden besitzen zusätzlich ein Wasserstoffatom, das im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sehr isoliert auftreten sollte, da es gegen Alkylprotonen tieffeldverschoben und gegen aromatische Protonen hochfeldverschoben ist.



**Abbildung 2.2:** Struktur von Acetylacetonat (acac) und Hexafluoroacetylacetonat (F<sub>6</sub>acac).

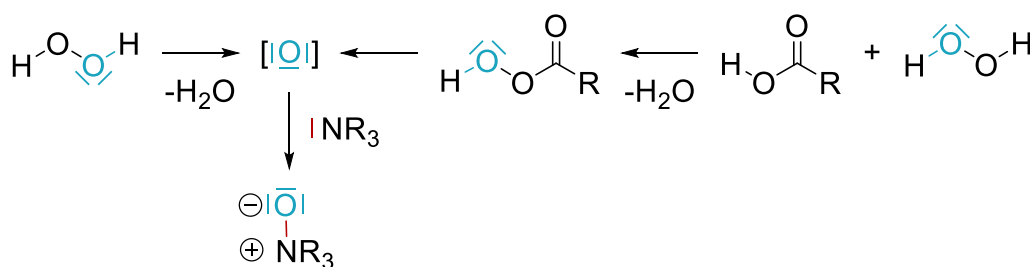
### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Ligandkonstruktion 2,2'-Bipyridin

Als zentraler Ausgangspunkt der photochemischen Konfiguration der Rutheniumkomplexe fungiert die Substitution der Liganden, die erfolgt, bevor diese durch ein Rutheniumzentralatom komplexiert wurden. Die Ergebnisse der Diplomarbeit von Leist<sup>[81]</sup>, in welcher Komplexe der Reihe Bis(4,4'-X,X'-2,2'-bipyridin)ruthenium(II)-chlorid hergestellt und untersucht wurden, weisen auf das photochemische Konfigurieren durch Ligandsubstitution hin. Daran knüpft diese Dissertation an. Ziel war es auch, die Synthesen dieser Verbindungen zu optimieren. Zusätzlich zu den hergestellten, funktionalisierten 2,2'-Bipyridinen sind drei der Chelatliganden kommerziell verfügbar: 2,2'-Bipyridin **L4**, 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin **L5** und 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin **L6**.

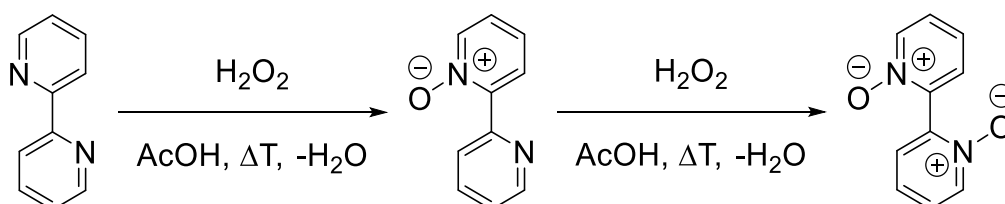
##### 3.1.1 Darstellung von 2,2'-Bipyridin-*N,N'*-dioxid

Wie in Kapitel 1.3 bereits gezeigt wurde, muss 2,2'-Bipyridin durch eine Oxidation der Stickstoffatome für eine Substitution aktiviert werden. Diese Aktivierung zum 2,2'-Bipyridin-*N,N'*-dioxid erfolgt durch Wasserstoffperoxid und Essigsäure als Oxidationsmittel. Die Kombination aus Wasserstoffperoxid und Essigsäure bildet intermediär die Peroxyessigsäure. Die elektrophile aromatische Substitution verläuft formal über den Angriff eines *in situ* gebildeten Sauerstoffatoms mit Elektronensextett. Solch eine elektrophile Sauerstoffspezies kann durch Peroxycarbonsäuren oder Wasserstoffperoxid gebildet werden. Die Peroxycarbonsäure entsteht aus der entsprechenden Carbonsäure in Anwesenheit von Wasserstoffperoxid. Das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms schließt die Elektronenlücke am Sauerstoff und das *N*-Oxid wird gebildet.<sup>[14,71,82]</sup>



**Schema 3.1:** Allgemeiner Mechanismus der *N*-Oxidation.<sup>[14]</sup>

Nach diesem allgemeinen Schema wurde das 2,2'-Bipyridin-*N,N'*-dioxid aus 2,2'-Bipyridin in einem Gemisch aus Essigsäure und Wasserstoffperoxidlösung hergestellt. Die größte Ausbeute ergab dabei eine Synthesevorschrift, bei der zuerst ein Überschuss von 2.1 Äq. der Wasserstoffperoxidlösung zugegeben wurde. Anschließend erfolgte nach 3 h Reaktionszeit eine erneute Zugabe von 1.5 Äq. Wasserstoffperoxid zur Lösung.



**Schema 3.2:** *N,N'*-Oxidation von 2,2'-Bipyridin mit Wasserstoffperoxid.

Schema 3.2 zeigt, dass das erste *N*-Oxid schnell gebildet wird. Danach ist der Überschuss des Oxidationsmittels verbraucht. Die erste Oxidation ist vermutlich energetisch günstiger als die zweite, wodurch die erste Reaktion schneller abläuft. Das an beiden Stickstoffatomen oxidierte Produkt wurde nach Kristallisation aus Wasser erhalten. Die hohe Affinität zu Wasser folgt aus den Teilladungen innerhalb des Moleküls. Dies wurde auch in Elementaranalysen direkt nach der Kristallisation deutlich. Erst durch eine mehrstündige Trocknung bei 100 °C konnte das Produkt elementaranalysen rein und in einer guten Ausbeute von 80 % erhalten werden.

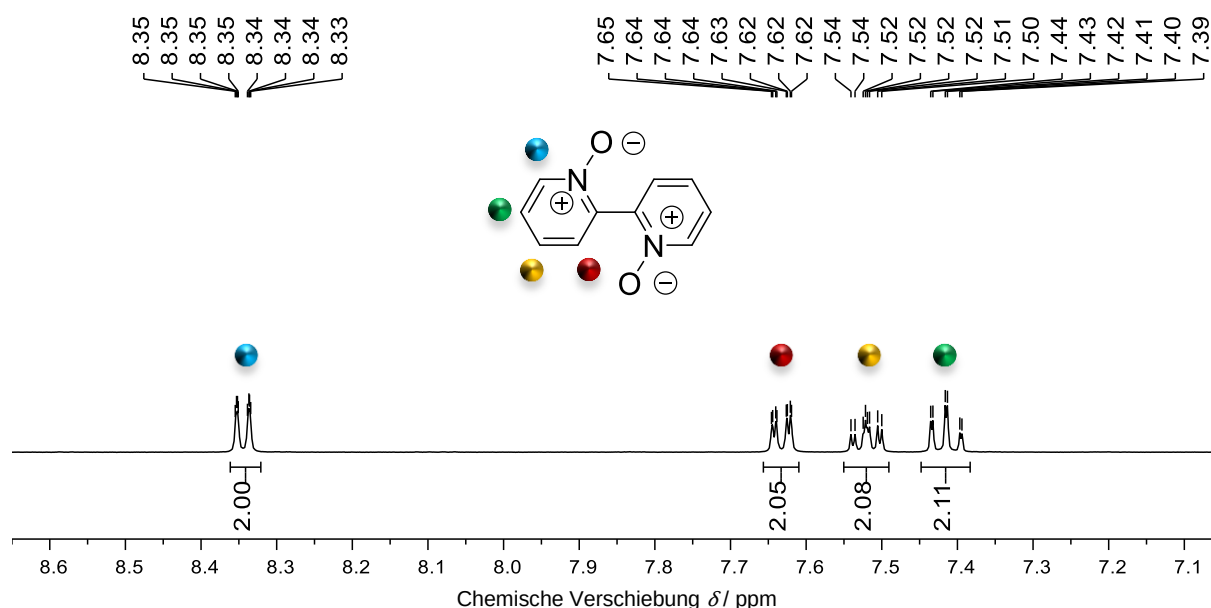
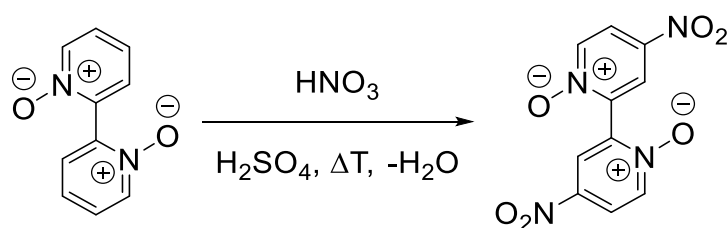


**Abbildung 3.1:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 20 °C) des 2,2'-Bipyridin-*N,N'*-dioxids.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt das Signal des stickstoffbenachbarten Protons (blau) mit einer chemischen Verschiebung von 8.34 ppm. Zum nächsten Proton wurde eine Kopplungskonstante von 6.6 Hz bestimmt. Diese ist für Protonen mit Stickstoffnachbarn charakteristisch.<sup>[83]</sup> Zusätzlich erfahren die Wasserstoffatome in 3-Position (rot) eine chemische Verschiebung von 7.62 ppm und jene in 4-Position (gelb) 7.52 ppm. Das Signal des Wasserstoffs in 5-Position (grün) wurde mit einer Multiplizität eines td gemessen, alle anderen Signale liegen als ddd vor. Die chemische Verschiebung des Protons in 5-Position wurde auf 7.41 ppm bestimmt.

### 3.1.2 Darstellung von 4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin-*N,N'*-dioxid

Ausgehend von dem aktivierten System ist eine elektrophile aromatische Substitution möglich. Die klassische elektrophile aromatische Substitution ist die Nitrierung. Hierbei wird durch geeignete Nitrierungsreagenzien ein Nitroniumion gebildet. Bei dieser Reaktion wird ein Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure eingesetzt (Schema 3.3). Die Schwefelsäure protoniert die Salpetersäure zur Nitriersäure, die anschließend in Wasser und Nitroniumkation zerfällt. Letzteres greift den Aromaten zuerst über den  $\pi$ -Komplex und dann in 4-Position an. Durch die im ersten Schritt deprotonierte Schwefelsäure wird die C-H-Bindung des funktionalisierten Kohlenstoffatoms heterolytisch gespalten.<sup>[14]</sup>



**Schema 3.3:** Synthese von 4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin-*N,N'*-dioxid.

Das nitrierte 2,2'-Bipyridinderivat konnte nach wässriger Aufarbeitung mit geringen Verunreinigungen von 0.2 Äq. Wasser mit einer Ausbeute von 54 % erhalten werden. Durch die polaren *N*-Oxidfunktionen und die Nitrogruppe konnte das Wasser nicht vollständig entfernt werden. Diese Verunreinigung ist bei Folgereaktionen vernachlässigbar, da hier entweder mit einem Überschuss an wasserempfindlichen Reagenzien gearbeitet wurde oder die Reaktion tolerant gegenüber Wasser ist.

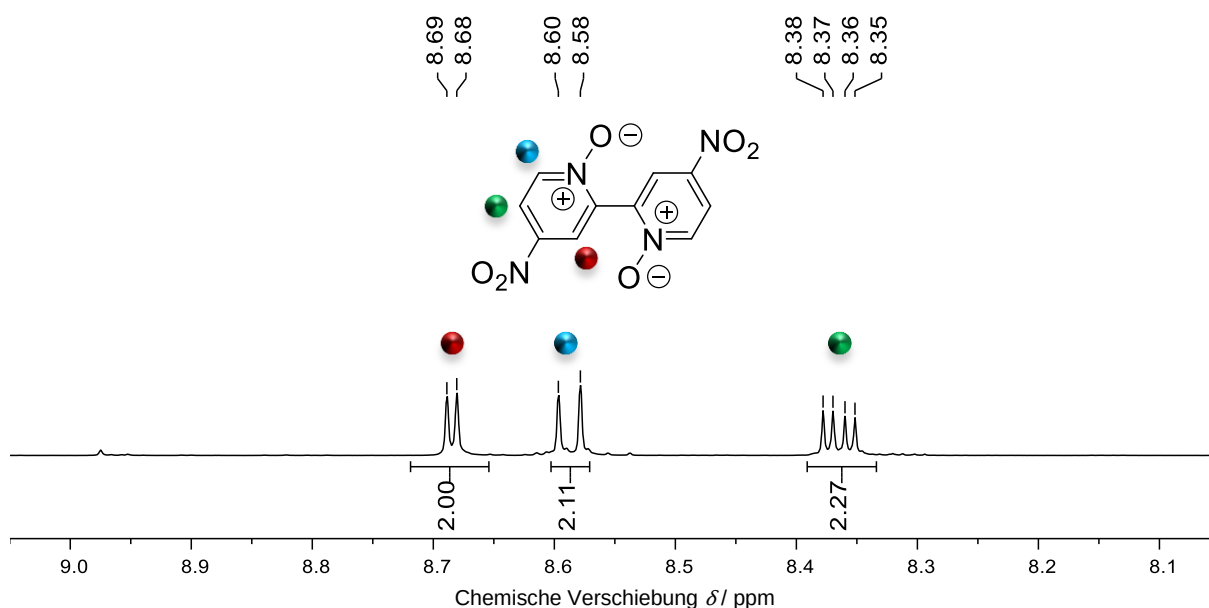


**Abbildung 3.2:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 20 °C) von 4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin- $N,N'$ -dioxid.

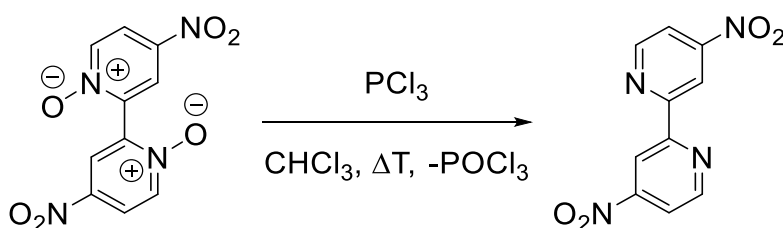
Im Vergleich zum unsubstituierten 2,2'-Bipyridin- $N,N'$ -dioxid sind die Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Produktes tieffeldverschoben. Die Aromaten verfügen über einen Substituenten mit starkem ( $-M$ )- sowie ( $-I$ )-Effekt, womit sich die Entschirmung erklären lässt. Zudem nimmt die Komplexität der Multiplizität ab. Die Protonensignale spalten in 3-Position (8.68 ppm, rot) und 6-Position (8.59 ppm, blau) in ein Dublett auf und das Signal des grünen Protons in 5-Position bei einer chemischen Verschiebung von 8.37 ppm tritt als dd auf.

Um eine bessere Ausbeute zu erzielen, wurden bei dieser Synthese mehrere Parameter variiert, denn dies ist die zentrale Verbindung für die 2,2'-Bipyridinfunktionalisierung in 4,4'-Position. Die erste Idee war eine Verlängerung der Reaktionszeit von 8 h<sup>[81,84]</sup> auf 24 h<sup>[85]</sup>. Dies verbesserte die Ausbeute nicht signifikant. Ferner könnte das freiwerdende Wasser bei der Reaktion stören, weshalb mehr Schwefelsäure eingesetzt wurde. Aufgrund ihrer wasserbindenden Eigenschaft wurde so die Ausbeute verbessert. Ein weiterer Versuch, noch besser Wasser zu binden, wurde mit zusätzlichem Oleum durchgeführt.<sup>[75]</sup> Da sich aber hier die Ausbeuten verschlechterten, wurde diese Idee nicht weiterverfolgt. Neben einer größeren Menge an Schwefelsäure, bewährten sich große Ansätze ab 150 mmol. Abschließend konnte nicht festgestellt werden, warum die maximale Ausbeute von 54 % nicht erhöht werden konnte.

### 3.1.3 Darstellung von 4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin L1

Die *N*-Oxidation kann auf verschiedene Arten rückgängig gemacht werden. Jedoch ist nicht jede Möglichkeit mit jeder eingeführten Gruppen kombinierbar, denn die Nitrofunktion ist nicht inert gegenüber Reduktion bzw. Substitution. Literaturbekannte Methoden um Pyridin-*N*-oxid zu desoxygenieren sind:<sup>[71]</sup> katalytische Reduktion in Kombination mit Wasserstoffdonormolekülen<sup>[78,86,87,88]</sup> oder Reduktion direkt mit Reduktionsmitteln, wie z.B. Metallen bzw. deren Salzen<sup>[89,90]</sup>, Phosphortrihalogeniden<sup>[73,74,85,90,91]</sup>, Organophosphorverbindungen<sup>[92]</sup>, Schwefel und Schwefelderivaten<sup>[93]</sup> oder Hydriden<sup>[94,95]</sup>. Bei einigen Reduktionen mit geeignet starkem Reduktionsmittel können sogar die aromatischen Systeme reduziert werden.<sup>[94]</sup> Deshalb ist das Reduktionsmittel mit Bedacht zu wählen. Durch die Desoxygenierung des *N,N'*-Dioxids werden Metalle wie Eisen oder Zink oxidiert. Danach können diese mit den freien Stickstoffdonoratomen eine starke koordinative Bindung eingehen. Hydride sowie die katalytische Desoxygenierung könnten durch Reduktion der Nitrogruppe zu einer Aminogruppe führen.<sup>[78,87,88,94]</sup>

Aufgrund der Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und der guten Verfügbarkeit wurde Phosphortrichlorid als Reduktionsmittel gewählt. Dabei wird Phosphor(III) zu Phosphor(V) oxidiert und es entsteht Phosphor(V)oxychlorid (Schema 3.4), welches anschließend durch wässrige Aufarbeitung zu Phosphorsäure und Salzsäure deaktiviert wird.



**Schema 3.4:** Desoxygenierung des *N,N'*-Dioxids zu 4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin.

Der bidentate Ligand mit Nitrofunktion konnte in einer befriedigenden Ausbeute von 64 % in Form gelblicher, nadelförmiger Kristalle erhalten werden. Durch die Kristallisation liegt der Ligand elementaranalysenrein vor. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in Abbildung 3.3 zeigt die entschirmten, isolierten, Protonen (rot), die sich in Nachbarschaft der Nitrofunktion und dem zweiten Aromaten befinden, bei einer chemischen Verschiebung von 9.21 ppm. Die Protonen (blau) neben dem Stickstoffdonoratom sind im Gegensatz zu den restlichen aromatischen Signalen leicht hochfeldverschoben und

treten bei einer chemischen Verschiebung von 9.03 ppm auf. Das dd-Signal der Protonen in 5-Position (grün) ist bei einer chemischen Verschiebung von 8.12 ppm zu finden.

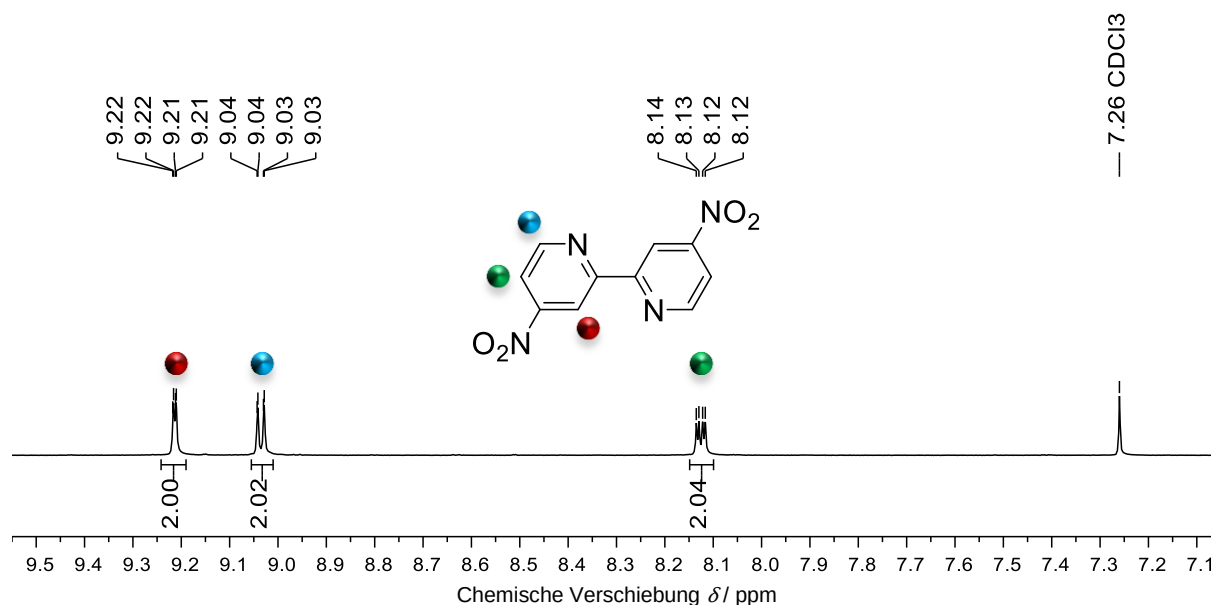


**Abbildung 3.3:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C) von 4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin.

Bei weiterer Untersuchung der Kristallisationsmutterlauge wurde eine Substanz erhalten, die auf ein Gemisch aus 4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin und 4-Chloro-4'-nitro-2,2'-bipyridin schließen lässt. Des Weiteren wurde versucht die Reaktion zu optimieren. *Wenkert* und *Woodward*<sup>[74]</sup> beschreiben die Desoxigenierung ohne Lösungsmittel. Nach dieser Vorschrift wurde folgendes  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erhalten (Abbildung 3.4), welches die drei Verbindungen 4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin, 4,4'-Dichloro-2,2'-bipyridin und 4-Chloro-4'-nitro-2,2'-bipyridin zeigt.

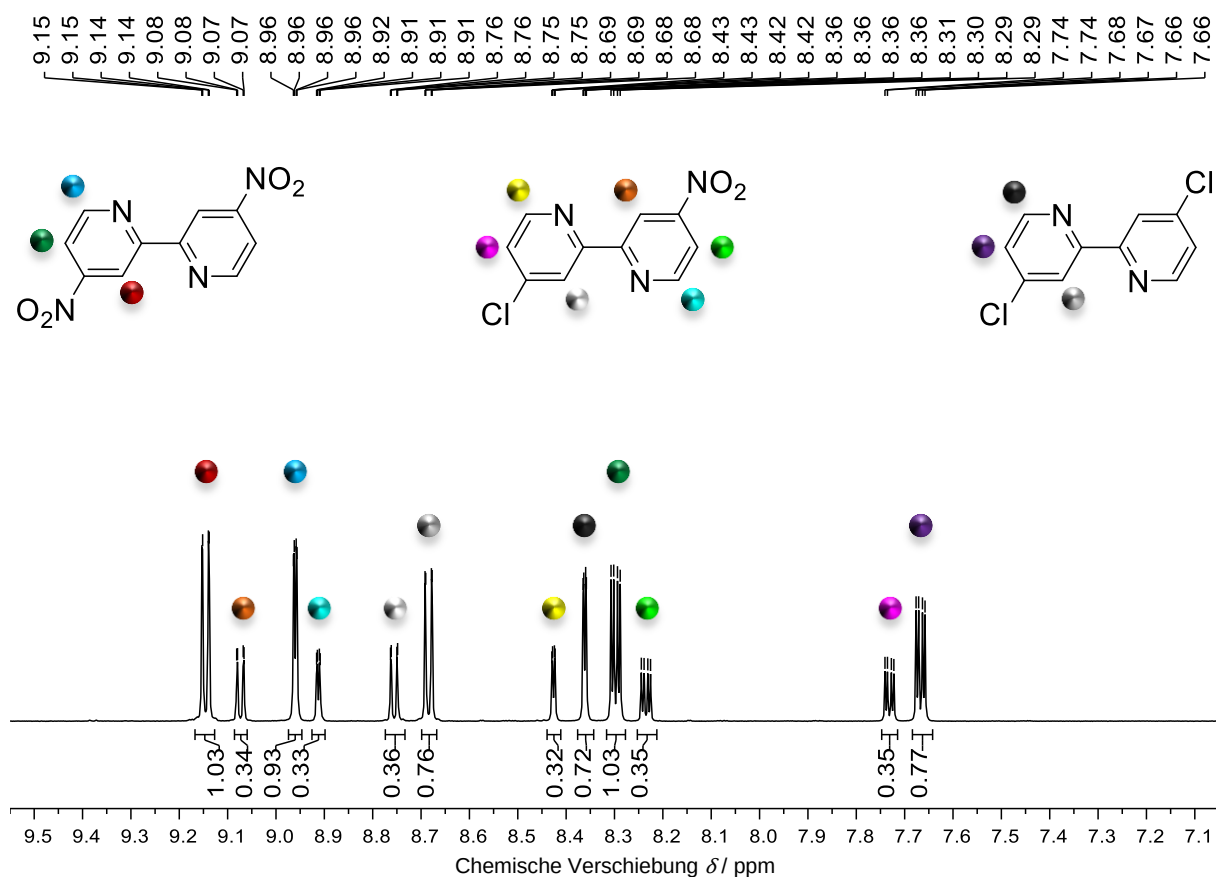


**Abbildung 3.4:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, 20 °C) des Produktgemisches der Desoxygenierung nach Wenkert und Woodward<sup>[74]</sup>.

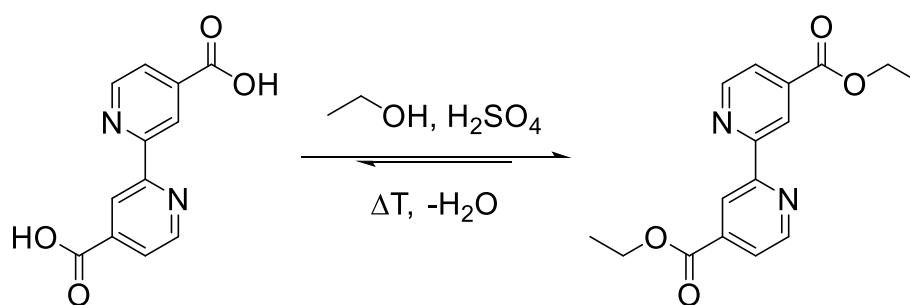
Es ist dabei nicht gelungen, die drei Derivate durch Kristallisation zu trennen. Diese Syntheseroute wurde wegen zu niedriger Ausbeute an allen drei Derivaten nicht weiterverfolgt. Auch eine anschließende säulenchromatographische Aufarbeitung hätte die Ausbeute noch weiter verringert. Zudem sollte der Ligand 4-Chloro-4'-nitro-2,2'-bipyridin nicht weiter untersucht werden. Durch die Anwesenheit von Phosphor-trichlorid bzw. Phosphoroxychlorid können nucleophile Chloridionen gebildet werden. Dadurch kann die Nitrogruppe des 4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin-N,N'-dioxids durch eine nucleophile aromatische Substitution gegen Chlor ausgetauscht werden.<sup>[71]</sup> Um dies zu verhindern, ist es nötig sowohl Reduktionsmittel als auch das entstehende Phosphoroxychlorid in verdünnten Konzentrationen einzusetzen, was die gezeigte Synthese belegt.

### 3.1.4 Darstellung von 4,4'-Diethoxycarbonyl-2,2'-bipyridin L2

Durch eine Veresterung des kommerziell erhältlichen 4,4'-Dicarbonsäure-2,2'-bipyridins ist die Synthese des gewünschten Liganden **L2** möglich. Diese Veresterung ist auf zwei Reaktionspfaden möglich. Zum einen kann das Carbonsäurechlorid gebildet werden, mit dem dann der Alkohol in Anwesenheit einer Base reagiert.<sup>[14,96]</sup> Durch das Säurechlorid ist das Kohlenstoffatom der Carbonylfunktion stark polarisiert. Ein nucleophiler Angriff durch ein Alkoholat ist energetisch erheblich begünstigt. Die Base fungiert hier als zusätzliche Triebkraft, um erstens das Alkoholat zu bilden und die freiwerdende Salzsäure zu binden. Die Reaktion ist stark exotherm und mit dem Schritt der Bildung des Carbonsäurechlorids atomökonomisch betrachtet ungünstig, weil hierbei äquimolare Mengen an geeigneten Chlorierungsreagenzien, wie Thionylchlorid, Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid oder Oxalylchlorid nötig sind.<sup>[14,97,98]</sup>

Der einfachere und günstigere Syntheseweg ist eine *Fischer*-Veresterung<sup>[79]</sup>. Dabei wird die Carbonsäure in einer Gleichgewichtsreaktion säurekatalytisch mit einem Alkohol verestert. Die Hinreaktion wird als Veresterung, die Rückreaktion als Verseifung bezeichnet. Das freigesetzte Wasser kann entweder durch eine Dean-Stark-Falle abgetrennt oder mit Schwefelsäure oder Phosphorpentoxid *in situ* gebunden werden. Außerdem wird der Alkohol im Überschuss und als Lösungsmittel eingesetzt. Die Schwefelsäure protoniert das Carbonylsauerstoffatom, wodurch ein elektrophiles Kohlenstoffatom gebildet wird. Der Alkohol greift diesen Kohlenstoff nucleophil an. Abschließend wird der Ester aus dem entsprechenden Orthocarbonsäuremonoester nach Abspaltung von Wasser gebildet.<sup>[14]</sup>

Wegen der genannten Vorteile einer Veresterung nach *Fischer* wurde diese Syntheseroute gewählt (Schema 3.5). Die Umsetzung von 4,4'-Dicarbonsäure-2,2'-bipyridin wurde mit Ethanol als Lösungsmittel und mit einem Überschuss an Schwefelsäure als saurem Katalysator sowie Bindemittel für Wasser eingesetzt.



**Schema 3.5:** Veresterung von 4,4'-Dicarbonsäure-2,2'-bipyridin mit Ethanol.

Der Ligand wurde durch die Veresterung in Wasser unlöslich, wodurch eine leichte Abtrennung und Aufreinigung erfolgte. Edukt, Ethanol und Schwefelsäure konnten einfach durch einen Waschschrift mit Wasser entfernt werden und das Produkt wurde in einer guten Ausbeute von 66 % erhalten.

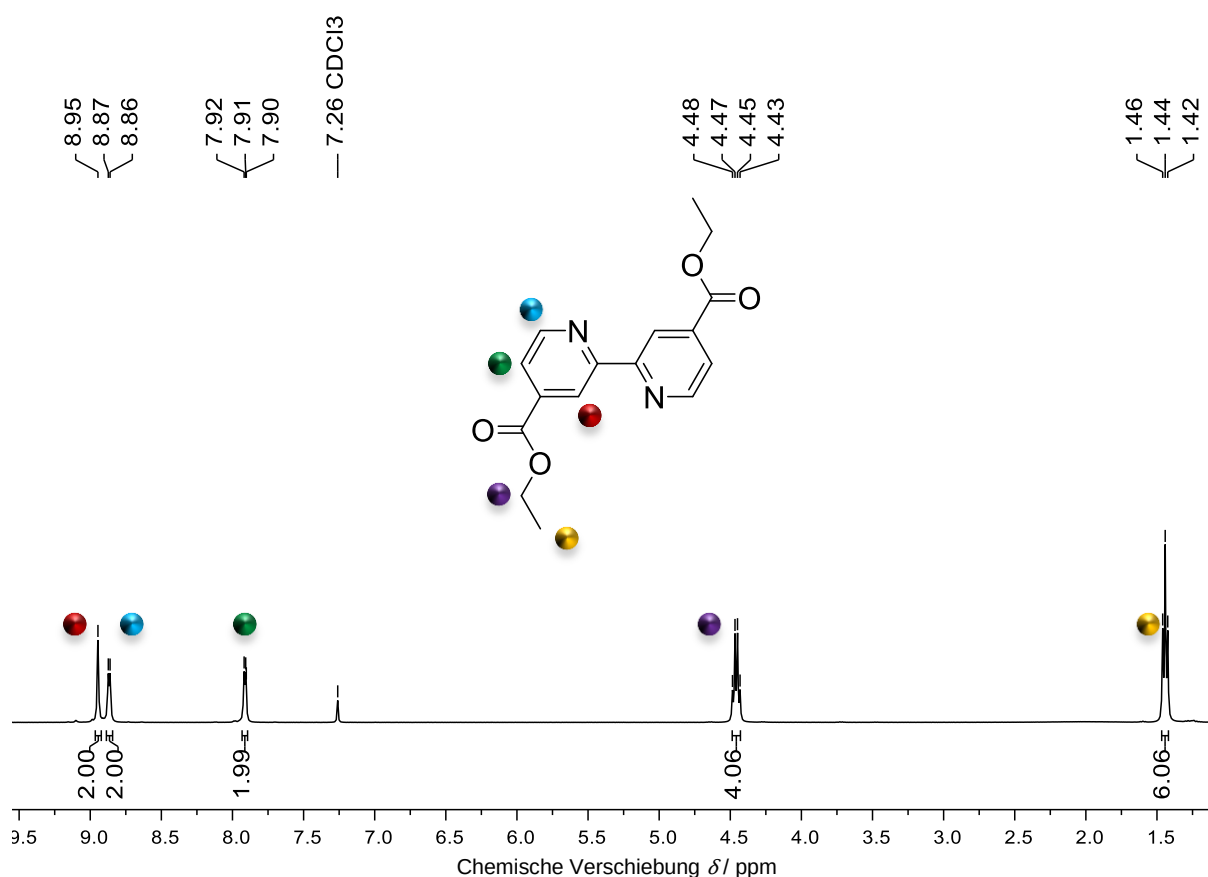


**Abbildung 3.5:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C) von 4,4'-Diethoxycarbonyl-2,2'-bipyridin.

Die Signale der Alkylprotonen treten, charakteristisch für einen Ethylester, als Quartett (violett) und Triplet (gelb) bei einer chemischen Verschiebung von 4.46 ppm und 1.44 ppm auf. Das aromatische Proton in 3-Position (rot) erfährt die größte chemische

Verschiebung mit 8.95 ppm und liegt als Singulett vor. Die Multiplizität des Wasserstoffatoms in 6-Position (blau) ist einem dd zuzuordnen. Dieses Signal ist bei einer chemischen Verschiebung von 8.87 ppm zu finden. Das Signal des Protons in 5-Position (grün) erfährt die geringste Tieffeldverschiebung von 7.91 ppm und spaltet in ein dd auf.

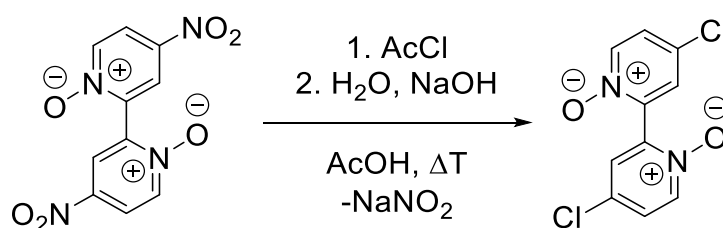
### 3.1.5 Darstellung von 4,4'-Dichloro-2,2'-bipyridin L3

Eine weitere Funktionalisierung am 4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin-*N,N'*-dioxid kann durch eine nucleophile aromatische Substitution erfolgen. Zu diesem Zweck wird ein elektrophiles Kohlenstoffatom am Aromaten benötigt, welches das Nucleophil angreifen kann. Durch die Nitrogruppe resp. deren starken (-*M*)- sowie (-*I*)-Effekt besitzt das Kohlenstoffatom eine positive Partialladung. Ferner erfährt der Kohlenstoff in 4-Position durch das *N*-Oxid und dem damit verbundenem (-*M*)-Effekt (vgl. Schema 1.13) einen zusätzlichen Elektronenzug, was ein sehr starkes Elektrophil hervorruft. Klassischerweise wird eine Substitution nicht an dem nitrosubstituierten C-Atom durchgeführt, da die Nitrogruppe eine schlechte Abgangsgruppe ist. Dem zugrunde liegt, dass die Nitrogruppen mit elektronenziehenden Effekten die C-H-Aktivierung am Aromaten erhöhen, wodurch der Aromat mit Hilfe des Nucleophils deprotoniert wird.<sup>[99]</sup>

Ausgehend von Nitrobenzol würde der herkömmliche Syntheseweg über die Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe mit anschließender Diazotierung erfolgen.<sup>[100]</sup> Die Diazogruppe des gebildeten Diazoniumsalzes ist eine der stärksten Abgangsgruppen, denn dabei wird Stickstoff freigesetzt. Jedoch ist diese Synthese mit zwei zusätzlichen Reaktionsschritten aufwendig und das feste Salz selbst ist toxikologisch sowie sicherheitstechnisch nicht unbedenklich.<sup>[101]</sup> Ein anderer Weg eröffnet sich durch die Anwesenheit des *N*-Oxids in *para*-Position zur Nitrofunktion. Die Nitrogruppe kann bei einer nucleophilen aromatischen Substitution als Abgangsgruppen fungieren, wenn weitere elektronenziehende Gruppen in *ortho*- oder *para*-Position zum zu substituierenden Kohlenstoffatom vorhanden sind.<sup>[100,102]</sup> Dieser direkte Weg ermöglicht eine günstigere und unbedenklichere Synthese.

Schema 3.6 veranschaulicht die nucleophile aromatische Substitutionsreaktion am 4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin-*N,N'*-dioxid mit Chlorid als Nucleophil. Zuerst erfolgt eine

nucleophile Addition am Aromaten. Dieses reaktive Nucleophil kann aus Essigsäure und Acetylchlorid gebildet werden und das elektrophile, nitrosubstituierte Kohlenstoffatom angreifen. Dadurch wird ein Carbanion gebildet und das  $\pi$ -System ist gestört. Das gebildete Carbanion wird von den drei Substituenten mit starken elektronenziehenden Effekten stabilisiert. Anschließend wird Nitrit eliminiert. Das Carbanion bildet wieder eine Doppelbindung zum benachbarten Kohlenstoffatom, wodurch das aromatische  $\pi$ -System wiederhergestellt wird. Nach der Reaktion muss restliches Acetylchlorid deaktiviert und das Nitrit als Salz gebunden werden. Dies erfolgte mit Natronlauge.



**Schema 3.6:** Nucleophile aromatische Substitution mit Chlorid am 4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin-*N,N'*-dioxid.

Nach einer Reaktionsdauer von 72 h konnte das Produkt in einer guten Ausbeute von 77 % erhalten werden. Bei verunreinigten Chargen konnten Nebenprodukte mit Ethanol entfernt werden. Dies erfolgte durch eine Filtration in der Siedehitze. Eine weitere Kristallisation aus Ethanol und Diethylether lieferte das elementaranalysenreine Produkt. In Abbildung 3.6 ist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum gezeigt. Dabei fällt ins Auge, dass die Signale der Protonen in 3- und 6-Position im Vergleich zu den vorherigen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren vertauscht sind. Außerdem verändert sich die Verschiebung der Signale signifikant zu höherem Feld. Darauf wird in Kapitel 3.1.7 weiter eingegangen. Das Signal des Protons in 6-Position (blau) erfährt demnach die größte Entschirmung bei einer chemischen Verschiebung von 8.37 ppm und liegt als Dublett vor. Das zweite Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 7.94 ppm kann aufgrund der Kopplungskonstante eindeutig dem Wasserstoffatom in 3-Position (rot) zugeordnet werden. Zum Abschluss ist das Signal des Protons in 5-Position (grün), welches als dd vorliegt, bei einer chemischen Verschiebung von 7.68 ppm zu finden.

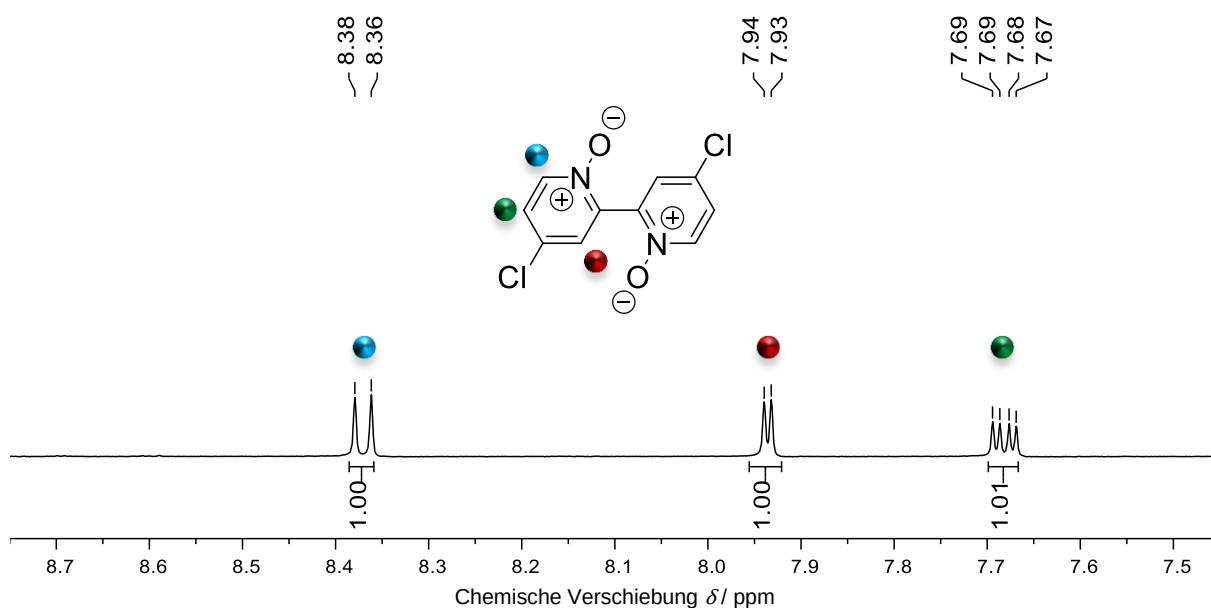
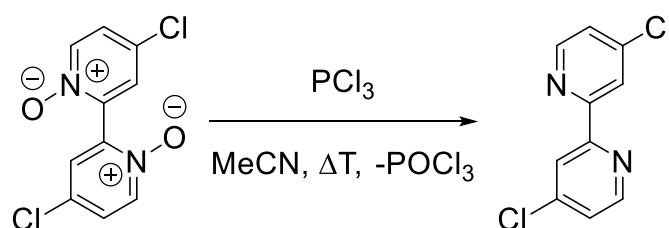


**Abbildung 3.6:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 20 °C) von 4,4'-Dichloro-2,2'-bipyridin- $N,N'$ -dioxid.

Analog zur Desoxygenierung der  $N,N'$ -Dioxide in Kapitel 3.1.3 erfolgt die Synthese des Liganden 4,4'-Dichloro-2,2'-bipyridin. Der Unterschied liegt hier in der Wahl des Lösungsmittels, denn es wurde Acetonitril anstatt Chloroform verwendet. Dies wurde aus der Literatur rezipiert.<sup>[74,81,103]</sup> Ein Unterschied wurde nicht untersucht, da die Synthese mit Acetonitril sehr gut funktioniert. Andere Vorschriften verwenden Chloroform, so z.B. *Maerker* und *Case*<sup>[73]</sup>, die sich auf die Arbeiten von *Haginiwa*<sup>[104]</sup> beziehen.



**Schema 3.7:** Desoxygenierung des 4,4'-Dichloro-2,2'-bipyridin- $N,N'$ -dioxids.

Der Ligand konnte nach 4 h Reaktionszeit in einer sehr guten Ausbeute von 95 % synthetisiert werden. Nach Kristallisation aus Ethanol wurde das Produkt in Form farbloser, kristalliner Nadeln in einer sehr guten Reinheit erhalten. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 3.7) zeigt die aromatischen Signale der Verbindung. Die größte chemische Verschiebung von 8.51 ppm erfährt das blau markierte Wasserstoffatom direkt neben dem Stickstoff. Das Dublett bei einer chemischen Verschiebung von

8.39 ppm entspricht dem Proton in 3-Position (rot). Das Signal des Protons in 5-Position (grün) liegt als dd vor. Dieses erfährt die geringste Entschrimung zu einer chemischen Verschiebung von 7.29 ppm.

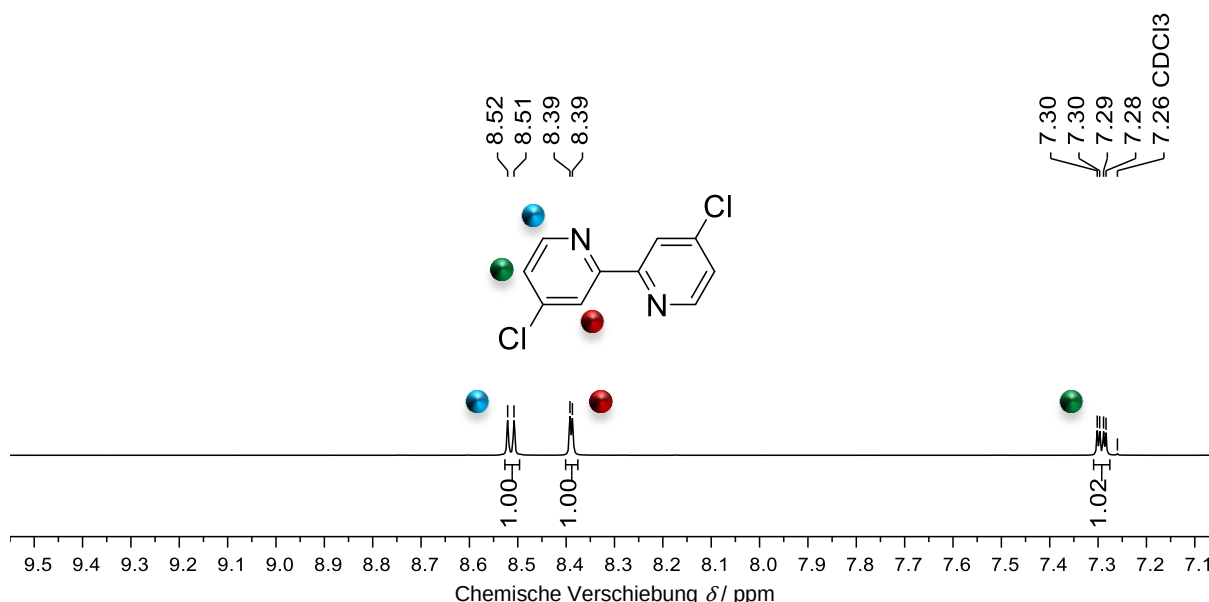


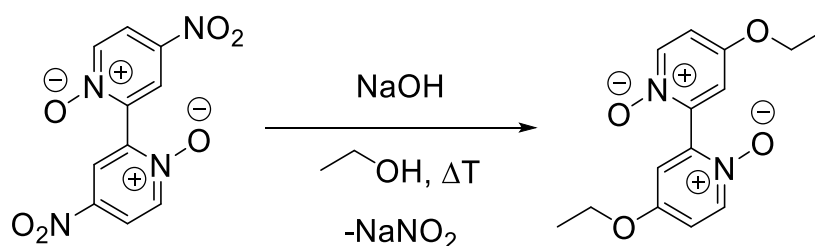
**Abbildung 3.7:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C) von 4,4'-Dichloro-2,2'-bipyridin.

### 3.1.6 Darstellung von 4,4'-Diethoxy-2,2'-bipyridin L7

Wie bei der Synthese des chlorfunktionalisierten 2,2'-Bipyridins, kann mit Hilfe eines Alkoholats eine nucleophile Substitution am 4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin- $N,N'$ -dioxid durchgeführt werden. Die Literatur beschreibt diese Synthesen mit Natriummethanolat und Natriumethanolat.<sup>[73,84,85,103]</sup> Obwohl das Natriumalkoholat frisch aus Natrium und Alkohol hergestellt wurde, konnte nach diesen Vorschriften kein Produkt erhalten werden. Die nach der Synthese erhaltenen Substanzen deuteten auf eine Zersetzung des eingesetzten 4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin- $N,N'$ -dioxids hin. Deshalb wurde auf das kommerziell erworbene und nicht unter Schutzatomsphäre gelagerte Natriumethanolat zurückgegriffen, wobei Teile des Natriumethanolats schon zu Natriumhydroxid zersetzt sein dürften. Dabei konnten kleinere Mengen an Produkt erhalten werden, aber auch hier deutet die Analyse darauf hin, dass sich das Edukt zersetzt.

Demzufolge wurde versucht das Alkoholat *in situ* mit Natriumhydroxid und Ethanol zu generieren. Dabei wurde beobachtet, dass das Edukt schlecht löslich ist. Nach einiger Zeit klarte die gelbe Suspension immer mehr auf, bis alles gelöst war. Das bei der

Reaktion entstehende Natriumnitrat und das Produkt sind in alkalischem Methanol und Ethanol löslich. Das anorganische Salz ist unter sauren Bedingungen in den verwendeten Alkoholen jedoch schlecht löslich und kann per Filtration abgetrennt werden. Zusätzlich wurde festgestellt, dass die Reaktion nur bei milden Temperaturen von 25 – 35 °C abläuft. Wurde das Reaktionsgemisch über 35 °C erhitzt wurde kein Produkt erhalten, sondern nur Zersetzungsprodukte. Alle bisherigen Ergebnisse deuten darauf hin, dass ein oder mehrere Moleküle bei dieser Reaktion labil gegenüber starken Basen in Kombination mit Hitze sind.



**Schema 3.8:** Nucleophile aromatische Substitution mit *in situ* gebildetem Ethanolat am 4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin-*N,N'*-dioxid.

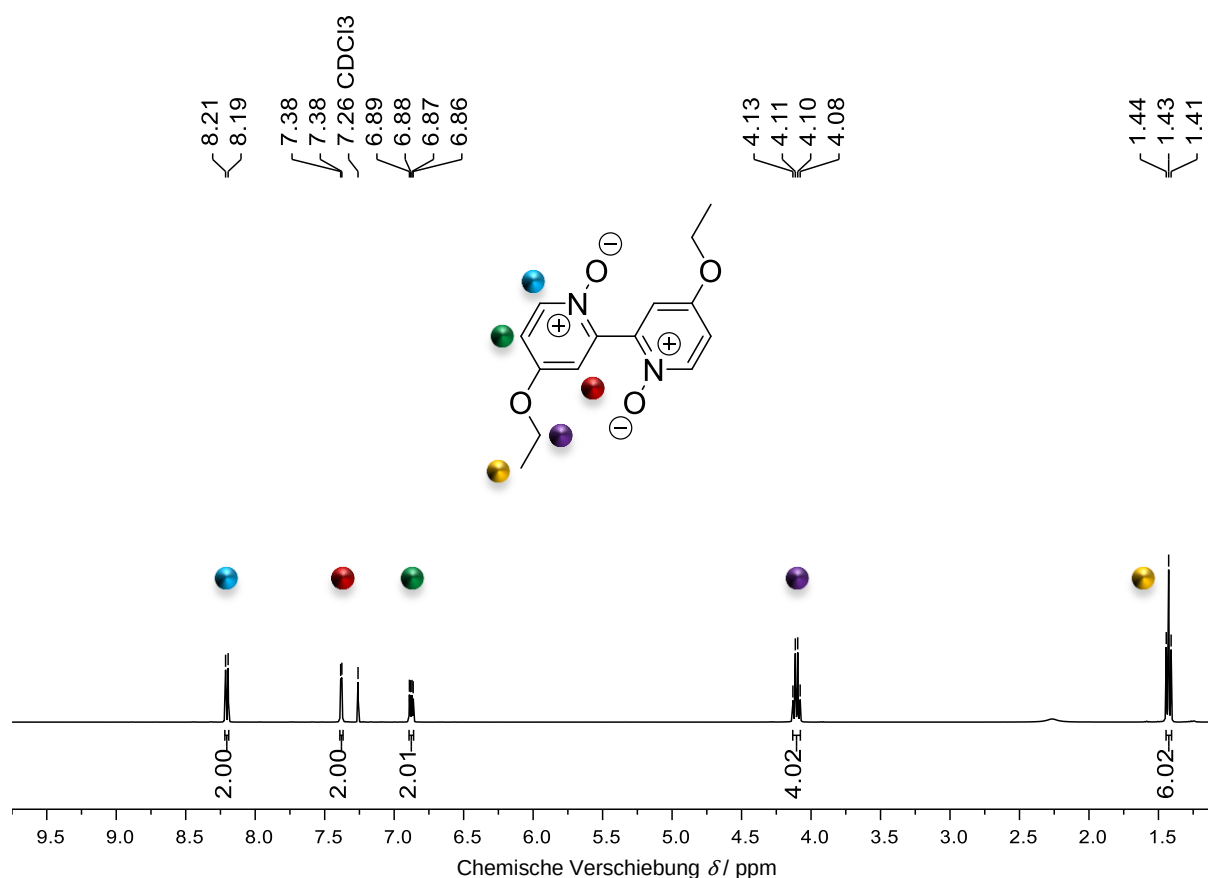
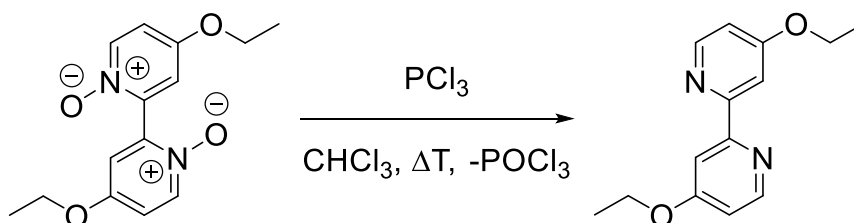


**Abbildung 3.8:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C) von 4,4'-Diethoxy-2,2'-bipyridin-*N,N'*-dioxid.

Das Produkt konnte nicht elementaranalysenrein erhalten werden. Wegen des ionischen Charakters auf der einen Seite und einer Alkylkette auf der anderen Seite blieb eine Kristallisation erfolglos und das Produkt wurde als Pulver erhalten. Außerdem sprechen diese Eigenschaften auch gegen eine säulenchromatographische Aufarbeitung. Im nächsten Syntheseschritt wird die ionische *N*-Oxideinheit entfernt und dementsprechend war die Isolierung des Liganden deutlich einfacher als die des *N,N'*-Dioxids. Abbildung 3.8 zeigt die aromatischen Protonen bei einer chemischen Verschiebung von 8.20 ppm (6-Position, blau), 7.38 ppm (3-Position, rot) und 6.88 ppm (5-Position, grün). Sie liegen in der gewohnten Multiplizität als zwei Dubletts und ein dd vor. Charakteristisch für die neu eingeführte Ethoxygruppe sind die ein Quartett (violett) und ein Triplett (gelb) aufgespaltenen Signale, die sich bei einer chemischen Verschiebung von 4.10 ppm sowie 1.43 ppm befinden.

Die Reduktion des diethoxyderivatisierten Liganden erfolgt in Analogie zum dinitrosubstituierten Bipyridin. Dort wurde die Desoxygenierung (Kapitel 3.1.3) hinlänglich beschrieben. Es wurde wieder auf Chloroform als Lösungsmittel und Phosphortrichlorid als Reduktionsmittel zurückgegriffen. Das Schema 3.9 veranschaulicht die Reaktionsführung.



**Schema 3.9:** Desoxygenierung des 4,4'-Diethoxy-2,2'-bipyridin-*N,N'*-dioxids.

Nach einer Extraktion der wässrigen Aufarbeitungslösung konnte der Ligand in einer guten Ausbeute von 53 % elementaranalysenrein erhalten werden. Es wurde eine Ethoxygruppe statt einer Methoxygruppe eingesetzt, da die Ligandsynthesen gleich sind, die Ethoxygruppen jedoch einen größeren Effekt nach der Koordination von Ruthenium aufweisen. Der Komplex mit Ethylketten an der Alkoxyfunktion lässt sich deutlich einfacher synthetisieren und isolieren.

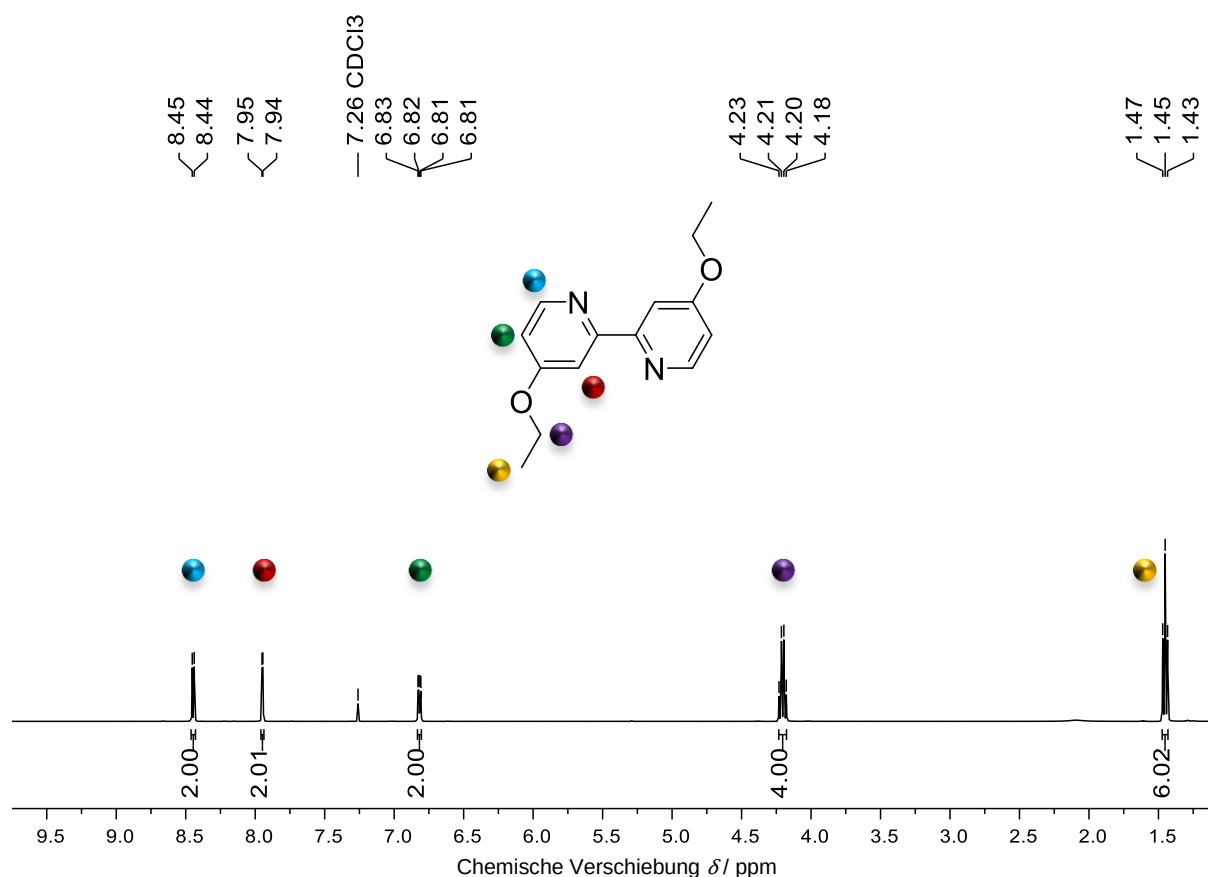


**Abbildung 3.9:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C) von 4,4'-Diethoxy-2,2'-bipyridin.

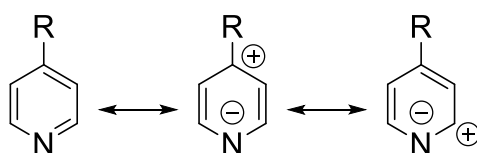
Neben der marginalen Änderung der chemischen Verschiebung durch die Reduktion der *N*-Oxide, bleibt die Signalabfolge unverändert. So findet sich das Dublett der blau markierten Protonen neben dem Stickstoffheteroatom bei der größten chemischen Verschiebung von 8.45 ppm. Das Dublett der Protonen (rot) neben dem zweiten aromatischen System befindet sich dagegen leicht hochfeldverschoben bei 7.95 ppm. Das Signal der Protonen in 5-Position (grün) tritt als dd bei einer chemischen Verschiebung von 6.82 ppm auf. Die Signale der Protonen der Ethoxyeinheiten sind als Quartett (violett) bei einer chemischen Verschiebung von 4.20 ppm und als Triplet (gelb) bei 1.45 ppm zu identifizieren.

### 3.1.7 Korrelation zwischen chemischer Verschiebung und Substituent

In den vorherigen Kapiteln wurde der Effekt der verschiedenen, im Ligandenrückgrat eingeführten Gruppen angedeutet. Diese elektronenziehenden und -schiebenden Gruppen haben einen Einfluss auf das  $\pi$ -System des Rings<sup>[105–107]</sup> und somit auch auf die elektronischen Eigenschaften bei einem späteren CT-Übergang.<sup>[19,44–46]</sup> Durch das

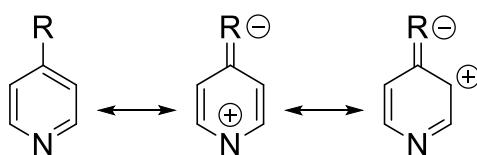
Ringstrommodell<sup>[83]</sup> lässt sich die chemische Verschiebung der Protonen mit der Stärke des  $\pi$ -Systems korrelieren. Neben dem Einfluss der Substituenten ist die chemische Verschiebung abhängig vom Heteroatom. Das Stickstoffatom ist stärker elektronegativer als Kohlenstoff und somit elektronenziehend. Der Stickstoff verursacht ähnlich wie ein elektronenziehender Substituent eine Tieffeldverschiebung der Protonensignale.<sup>[83]</sup>

Die Effekte der funktionellen Gruppen können sich überlagern und sind nicht für alle Positionen gleich. Das Pyridin dient im Folgenden als vereinfachte Darstellung des 2,2'-Bipyridins. Aufgrund des (-M)-Effekts des Stickstoffatoms (Schema 3.10) werden die Protonensignale in *ortho*-Position auf 8.59 ppm<sup>[83]</sup> und in *para*-Position auf 7.75 ppm<sup>[83]</sup> verschoben und sind im Vergleich zu Benzol (7.26 ppm<sup>[83]</sup>) entschirmt. Auch die Signale der *meta*-Protonen 7.38 ppm<sup>[83]</sup> werden aufgrund des induktiven Effektes zu tieferem Feld verschoben.

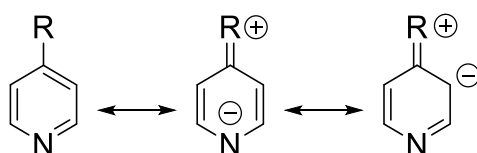


**Schema 3.10:** Mesomere Grenzformeln des (-M)-Effekts des Stickstoffatoms.

Schema 3.11 und Schema 3.12 zeigen einen stärkeren Einfluss auf den Stickstoff und die 3- und 5- Position, die 6-Position sollte am wenigsten durch die Substitution beeinflusst werden.



**Schema 3.11:** Mesomere Grenzformeln des (-M)-Effekts der Substituenten.



**Schema 3.12:** Mesomere Grenzformeln des (+M)-Effekts der Substituenten.

Bei der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie treten neben den Effekten der Molekülstruktur zusätzlich Lösungsmittelleffekte auf. So ändert sich die chemische Verschiebung eines

Moleküls, das in  $d_6$ -DMSO gemessen wurde, wenn es erneut in  $d$ -Chloroform untersucht wird. Hier werden Wechselwirkungen (polare, unpolare sowie protische, aprotische) zwischen Lösungsmittelmoleküle und zu untersuchendem Molekül detektiert. Da die *N*-Oxidderivate in Deuterochloroform meist schlecht löslich sind, wird in diesem Abschnitt nur der Vergleich zwischen den synthetisierten Liganden gezogen.

Die Abbildung 3.10 zeigt die elektronischen Einflüsse der Substituenten auf die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren. Die Nitrogruppe besitzt die stärkste elektronenziehende Wirkung mit einem Hammett-Parameter von 0.78. Dieser Effekt korreliert mit der Verschiebung der Protonensignale. Die des nitrosubstituierten 2,2'-Bipyridins sind im Vergleich zu den anderen Liganden am stärksten tieffeldverschoben. Das elektronenreichste  $\pi$ -System sollte der Ligand mit dem Ethoxysubstituenten (Hammett-Parameter -0.28) besitzen. Demnach wäre zu erwarten, dass dessen Protonensignale im Vergleich abgeschirmt sind, was auch ist zutreffend. Auch die Verschiebung der aromatischen Wasserstoffsignale der Liganden **L2** und **L3** stehen in Zusammenhang mit den Hammett-Parametern. Die Protonensignale in 6-Position werden von den Substituenten nicht so stark beeinflusst wie die Signale der Wasserstoffatome in 3- oder 5-Position. Im Gegensatz dazu wird die chemische Verschiebung der Wasserstoffatome in 6-Position viel stärker durch das Heteroatom des Rings dirigiert (Abbildung 3.10).

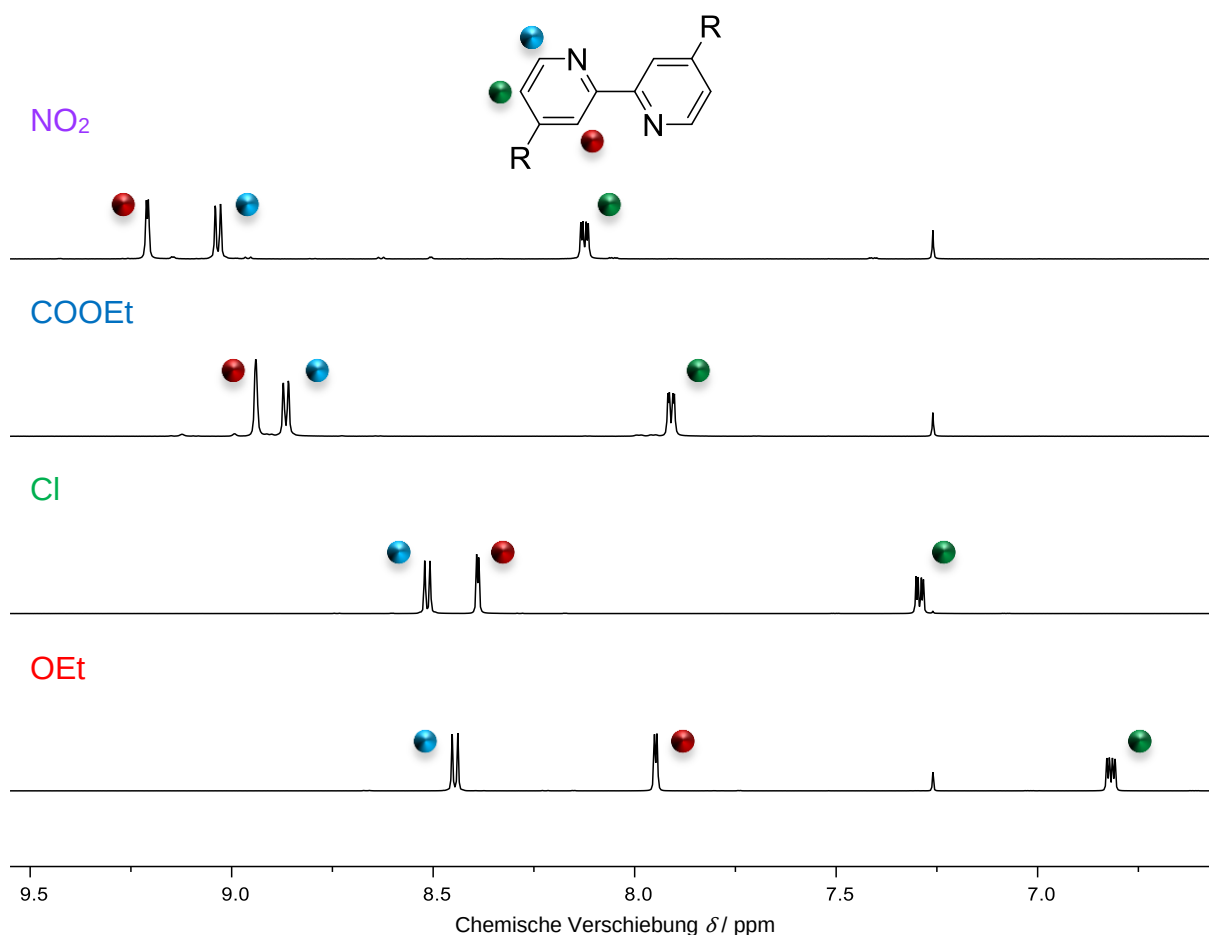


**Abbildung 3.10:** Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C) der Liganden **L1 - L3** und **L7**.

Das spiegelt sich auch in der Auftragung der Hammett-Parameter gegen die chemische Verschiebung wider (vgl. Abbildung 3.11). Die berechnete Steigung der Gerade für die Werte der 6-Position (blau) ist deutlich geringer als die Steigung für die 5- (grün) und 3-Positionen (rot), die ähnliche Werte ergeben. Es wurden als y-Achse die Hammett-Parameter der Substituenten aufgetragen. Der Parameter des Stickstoff-heteroatoms wurde zur Vereinfachung vernachlässigt. Außerdem hat der zweite Pyridinring einen Einfluss auf die chemische Verschiebung, welcher nicht berücksichtigt wurde. Diese Vereinfachungen wirken sich auf den Fehler der berechneten Werte aus. Diese sind bei den Signalen der 6-Position am größten.

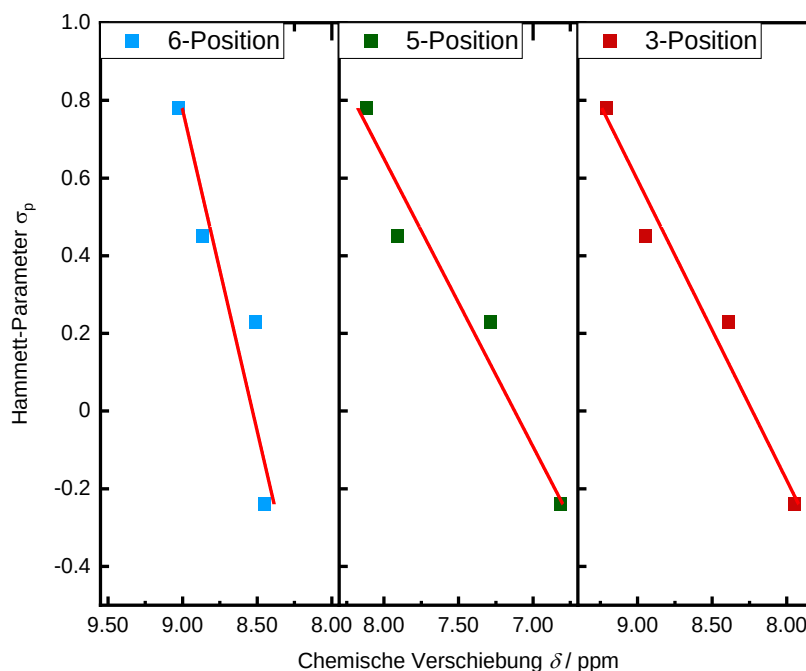


**Abbildung 3.11:** Korrelation der Hammett-Parameter  $\sigma_p$  mit den Protonensignalen der Liganden **L1-3** und **L7**.

Ursprünglich wurde die Hammett-Gleichung<sup>[108]</sup> entwickelt, um eine Beziehung zwischen Substituenten an benzoiden Aromaten und deren Reaktionsverhalten darzustellen.<sup>[109,110]</sup> Die Gleichung kann sowohl für die Reaktionsgeschwindigkeit als auch das thermodynamische Gleichgewicht aufgestellt werden. Diese Werte stehen in mathematischer Abhängigkeit zu den Hammett-Parametern. Für jede Position im aromatischen System werden andere Hammett-Parameter berechnet. Am Beispiel der Ionisation der Benzoesäure werden für die *meta*-Position andere Parameter erhalten als für Substituenten in *para*-Position.<sup>[109,110]</sup> Jaffé<sup>[111]</sup> zeigt mit seinem Übersichtsartikel das breite Anwendungsspektrum der Hammett-Gleichung.<sup>[109]</sup>

Die Hammett-Parameter  $\sigma_p$  wurden für die Ionisierung der Benzoesäure berechnet. Jedoch stellte Hammett selbst Abweichungen bei der Ionisierung von Phenol- wie auch Anilinderivaten fest. Vor allem die experimentellen Werte der Substituenten, die Elektronendichte aus dem Ring ziehen, korrelieren nicht mit den Parametern. Die einfachen Hammett-Parameter versagen, wenn elektronenziehende Substituenten wie Nitro- oder Cyanogruppen mit elektronenziehenden Reaktionszentren wie Hydroxy- oder Aminogruppen wechselwirken. Für diesen Fall wurden  $\sigma_p^-$ -Parameter und für den umgekehrten Fall  $\sigma_p^+$ -Parameter berechnet.<sup>[109]</sup>

Die Hammett-Gleichung kann für verschiedenste Reaktionen angepasst werden. Zudem kann die Hammett-Gleichung auf mehrere Arten berechnet werden. Da *Schorter*<sup>[109]</sup> die Anwendungsgebiete sehr ausführlich beschreibt wird im Weiteren auf eine genauere Ausführung dieser Methoden verzichtet. Denn es wurde schon gezeigt, dass die Hammett-Parameter auch mit der Komplexstabilität von Pyridinkomplexen korrelierte.<sup>[112,113,114]</sup>

Für die Betrachtung der Verschiebung der Protonensignale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum reichen die herkömmlichen  $\sigma_p$ -Parameter der Hammett-Gleichung aus. Für die spätere Betrachtung der Verschiebung der Stickstoffatome in der <sup>15</sup>N-NMR-Spektroskopie sollte eine Verwendung der  $\sigma_p^+$ -Parameter überdacht werden, da der Stickstoffdonor elektronenziehend wirkt. Vermutlich wird der elektronenliefernde Effekt der Substituenten dann durch den elektronenabziehenden Effekt des Stickstoffs verstärkt und somit ändern sich die Parameter. Zwei elektronenziehende Effekte konkurrieren dagegen. Darauf deuten die Arbeiten von *Fischer, Galloway* und *Vaughan*<sup>[113,114]</sup> hin. Zudem stimmen bei elektrochemischen Messungen die experimentellen Redoxpotentiale der Komplexe besser mit den  $\sigma_p^+$ -Parameter als mit den  $\sigma_p$ -Parametern überein.<sup>[115]</sup>

### 3.1.8 Rekapitulation

Ausgehend von dem weit verbreiteten, bidentaten Chelatliganden 2,2'-Bipyridin konnten drei Liganden funktionalisiert werden. Dazu wurde das aromatische System zuerst mit einer Oxidation der Heteroatome aktiviert. Das erhaltene 2,2'-Bipyridin-*N,N'*-dioxid wurde in großen Mengen und guten Ausbeuten in optimaler Reinheit hergestellt. Mit dem elektronenschiebenden Effekt der *N*-Oxide wurde eine elektrophile aromatische Substitution in Form einer Nitrierung ermöglicht.

Diese Nitrierung lieferte trotz der Aktivierung des Aromaten nur eine mittelmäßige Ausbeute von 54 %. Deshalb wurde versucht, die Reaktionsbedingungen zu optimieren. Jedoch wirkte sich weder die Verlängerung der Reaktionszeit noch der Einsatz von Oleum positiv auf die Ausbeute aus. Lediglich durch eine größere Menge an Schwefelsäure und Ansätze im zweistelligen Grammmaßstab zeigte sich eine konstante Verbesserung der Ausbeute um 5 – 10 %.

Die darauffolgende nucleophile aromatische Substitution entweder durch Chlorid oder Alkoholat verlief in guter Reinheit und guten Ausbeuten. Die Funktionalisierung zur Chlorgruppe konnte nach den Literaturvorschriften<sup>[73–75,103]</sup> durchgeführt werden. Bei der Herstellung des 4,4'-Diethoxy-2,2'-bipyridin-*N,N'*-dioxids wurde festgestellt, dass die Reaktion mit einem starken Nucleophil, wie beispielsweise Natriummethanolat, zur Zersetzung des Eduktes führt. Das mittels Natriumhydroxid und Ethanol *in situ* gebildete Nucleophil ist dagegen milder und erfolgreicher.

Die anschließende Reduktion der funktionalisierten *N,N'*-Dioxidverbindungen konnte problemlos nach den Literaturvorschriften<sup>[73,74,85,103]</sup> zu den gewünschten Liganden umgesetzt werden. Ein weiterer Ligand, das 4,4'-Diethoxycarbonyl-2,2'-bipyridin, konnte über eine *Fischer*-Veresterung<sup>[79]</sup> aus dem Dicarbonsäurederivat erhalten werden.

Abschließend wurden die <sup>1</sup>H-NMR-Signale gegen die Hammett-Parameter aufgetragen. Dadurch konnte eine lineare Abhängigkeit zwischen den berechneten Parametern und den experimentellen Daten gezeigt werden und so ein erster Hinweis auf die photochemische Modifikation festgestellt werden.

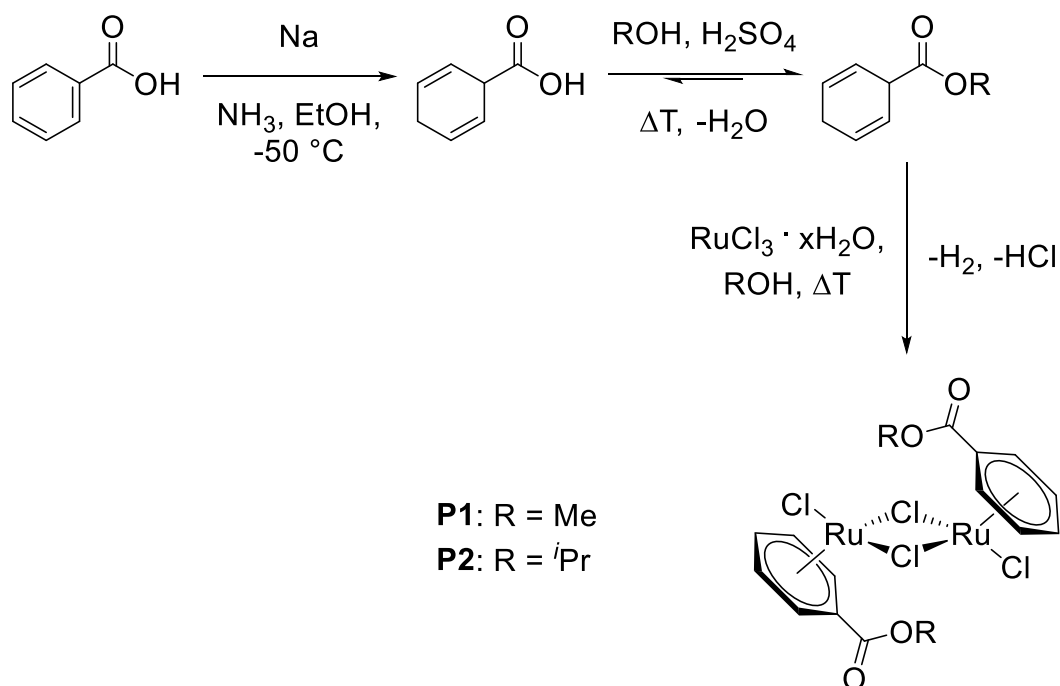
### **3.2 Photochemisch variierte Bis(2,2'-Bipyridin)ruthenium(II)-dichloridkomplexe**

Wie schon erwähnt, gelang es *Leist* im Rahmen seiner Diplomarbeit im Arbeitskreis *Thiel* Komplexe vom Typ (4,4'-*X,X'*-2,2'-Bipyridin)ruthenium(II)chlorid herzustellen.<sup>[81]</sup> Einige Synthesen gestalteten sich bei der Isolierung und Aufreinigung als schwierig. Andere Komplexe konnten rein und in guten Ausbeuten erhalten werden. Teilweise war eine Entfernung des eingesetzten 1,2-Dichlorbenzols aufgrund dessen Siedepunktes von 180 °C nicht möglich. Ein weiteres Problem stellte die aufwendige Aufreinigung dar. Aufgrund der hohen Reaktionstemperaturen wurden viele Neben- oder Zersetzungsprodukte detektiert. Deshalb sollte diese Synthese im ersten Schritt der Arbeit vereinfacht und optimiert werden. Dies sollte als erstes durch die Wahl eines anderen Lösungsmittels und eine Verringerung der Reaktionstemperatur realisiert werden. Aufgrund dessen wurde mit einer anderen Metallvorstufe gearbeitet. Das eingesetzte  $\eta^2, \eta^2$ -1,5-Cyclooctadienylruthenium(II)chloridpolymer konnte nur unter diesen rauen Reaktionsbedingungen zur Reaktion gebracht werden.

### 3.2.1 Darstellung der Metallvorstufen

Die Zahl der Rutheniumkomplexe, die einen Liganden abspalten können und im zweiten Schritt durch andere Liganden komplexiert werden, ist groß. Die Auswahl der Metallvorstufe wurde mit systematischen Überlegungen verknüpft. So sollte diese keine Chelatliganden wie z.B. den 1,5-Cyclooctadienylligand enthalten. Ferner sollte der abgespaltene Ligand leicht durch unpolare Lösungsmittel wie Diethylether oder Pentan entfernt werden können. Demzufolge wurde ein  $\eta^6$ -gebundenes Benzolderivat ausgewählt. Dabei geht der Ligand mit sechs  $\pi$ -Elektronen des Aromaten eine starke Bindung mit Ruthenium ein. Um eine ausreichende Reaktivität zu gewährleisten, wurde das Benzolderivat mit einem elektronenziehenden Carbonsäureester ausgestattet.

Ausgehend von der günstigen Benzoesäure wurde durch eine Reduktion nach *Birch*<sup>[116]</sup> die 1,4-Dihydrobenzoesäure hergestellt. Diese wurde in der späteren Reaktion als Reduktionsmittel eingesetzt (Schema 3.13). Durch eine *Fischer-Veresterung*<sup>[79]</sup> wurde das Alkyl-1,4-dihydrobenzoat gebildet. Bei der literaturbekannten Synthese der Metallvorstufe wurde Ruthenium(III)chlorid Hydrat eingesetzt. Das Ruthenium(III) wird durch das Dihydrobenzoat reduziert. Die Triebkraft der Reaktion lässt sich auf die Aromatisierung des Liganden zurückführen. Das Ruthenium liegt in der Oxidationsstufe +2 vor. Die Metallionen werden durch zwei  $\mu$ -Chloridoliganden verbrückt, wodurch eine 4-Elektronen-3-Zentren Bindung entsteht. Insgesamt bildet sich pro Monomer ein 18 VE Komplex, zu dem die drei Chloridoliganden je 2 VE beitragen, der Benzoatligand steuert insgesamt 6 VE bei und das  $d^6$ -Ruthenium besitzt 6 VE.



**Schema 3.13:** Syntheseübersicht der verwendeten Rutheniumvorstufen.

Die literaturbekannten Synthesen<sup>[117–120]</sup> liefern gute Ausbeuten. Der erste Schritt liefert eine Ausbeute von 74 % und der zweite Schritt verläuft quantitativ. Bei der Reduktion der Benzoesäure wird ein Teil davon weiter zu Cyclohexensäure und in sehr geringen Anteilen sogar zur Cyclohexansäure reduziert. Dabei ist zu beachten, wie schnell das Natrium zugegeben und wie gut das Reaktionsgemisch durchmischt wird. Die Bildung der Nebenprodukte könnte durch eine niedrige Elektronenkonzentration verhindert werden, die mit Hilfe der Blaufärbung des Ammoniaks zu erkennen ist.

Allerdings stören diese Nebenprodukte die Komplexsynthese nicht, weshalb sie nicht abgetrennt wurden. Außerdem verläuft der letzte Schritt mit einem Überschuss an Ligandvorstufe. Der Überschuss scheint essenziell für die guten Ausbeuten von 90 % an **P1** und 87 % an **P2** zu sein. Durch eine Reduzierung der Menge an Ligand wurden deutlich schlechtere Ausbeuten erzielt.

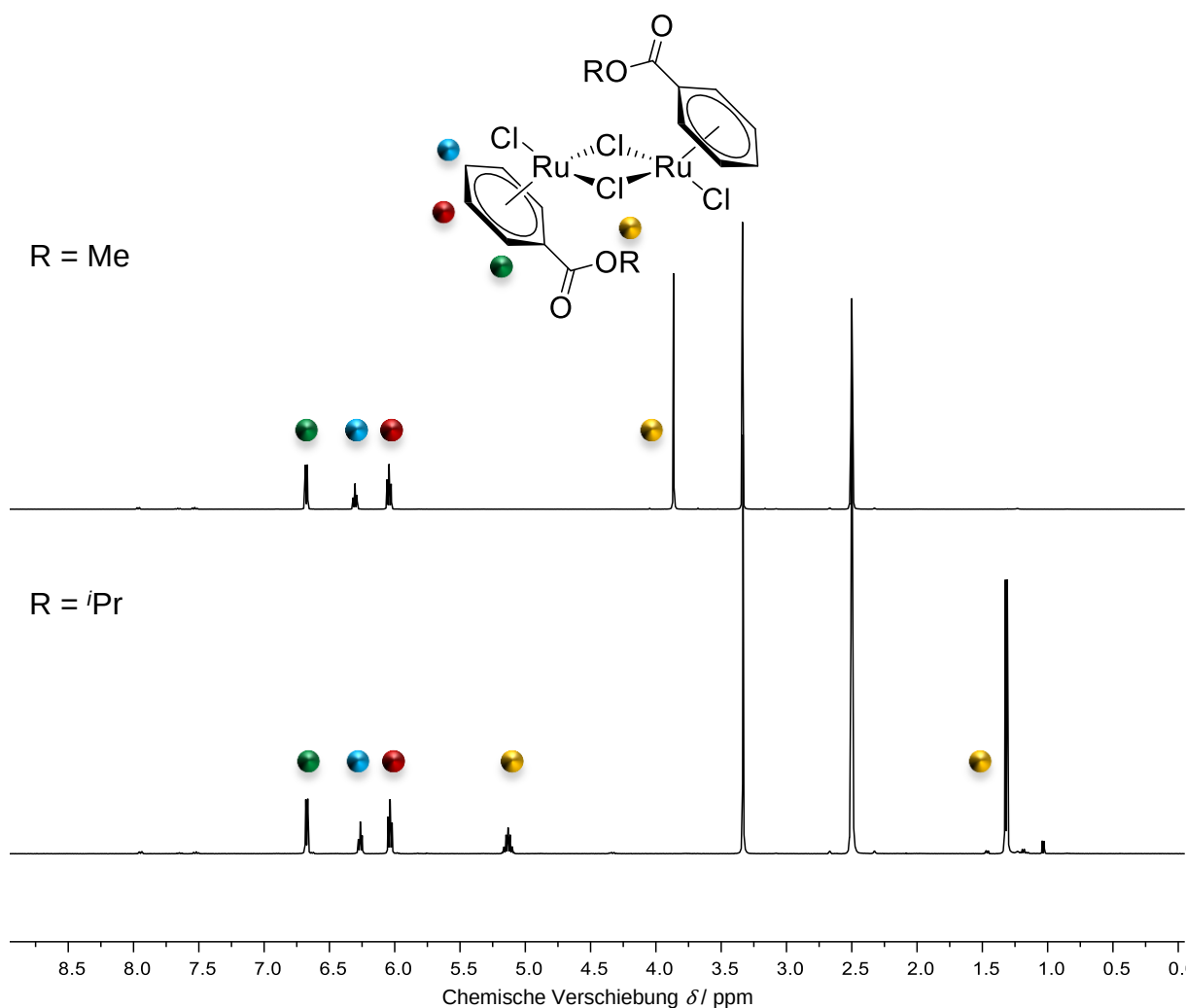
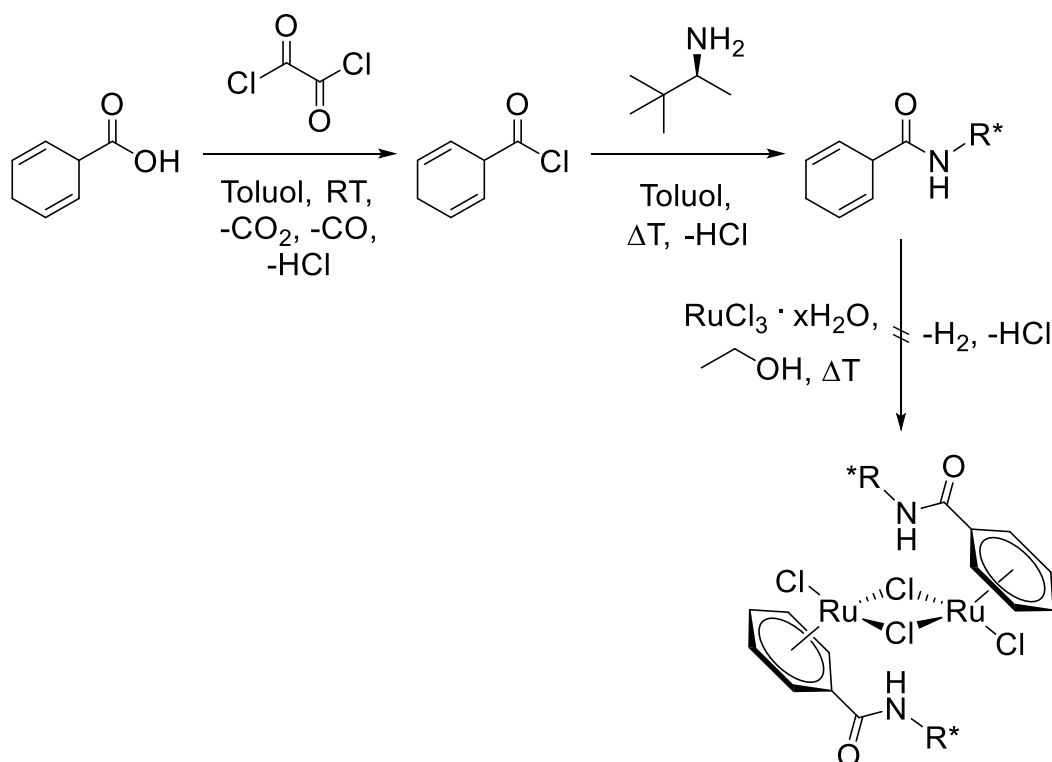


**Abbildung 3.12:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (400.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 20 °C) der Metallvorstufen.

Die Komplexe **P1** und **P2** wurden elementaranalysenrein erhalten und auch die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (Abbildung 3.12) deuten keine Verunreinigung an. Es ist bei beiden Spektren zu erkennen, dass der Komplex in DMSO instabil ist. Im Bereich von 8.00 - 7.25 ppm sind die Signale zu erahnen, die dem freien Liganden entsprechen und die das gleiche Aufspaltungsmuster ergeben wie der komplexierte, tieffeldverschobene Ligand. Vor allem bei dem Spektrum von **P2** ist bei einer chemischen Verschiebung von 1.00 ppm der freie Ligand zu erkennen. Nach längerer Zeit in  $\text{d}_6$ -DMSO werden diese Signale immer intensiver. Die aromatischen Signale der koordinierten Aromaten sind bei einer chemischen Verschiebung von 6.75 – 6.00 ppm als Dublett, Triplet und Triplet zu finden. Die Signale der Methylgruppe treten als Singulett bei 3.87 ppm auf. Die Signale der Alkylwasserstoffatome von **P2** wurden als Heptett bei einer chemischen Verschiebung 5.13 ppm und als Dublett bei 1.32 ppm identifiziert.

Diese Metallvorstufen konnten auch in anderen Arbeiten der Forschungsgruppe *Thiel* Anwendung finden, so zum Beispiel in den Arbeiten von *Nährig*<sup>[121]</sup>. Dort wurden chirale Cyclopentadienylliganden am Ruthenium koordiniert. Bisher ist es allerdings nicht gelungen die Enantiomere zu trennen. Mit einem zweiten chiralen Zentrum im Komplex könnte dies gelingen. Deshalb war angedacht, ein Amid mit chiralem Zentrum, statt des Esters, in der Metallvorstufe zu verankern (Schema 3.14). Dies ist trotz mehreren Versuchen nicht gelungen.



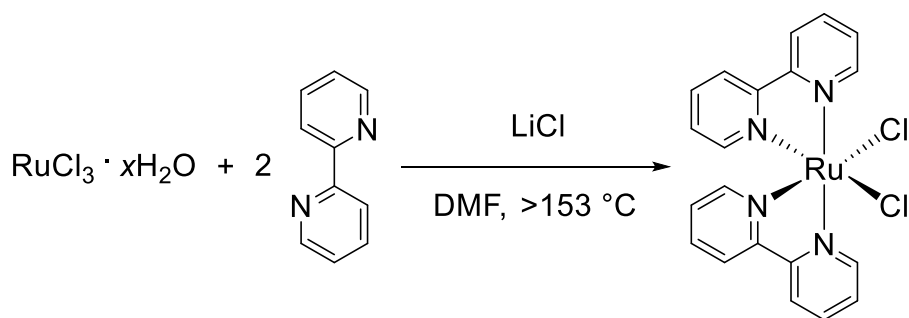
**Schema 3.14:** Syntheseübersicht der geplanten, chiralen Rutheniumvorstufe.

Die Synthese des Amids über das Säurechlorid verlief ohne Probleme und in guten Ausbeuten. Die Route scheiterte bei dem letzten Schritt der Komplexierung, jedoch konnte abschließend nicht erläutert werden aus welchem Grund. Eine Theorie ist, dass sich der Ligand unter den gewählten Reaktionsbedingungen zersetzt. Eine andere Möglichkeit ist, dass der Stickstoff des Amids in Konkurrenz mit den Chloriden treten könnte, wodurch zahlreiche Nebenreaktionen möglich sind. Trotzdem erscheint die erste Überlegung naheliegender, weil das Metallzentrum doppelt positiv vorliegt und die anionischen Liganden zum Ladungsausgleich benötigt. Denkbare Zersetzungsprodukte wären eine Reduktion zum Amin oder eine saure Hydrolyse der Amidbindung.

Außerdem wurde versucht den Ester mit einem chiralen Alkohol zu synthetisieren. Menthol wurde für diesen Ansatz gewählt. Unter den sauren Bedingungen der Veresterung racemisiert das Menthol und es wurde ein Enantiomerengemisch hergestellt. Jedoch konnte verdeutlicht werden, welche Möglichkeiten diese Vorstufe eröffnet.

### 3.2.2 Darstellung von Bis(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)dichlorid K4

Anlässlich der weiten Verbreitung von Bis(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)komplexen sind viele Synthesen bekannt, auch die direkte Synthese aus hydratisiertem Rutheniumtrichlorid. Hierzu muss das Ruthenium(III) zu Ruthenium(II) reduziert werden. Dies kann mit verschiedenen Reduktionsmitteln, wie Ascorbinsäure, Glucose, Ethanol oder DMF durchgeführt werden.<sup>[122,123,124,125]</sup> An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass Ethanol als Reduktionsmittel nicht funktioniert hat. Eine Kombination aus Ascorbinsäure, Glucose und Ethylenglycol hingegen schon. Allerdings war eine Isolierung des Produktes schwierig. Deswegen wurde die Synthese nach *Whitten*<sup>[122]</sup> und *Meyer*<sup>[123]</sup>, wie in Schema 3.15 dargestellt, durchgeführt. Das Lösungsmittel zersetzt sich ab der Siedetemperatur von 153 °C in Kohlenstoffmonoxid und Dimethylamin.<sup>[126]</sup> Damit wird das Ruthenium(III) reduziert und Dimethylamin bindet das freie Chloridion.

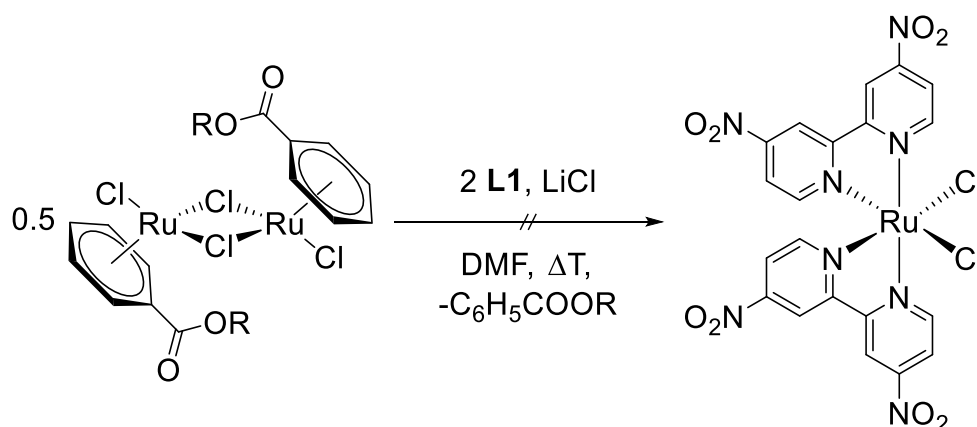


**Schema 3.15:** Synthese von Bis(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)dichlorid.

Das Produkt wurde nach der Reaktionszeit von 8 h durch die Zugabe von Aceton und wenig Diethylether in einer Ausbeute von 84 % isoliert. Der Komplex konnte elementaranalysenrein und in größeren Mengen (Maßstab: 1 - 2 g) dargestellt werden. Davon ausgehend wurden die photochemisch, labilen pyridinsubstituierten Rutheniumkomplexe synthetisiert (Kapitel 3.4).

### 3.2.3 Darstellung von Bis(4,4'-dinitro-2,2'-bipyridin)ruthenium(II)dichlorid **K1**

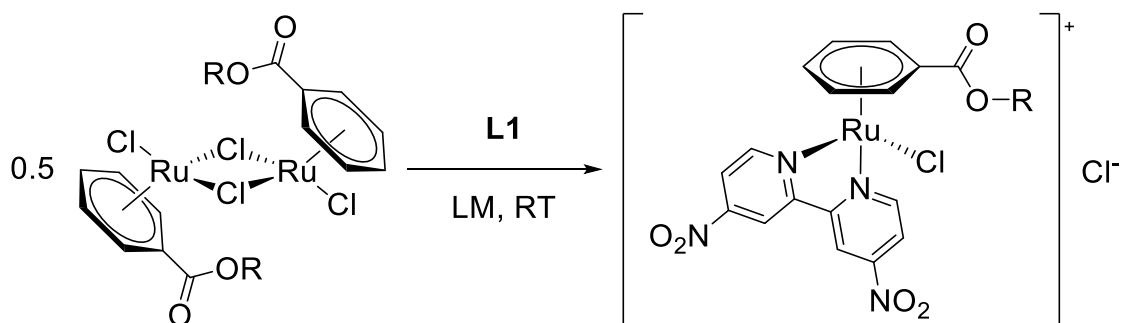
Die Metallvorstufen **P1** und **P2** wurden nachfolgend in den Komplexsynthesen eingesetzt. Dabei sollte vorab klargestellt werden, dass die genannten Präkursoren nicht die gewünschte Optimierung der Komplexsynthese erzielten. Grundsätzlich lässt sich der Komplex Bis(4,4'-dinitro-2,2'-bipyridin)ruthenium(II)dichlorid **K1** als „sehr schwierig herzustellen“ beschreiben. Es ist noch nicht gelungen große Mengen zu synthetisieren. Ferner wurde bei den Synthesen des Komplexes eine zufriedenstellende Reinheit erzielt.



**Schema 3.16:** Fehlgeschlagene Synthese von **K1** mit den Vorstufen **P1** und **P2**.

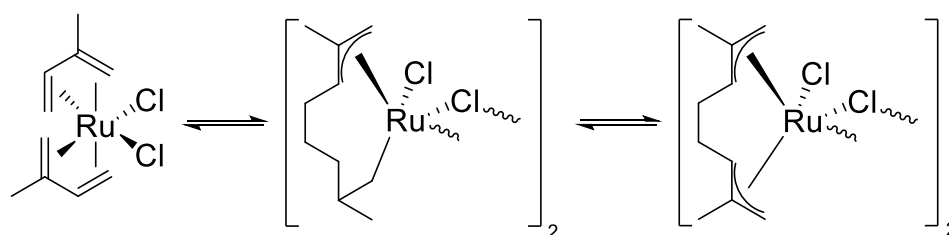
Der Komplex **K1** ist aus zwei Veröffentlichungen literaturbekannt.<sup>[127]</sup> Eine genauere Synthese wird hier nicht beschrieben, sondern auf die Arbeiten von *Burstall* und *Nyholm*<sup>[128]</sup> sowie *Palmer* und *Piper*<sup>[129]</sup> verwiesen. Beide Manuskripte stellen lediglich Synthesen nicht funktionalisierter Bis(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)komplexe vor. Eine weitere Recherche mit Hilfe der Datenbank Scifinder® zeigte, dass neben den genannten Literaturstellen keine weitere Referenz vorliegt. Außerdem sind der Scifinder® Datenbank sieben Rutheniumkomplexe, die einen 4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridinliganden tragen, bekannt.<sup>[130]</sup> Aufgrund der stark elektronenziehenden Nitrogruppen ist der Aromat elektronenarm. Zudem deutet die knappe Verwendung des Liganden auf schlechte Donoreigenschaften und eine schwierige Synthese hin.

Dementsprechend wurde vieles ausprobiert, um **L1** am Ruthenium zu komplexieren. Ein Ansatz war eine Kombination aus *N,N*-Dimethylformamid (DMF), Dichlormethan (DCM), Acetonitril, 1,2-Dichlorbenzol (DCB), Nitromethan oder Chloroform als Lösungsmittel und den Vorstufen **P1** bzw. **P2**. Im Zuge dessen entstehen ionische Komplexe als Zwischenstufe, vor allem bei Raumtemperatur.



**Schema 3.17:** Synthese der (Aren)(bipyridin)ruthenium(II)komplexe.

Die gebildeten (Aren)(bipyridin)ruthenium(II)chloridkomplexe konnten isoliert werden und wurden von *Simon*<sup>[118]</sup> im Rahmen seiner Bachelorarbeit weiter untersucht. Daneben wurde versucht, die Reaktion mit anderen Vorstufen durchzuführen, wie z.B.  $\eta^3, \eta^3$ -2,7-Dimethylocta-2,6-dienruthenium(II)dichloriddimer **P3** oder  $\eta^2, \eta^2$ -1,5-Cyclooctadienylruthenium(II)dichloridpolymer **P4**. Eine Reproduktion der Synthese nach *Leist*<sup>[81]</sup> mit **P4** gelang weder in DCB noch in DMF, weshalb eine Untersuchung dieser Vorstufe nicht weiter verfolgt wurde. Die besten Ergebnisse wurden mit **P3** erzielt (Schema 3.17). Dieser Komplex wurde von *Groß* nach einer Literaturvorschrift<sup>[131]</sup> im Arbeitskreis *Thiel* synthetisiert und zur Verfügung gestellt. Die Vorstufe wird ausgehend von Rutheniumtrichlorid und Isopren in Anwesenheit von einem Reduktionsmittel hergestellt. Zwei 1,4-Butadienderivate werden zuerst koordiniert und im zweiten Schritt wird aufgrund einer oxidativen Kupplung (oxidative Addition unter C-C-Bindungsknüpfung) ein  $\eta^1$ - $\eta^3$ -Allylkomplex gebildet (vgl. Schema 3.18). Nach Umlagerung liegt die dargestellte Verbindung mit dem  $\eta^3$ - $\eta^3$ -koordinierten Allylligand vor.<sup>[132]</sup>



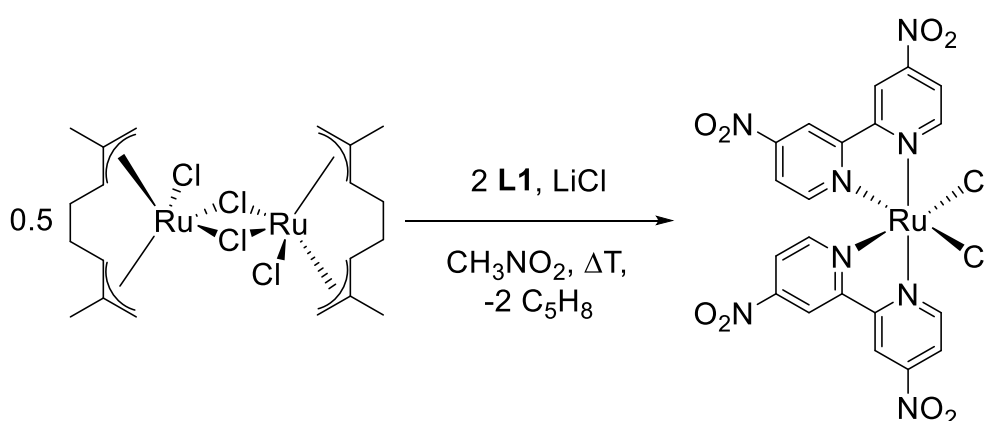
**Schema 3.18:** Vereinfachter Syntheseplan von **P3**.

In dieser Synthese wurde Nitromethan als Lösungsmittel verwendet. Mit DMF als Lösungsmittel wurde eine geringere Ausbeute und Reinheit erreicht. Hier könnte die Konkurrenz zwischen DMF und einem zweiten Bipyridinyliganden die Reaktion

beeinflussen. Aufgrund des nicht koordinierenden Lösungsmittels ist diese Konkurrenz bei Nitromethan ausgeschlossen.

Das Edukt **P3** ist ein dimerer Rutheniumkomplex mit zwei Chloridbrücken, die aufgrund ihrer 2-Elektronen-3-Zentren-Bindung leicht gebrochen werden. Darüber hinaus kann der  $\eta^3\text{-}\eta^3$ -Allylligand mittels reduktiver Spaltung ein Isoprenmolekül abspalten,<sup>[132]</sup> wodurch ein Chelatligand leicht koordiniert werden kann. Als nächstes wird die Bindung zwischen Ruthenium und verbleibendem  $\eta^2\text{-}\eta^2$ -gebundenem Isopren gespalten und ein weiterer Bipyridinligand wird koordiniert. Ferner wurde Lithiumchlorid eingesetzt, um die Abspaltung der Chloride zu hemmen.<sup>[133]</sup>

Dennoch wurde bei der Aufarbeitung infolge der Zugabe von Wasser eine tiefrote Lösung abgetrennt, was auf den homoleptischen Komplex hinweist. Daneben scheiterte eine Vergrößerung des Ansatzes, da unabhängig von den eingesetzten Edukten nach Aufreinigung ausschließlich 100  $\mu\text{mol}$  Produkt erhalten wurde. Aus diesen Gründen wurde ein anschließender Ligandenaustausch mit diesem Komplex nicht weiterverfolgt.



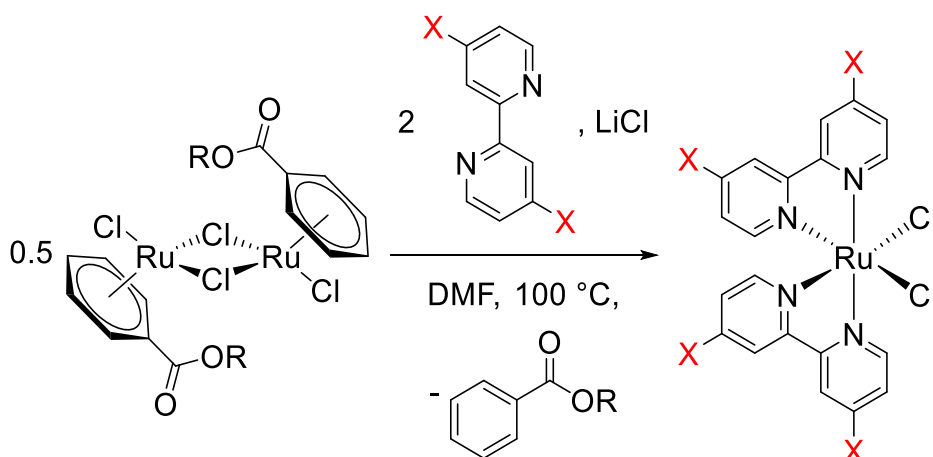
**Schema 3.19:** Synthese von Bis(4,4'-dinitro-2,2'-bipyridin)ruthenium(II)dichlorid mit **P3**.

### 3.2.4 Darstellung der funktionalisierten Bis(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)dichloridkomplexe nach allgemeiner Methode

Bei der literaturbekannten Synthese von Bis(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)dichlorid wird DMF als Reduktionsmittel eingesetzt (siehe Kapitel 3.2.2).<sup>[122,123]</sup> Daher war es naheliegend diese Methode auf die funktionalisierten Liganden anzuwenden. Schnell wurde jedoch klar, dass dieses Konzept nicht zielführend ist. Das Lösungsmittel wird

bei drastischen Bedingungen (Reaktionstemperaturen von 153 °C und höher) zur Zersetzung gebracht, womit das DMF reduzierend wirkt. Im Gegensatz zu dem unsubstituierten 2,2'-Bipyridin sind einige funktionelle Reste, wie beispielsweise Chlor- oder Nitrogruppen, nicht inert unter diesen Bedingungen. So wird beispielsweise die Chlorfunktion des 4,4'-Dichlorid-2,2'-bipyridins mit DMF bei Rückfluss durch *N,N*-Dimethylaminogruppen substituiert.<sup>[77,134]</sup> Ebenso wurde bei der Koordination des nitrofunktionalisierten 2,2'-Bipyridins die Entstehung eines orangefarbenen Gases beobachtet. Eine plausible Erklärung dafür ist die Substitution der funktionellen Gruppe, womit gleichzeitig nitrose Gase entstehen.

Dementsprechend musste eine Synthese mit mildereren Bedingungen gefunden werden. Die Arbeitsgruppe *Rau* verwendet als Vorstufe  $\eta^2, \eta^2$ -1,5-Cyclooctadienyl-ruthenium(II)dichloridpolymer mit dem Lösungsmittel DMF in einem Mikrowellenreaktor.<sup>[135,136]</sup> In den Veröffentlichungen werden lediglich die Leistung der einwirkenden Mikrowellen mitgeteilt. Zusammen mit den bisher gesammelten eigenen Erfahrungen wurde eine Reaktionstemperatur von 100 °C gewählt. Erste Ergebnisse zeigten zudem, dass eine Abhängigkeit zwischen funktioneller Gruppe und Reaktionszeit vorliegt. Es musste eine Untersuchung stattfinden, wie die größte Ausbeute erreicht werden kann. Dies geschah mittels kleiner Ansätze von ungefähr 75  $\mu\text{mol}$  **P1** resp. **P2**. Beide Vorstufen lieferten ähnliche Resultate, da sie sich allein durch die Seitenkette des Esters unterschieden. Aus diesen Experimenten ergab sich die Reaktionszeit für die Reaktionen mit größeren Ansätzen. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 3.1 gezeigt.

**Tabelle 3.1:** Synthese der bipyridinfunktionalisierten Chloridoruthenium(II)komplexe.

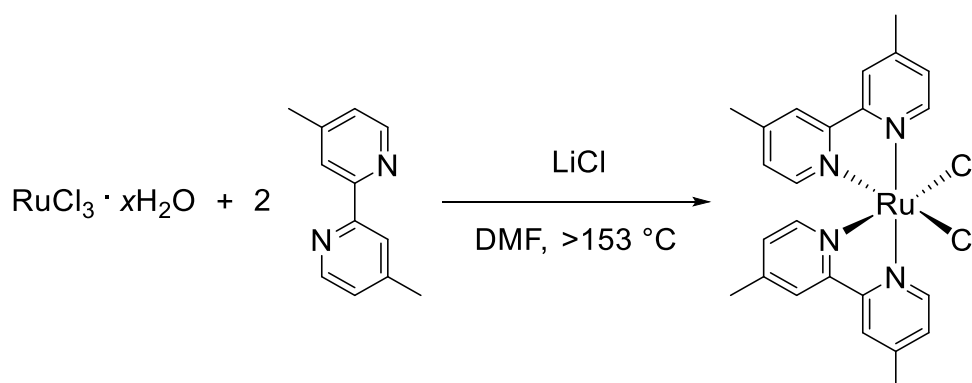
| Ligand    | Vorstufe  | X               | Zeit / h | Ausbeute / % |
|-----------|-----------|-----------------|----------|--------------|
| <b>L2</b> | <b>P2</b> | COOEt           | 0.5      | 85           |
| <b>L3</b> | <b>P1</b> | Cl              | 2        | 90           |
| <b>L6</b> | <b>P2</b> | <sup>t</sup> Bu | 0.5      | 87           |
| <b>L7</b> | <b>P2</b> | OEt             | 2        | 85           |

Alle vier gewünschten Komplexe sind unlöslich in Wasser. Der homoleptische Komplex, der als Nebenprodukt entsteht, ist aufgrund drei neutraler 2,2'-Bipyridinliganden zweifach positiv geladen. Als Gegenionen verbleiben Chloridanionen, womit dank guter Wasserlöslichkeit eine einfache Abtrennung der Nebenprodukte möglich wurde. Das dissoziierte Alkylbenzoat wurde durch unpolare organische Lösungsmittel wie Diethylether oder Pentan abgetrennt. Die optimierte Synthese ist wegen hoher Ausbeuten, problemloser Durchführung und simpler Aufreinigung sehr zufriedenstellend. Die Charakterisierung der Komplexe wird in Kapitel 3.2.6 dargestellt. Die Komplexe Bis(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)dichlorid **K4** und Bis(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridin)ruthenium(II)dichlorid **K5** sollten auch nach dieser allgemeinen Vorschrift hergestellt werden. Allerdings konnten aus ungeklärtem Grund keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt werden, sodass alternative Synthesewege studiert werden mussten.

### 3.2.5 Darstellung von Bis(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridin)ruthenium(II)dichlorid K5

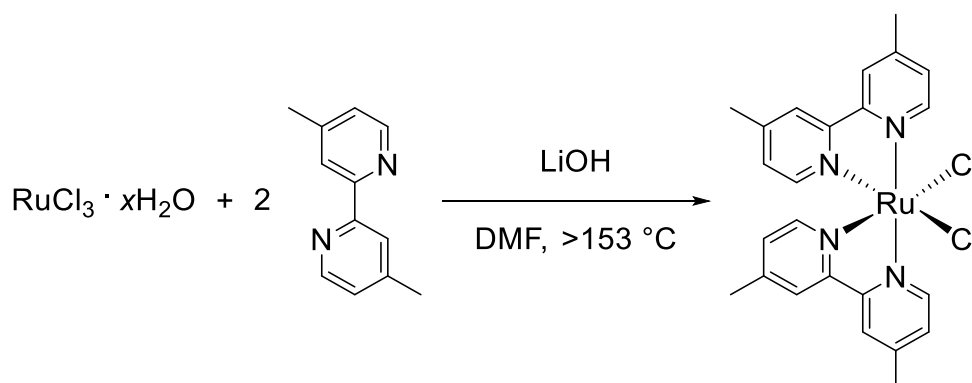
Nach der problematischen Darstellung von **K1** offenbarte sich die Synthese des Komplexes mit Dimethylfunktion am 2,2'-Bipyridin als ebenfalls problematisch. Zuerst war angedacht, die Synthese aus Kapitel 3.2.4 mit den Vorstufen **P1** oder **P2** anzuwenden. Obwohl Reaktionszeiten von 15 min, 30 min, 1 h und 2 h getestet wurden, konnte kein gewünschtes Ergebnis erzielt werden. Dennoch wurde die in der Literatur beschriebene Farbänderung der Reaktionslösung und die charakteristische tief violette Färbung beobachtet, weswegen die Versuchsreihe erneut wiederholt wurde. Dabei wurde das Gemisch nach der Reaktionszeit nicht mit Wasser versetzt, sondern direkt säulenchromatographisch aufgearbeitet. Auf diese Weise konnte nach jeder der o. g. Reaktionszeiten das Produkt in einer sehr geringen Ausbeute isoliert werden. Diese Tatsache erklärt die Beobachtung der Färbung der Lösung, denn die gelösten Komplexe sind sehr farbintensiv, sodass selbst durch geringe Mengen andere CT-Effekte überlagert werden können. Eine Reaktionsverfolgung per Dünnschichtchromatographie zeigte eine direkte Umsetzung zum vermeintlichen Produkt, jedoch auch mehrere Fraktionen, die sich nicht eindeutig auftrennen ließen. Vermutlich gelingt eine gerichtete Synthese, wie mit den Liganden **L2**, **L3**, **L6** und **L7** nicht, sondern es laufen aus ungeklärten Gründen eine Vielzahl an Nebenreaktionen ab.

Eine weitere Vorgehensweise war die Synthese über die direkte Route mit Rutheniumtrichlorid, die literaturbekannt<sup>[137,138]</sup> ist. Allerdings ist die von *McFarland* und *Schepp*<sup>[137]</sup> beschriebene Ausbeute von 12 % nicht sehr hoch. Diesbezüglich wurden bei der Komplexsynthese das zuvor verwendete Rutheniumsalz, **L5** und Lithiumchlorid benutzt. Nach folgender Reaktionsgleichung (Schema 3.20) konnte das gewünschte Produkt jedoch nicht isoliert werden.



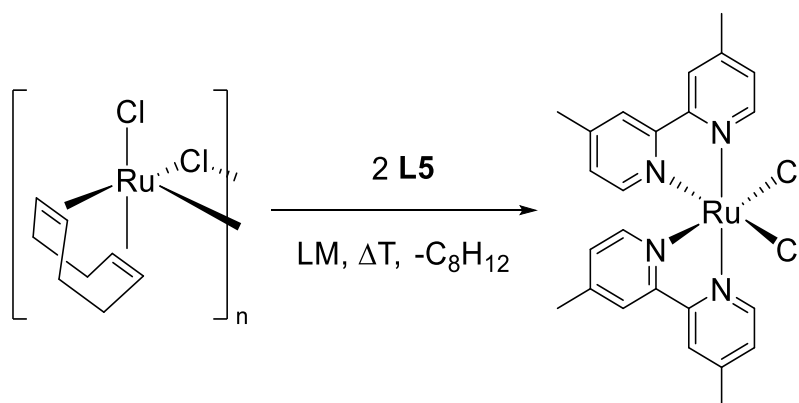
**Schema 3.20:** Synthese von **K5** mit Ruthenium(III)trichlorid x-Hydrat, Lithiumchlorid und DMF.

Bei der Reduktion des Metalls werden Chloride freigesetzt, die aufgrund der Anwesenheit von Wasser Salzsäure bilden können. Durch Zersetzung des DMF entsteht *N,N*-Dimethylamin, das die Salzsäure deaktivieren soll. Bei Temperaturen von 153 °C ist es allerdings möglich, dass das *N,N*-Dimethylamin wegen des niedrigen Siedepunkts aus der Reaktionslösung entfernt wird, bevor es ein Chlorid deaktivieren kann. Der zweite Deaktivierungsweg führt über die Protonierung des funktionalisierten 2,2'-Bipyridinliganden. Wegen der elektronenschiebenden Methylfunktion sollte dieser Ligand eine größere Basenstärke als das nicht funktionalisierte 2,2'-Bipyridin aufweisen. Demnach steht ein protonierter Ligand für eine Komplexbildung mit dem Ruthenium nicht mehr zur Verfügung, weshalb in einer Testreaktion die Base Lithiumhydroxid statt Lithiumchlorid eingesetzt wurde. Darauf aufbauend konnte die Synthese optimiert und ein größerer Ansatz nach Schema 3.21 durchgeführt werden.



**Schema 3.21:** Darstellung von **K5** mit hydratisiertem Rutheniumtrichlorid, Lithiumhydroxid und DMF.

Das Produkt konnte nach simpler Aufreinigung in einer Ausbeute von 67 % erhalten werden. Diese Reaktion wurde nicht reproduziert, da bezüglich der Ligandaustauschreaktionen eine ausreichende Menge an Produkt erhalten wurde. Außerdem ist es gelungen, die Aufarbeitung des Produktes im Vergleich zu der Vorschrift von Leist<sup>[81,139]</sup> zu vereinfachen.



**Schema 3.22:** Herstellung von Bis(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridin)ruthenium(II)dichlorid.

*Leist* beschreibt in seiner Arbeit nach säulenchromatographischer Aufarbeitung einen Austausch von Chlorid- zu Methoxyanionen. Diese Aufarbeitung konnte mittels Zugabe von Wasser statt Diethylether nach dem Beenden der Reaktion umgangen werden. Der Komplex konnte per Filtration isoliert werden, da die organischen Nebenprodukte (DCB-Lösung) und der homoleptische Komplex mit dem Filtrat abgetrennt wurden. Abschließend funktionierte es nicht, die Reaktion mit DMF durchzuführen. Hierfür wurde der Reaktion einerseits klassisch durch Erhitzen eines Heizmediums und andererseits mit einem Mikrowellenreaktor Wärme zugeführt, letztere Methode erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von *Rau*<sup>[135,136]</sup>. Vermutlich scheitert die Umsetzung an der Aufarbeitung, da hier nach Vorschrift vorgegangen wurde. Diese sieht vor, dass nach der Reaktion Diethylether, statt Wasser zugegeben wird. Eine Aufarbeitung mit der Zugabe von Wasser könnte das Problem der Abtrennung der Nebenprodukte lösen. Dies sollte künftig überprüft werden.

### 3.2.6 Einfluss der Substituenten

In diesem Abschnitt wird die Charakterisierung der Komplexe dargestellt, sodass die Effekte der Komplexmodifikation nachgewiesen werden. Diesbezüglich wurden die Ergebnisse der  $^1\text{H}$ -NMR- und UV/Vis-Spektroskopie in Verbindung mit den Hammett-Parametern gesetzt. Der Substituenteneinfluss lässt sich auch schon makroskopisch bei den gelösten Komplexen aufgrund ihrer CT-Übergänge beobachten, dabei unterscheiden sich die Farben der Komplexlösungen (Abbildung 3.13).

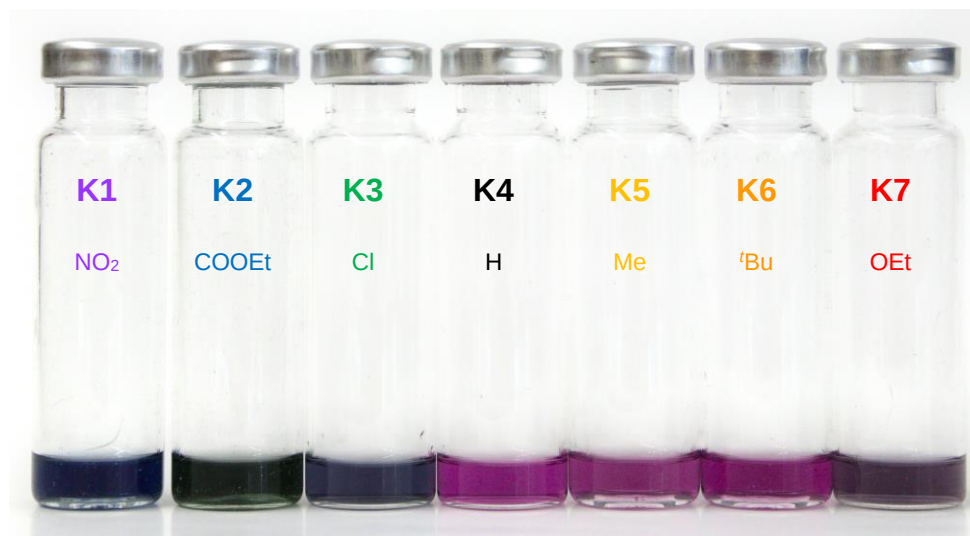


**Abbildung 3.13:** Aufnahme der Komplexe **K1** - **K7** in DCM-Lösung.

Die sichtbaren, elektronischen Effekte zeigen zudem Einfluss auf die UV/Vis-Spektren. Wie in Kapitel 1.2 beschrieben, beeinflussen die Substituenten die CT-Zustände, da durch Elektronenzug das  $\pi^*$ -Orbital des Liganden abgesenkt wird. Also sollten der  $^3\text{MLCT}$ -Zustand eine Rotverschiebung (bathochrome Verschiebung) und der  $^3\text{MC}$ -Zustand eine Blauverschiebung (hypsochrome Verschiebung) erfahren. Dem gegenüber steht der Elektronenschub, der das Gegenteil bewirken soll.<sup>[4,5,46,125,140]</sup> Dies leitet sich außerdem über den Zusammenhang zwischen Wellenlänge und Energie ab (Gleichung 3.1).<sup>[4,5,7]</sup> Die Wellenlänge ist reziprok proportional zur Energie, d.h. längerwellige Strahlung (bathochrom) ist energieärmer und Strahlung mit kurzer Wellenlänge (hypsochrom) ist energiereicher.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.1)$$

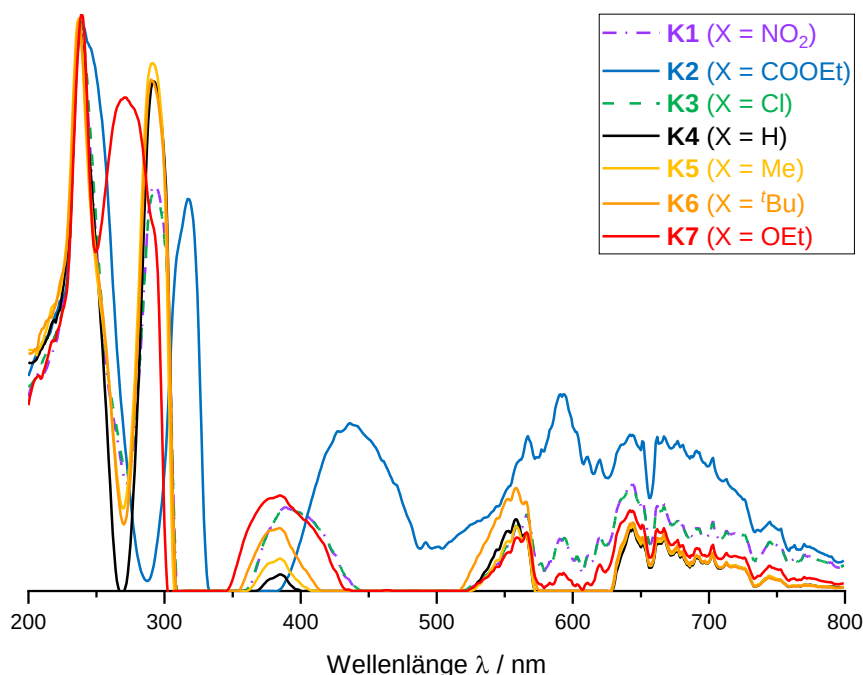


**Abbildung 3.14:** Vergleich der normierten UV/Vis-Absorptionsspektren (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C) der Komplexlösungen von **K1 – K7**.

Bei erster Betrachtung der UV/Vis-Spektren fällt die hohe Absorption des Komplexes **K2** ab einer Wellenlänge von 400 nm auf. Womöglich ist dies auf solvatochrome Effekte zurückzuführen. Allgemein variieren die Banden um 240 nm nicht stark. Ausschließlich bei **K2** ist die Bande verbreitert. Starke Verschiebungen ergeben sich für die Banden der Komplexe **K2** und **K7** im Bereich 250 - 350 nm. Diese Bande wurde von *Schmehl et al.*<sup>[141]</sup> und *Wu et al.*<sup>[142]</sup> einem  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang (LC) zugeordnet. Analog dazu treten die LC-Übergänge des Tri(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)komplexes im selben Bereich auf.<sup>[143]</sup> Bei organischen Molekülen mit konjugiertem  $\pi$ -System sollten elektronenschiebenden Resten eine bathochrome Verschiebung hervorrufen, eine alleinige Betrachtung elektronenziehender Gruppen wird nicht beschrieben.<sup>[4,144,145]</sup> Allerdings zeigt der Vergleich der Spektren genau das Gegenteil, zumal die Variation der Lage intensiver erwartet wurde. Diese Beobachtungen sollten mit Hilfe einer genaueren Untersuchung der UV/Vis-Spektren der Liganden aufzuklären sein. Indes ist die Modifikation der MLCT-Zustände, denen die Banden zwischen einer Wellenlänge von 350 nm bis 450 nm (MLCT a)) und bei 550 nm (MLCT b)) entsprechen,<sup>[141,142,146,147]</sup> stärker zu beobachten. Für die OEt, Cl, NO<sub>2</sub> und COOEt funktionalisierten Komplexe können weitere Banden bei einer Wellenlänge von 600 nm

identifiziert werden. Bei den Verbindungen mit H, Me, <sup>t</sup>Bu als Substituent bleibt dieser Übergang aus. Zum einen kann dieser Übergang verboten sein und zum anderen könnte die Intensität zu schwach gewesen sein.

Im Nachfolgenden werden die MLCT-Transition gegen die Hammett-Parameter aufgetragen. Hier zeigen die Hammett-Parameter  $\sigma_p^+$  die besten Übereinstimmungen mit den experimentellen Werten, diese Konstanten sind in Tabelle 3.2 gezeigt.

**Tabelle 3.2:** Hammett-Parameter  $\sigma_p^+$  ausgewählter Substituenten.<sup>[67,68]</sup>

| NO <sub>2</sub> | COOEt | Cl   | H    | <sup>t</sup> Bu | Me    | OEt   |
|-----------------|-------|------|------|-----------------|-------|-------|
| 0.79            | 0.48  | 0.11 | 0.00 | -0.26           | -0.31 | -0.81 |

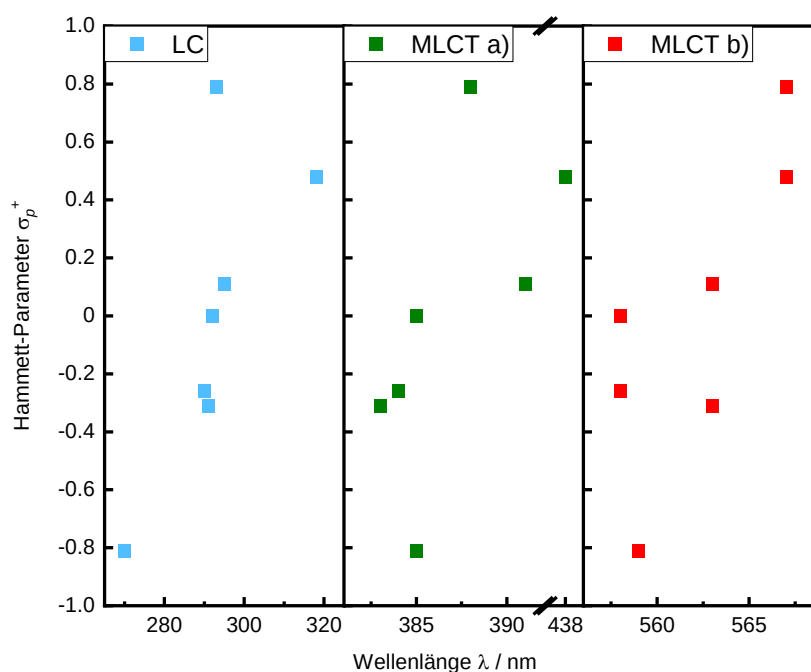


**Abbildung 3.15:** Vergleich der Hammett-Parameter  $\sigma_p^+$  mit den Absorptionsbanden der Komplexe **K1 – K7**.

Die graphische Darstellung (Abbildung 3.15) zeigt, dass keine Korrelation zwischen Hammett-Parametern  $\sigma_p^+$  und den Absorptionsbanden besteht. Trotzdem zeichnet sich ein Trend ab, nach dem die elektronischen Effekte im Fall von Elektronenschub die Banden hypsochrom verschieben und im Fall von Elektronenzug eine bathochrome Verschiebung der Übergänge hervorgerufen wird. Der Einfluss des Lösungsmittels

(Solvatochromie<sup>[36–43]</sup>) wurde nicht untersucht. Ein Absorptionsspektrum einer Substanz, welches in der Gasphase gemessen wurde, unterscheidet sich von einem Spektrum derselben Substanz, das in Lösung aufgenommen wurde, denn das Lösungsmittel beeinflusst alle Zustände.<sup>[43]</sup> Deswegen werden weitere Untersuchungen in den Arbeitsgruppen *Diller* (TUK, FB Physik) und *Riehn* (TUK, FB Chemie) durchgeführt. Dort können diese Komplexe sowohl in Lösung als auch in der Gasphase vermessen werden, wodurch eine ausführlichere Interpretation der bisher bestimmten Daten möglich ist.

Die Protonensignale des koordinierten 2,2'-Bipyridins demonstrieren im Gegensatz zum nichtkoordinierten Liganden ein anderes Aufspaltungsmuster (Abbildung 3.16). Dies kann durch den *trans*-Effekt<sup>[148]</sup> erklärt werden. Demzufolge sind die Wasserstoffatome des Liganden chemisch nicht äquivalent, da sich die *trans*-koordinierten, gegenüberliegenden Liganden in Form eines Pyridinrings und eines Chlorids unterscheiden.<sup>[149,150]</sup> Der Einfluss wird bestimmt durch die  $\sigma$ -Donorstärke des Liganden. So bindet ein Chloridoligand stärker an das Ruthenium und konkurriert mit dem Pyridinfragment vis-à-vis, wodurch dieser Aromat elektronenreicher und somit hochfeldverschoben ist.<sup>[150,151]</sup> Die Signale des Aromaten mit einem *trans*-ständigen Stickstoffdonor sind dagegen entschirmt. Umgekehrt beeinflussen die Substituenten am Diaza-dienligand mittels (*I*)-Effekt bzw. (*M*)-Effekt die Chloridoliganden resp. den Pyridinring gegenüber.<sup>[150]</sup>

Dies konnte bei der Anfertigung der NMR-Proben beobachtet werden. **K1** - **K6** sind inert gegenüber DMSO, wohingegen bei **K7** nach einer gewissen Zeit eine Farbänderung der Lösung beobachtet wurde. Dies lässt auf eine Reaktion mit dem Lösungsmittel schließen. Die Ethoxygruppe schiebt dabei Elektronendichte in das aromatische System, wodurch die Stickstoff-Ruthenium-Bindung gestärkt und die Chlor-Ruthenium-Bindung geschwächt wird. Das andere Extrem bildet **K1**. Bei diesem Komplex wurde versucht beide Chloride mithilfe von Silber(I)hexafluorophosphat zu entfernen und gegen Aceton oder Aqualiganden auszutauschen (Kapitel 3.3ff). Trotz der starken Triebkraft die Chloride als Silber(I)chlorid aus der Reaktion zu entfernen, konnte dadurch nur ein Anion entfernt werden.

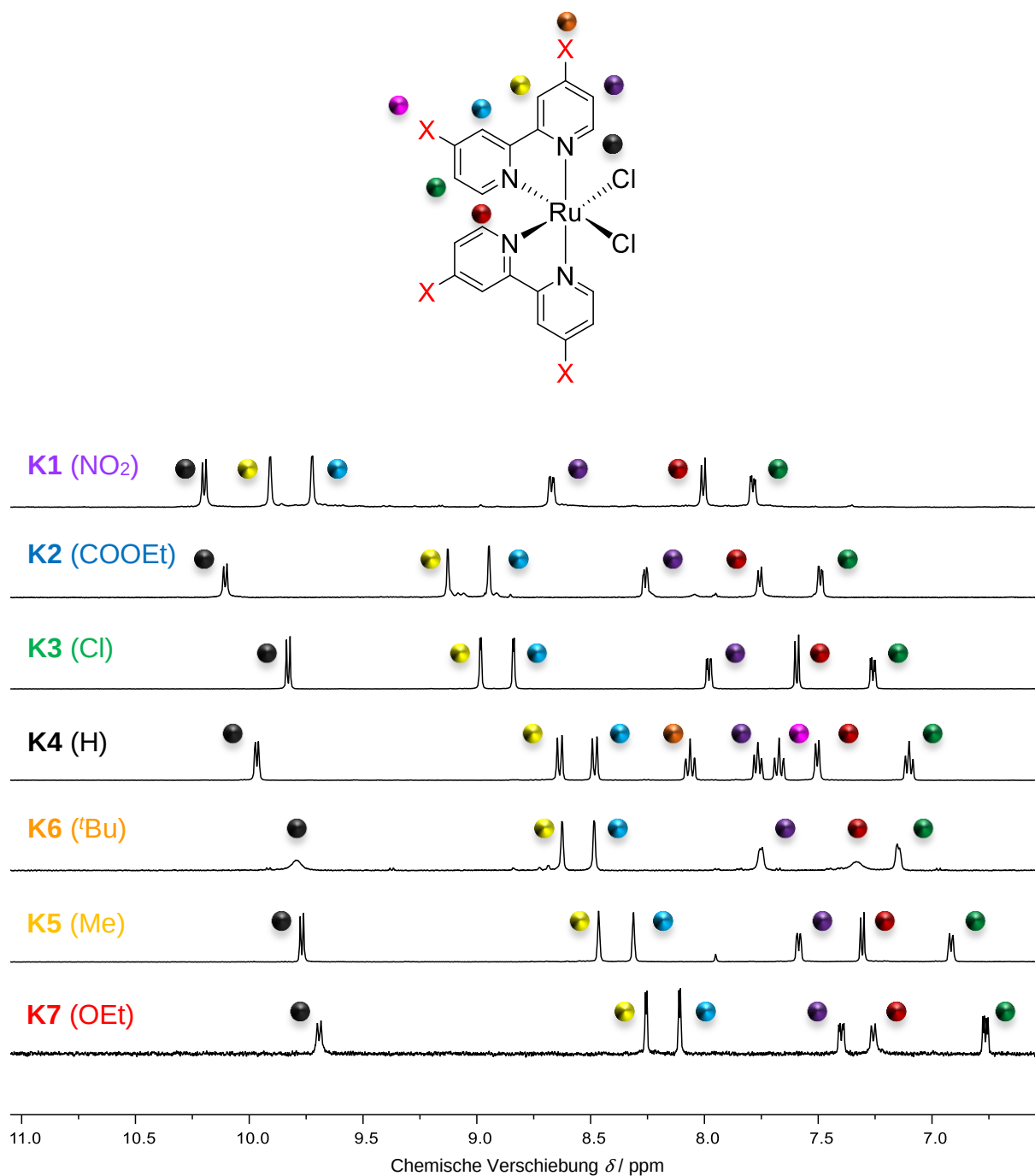


**Abbildung 3.16:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (400.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, 20 °C) der Verbindungen **K1** - **K7**.

Ein weiterer Effekt der funktionellen Gruppen ist der Einfluss auf die Löslichkeit, zu erkennen an dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung **K6**. Aufgrund der <sup>t</sup>Butylgruppe ist der Komplex unpolar und deshalb schlecht in DMSO löslich. Wie die Banden der UV/Vis-Spektroskopie wurden die NMR-Signale gegen die Hammett-Parameter  $\sigma_p^+$  aufgetragen (Abbildung 3.17).

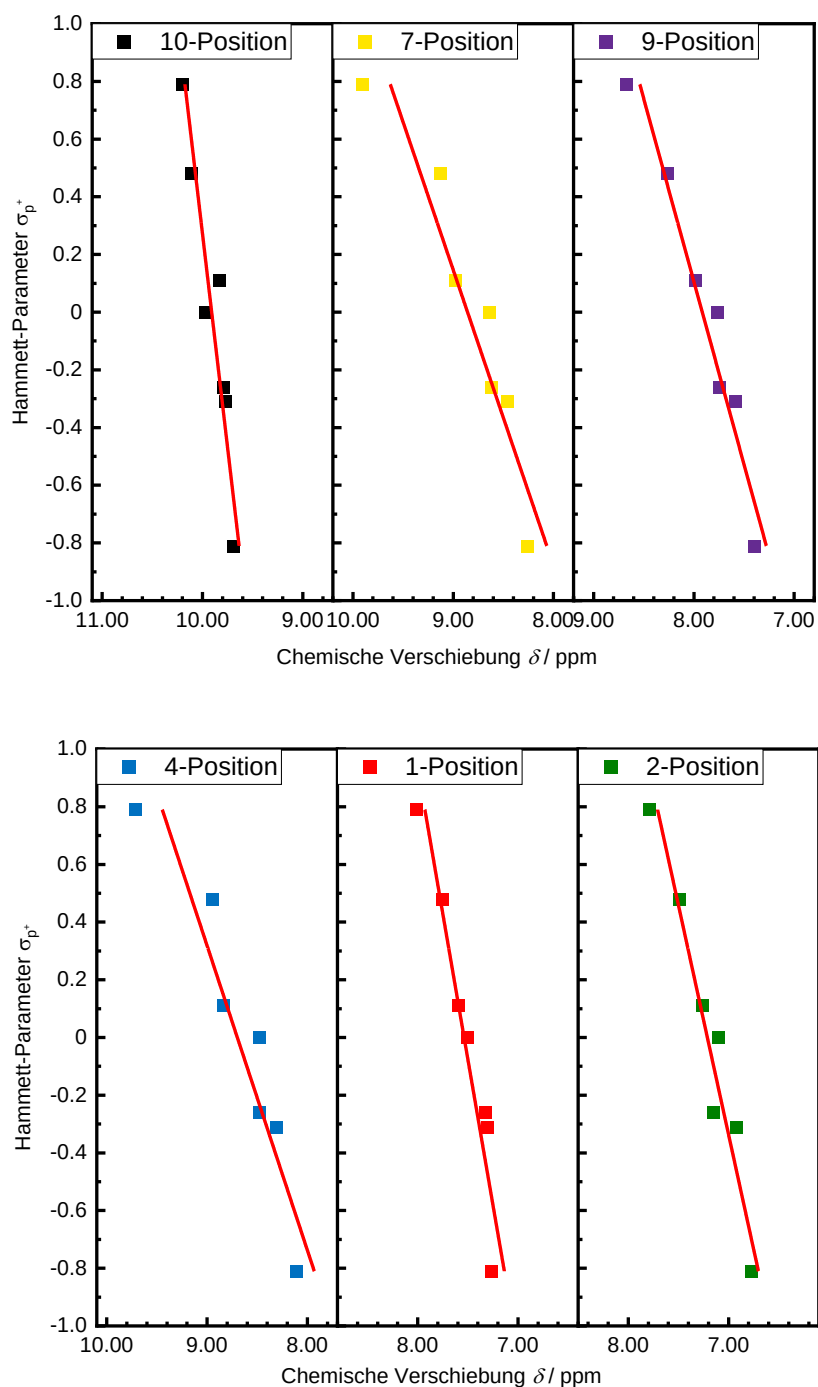


**Abbildung 3.17:** Vergleich der Hammett-Parameter  $\sigma_p^+$  mit den Protonensignalen der Komplexe **K2 – K7**.

Die Daten deuten auf eine lineare Abhängigkeit zwischen chemischer Verschiebung und korrigierten Hammett-Parametern  $\sigma_p^+$  hin. Wegen der ähnlichen chemischen Umgebung ist zu erwarten, dass bei den Positionen 1 (rot) und 10 (schwarz), 4 (blau) und 7 (gelb) sowie 2 (grün) und 9 (violett) die Geradensteigung ähnlich ist. Dies konnte durch die Abbildung 3.17 bestätigt werden. Der beschriebene Einfluss des Stickstoff-

heteroatoms auf die Verschiebung der Protonensignale im nicht komplexierten Bipyridin (Kapitel 3.1.7) kann hier durch den *trans*-Effekt erweitert werden. Wie bereits definiert wird der Stickstoff als funktionelle Gruppe mit elektronischen Effekten angesehen. Diese Gruppe wird nun um Ruthenium und den *trans*-ständigen Liganden erweitert. Im Fall von Chlorid hat die so gesehene funktionelle Gruppe bestehend aus dem Stickstoff-Ruthenium-Verbund einen elektronenschiebenden Charakter. Ist der Ligand *trans* zum Stickstoffatom ein Pyridinyling, ist dieser formelle Substituent im Vergleich zum anderen Stickstoffheteroatom weniger stark elektronenschiebend. Deshalb unterscheiden sich die Steigungen aller Geraden. Dennoch bleibt festzuhalten, dass hier im Gegensatz zum Vergleich der UV/Vis-Absorptionsspektren eine lineare Abhängigkeit zwischen der chemischen Verschiebung und den Hammett-Parametern  $\sigma_p^+$  nachgewiesen werden konnte.

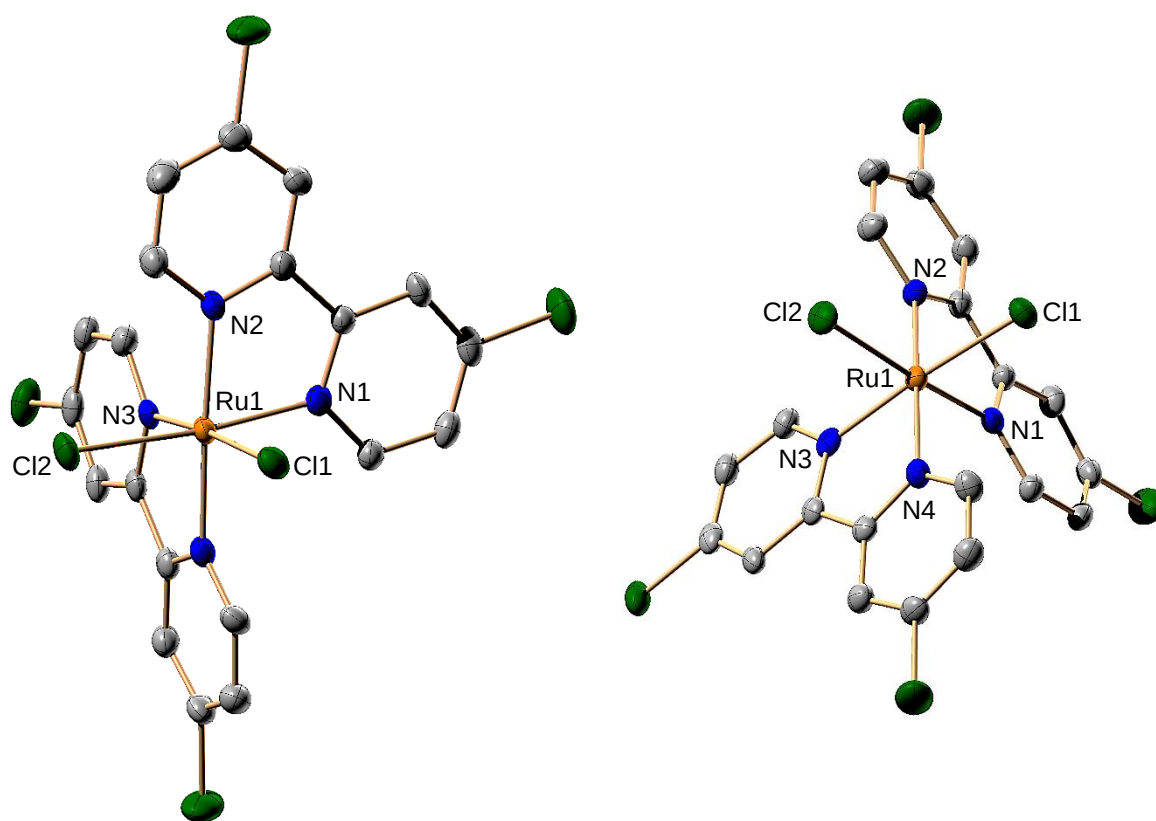


**Abbildung 3.18:** Molekülstruktur von **K3** im Festkörper.

Die Molekülstruktur von Komplex **K1** im Feststoff konnte dank eines geeigneten Einkristalls durch die Röntgenstrukturanalyse in der Diplomarbeit von *Leist*<sup>[81]</sup> aufgeklärt werden. Auch die Molekülstruktur im Feststoff von **K2** ist literaturbekannt.<sup>[152]</sup> Unter Eindiffundieren von Diethylether in eine gesättigte Lösung

aus **K3** in Acetonitril, konnten röntgenstrukturtaugliche braune Kristalle gewonnen werden. Die Komplexe **K1** – **K3** kristallisierten in der triklinen Raumgruppe P-1.<sup>[81,152]</sup> Hervorgerufen durch die Komplexierung der starren und planaren Chelatliganden entstehen Lücken in der Festkörperstruktur von **K3**, die werden mit Hilfe von Acetonitril aufgefüllt. Die Röntgenstrukturanalyse von **K4** wurde von *Hodgson und Meyer*<sup>[153]</sup> publiziert. Dabei lag der Komplex in der monoklinen Raumgruppe C2/c vor. Der Komplex **K5** kristallisierte sowohl in der monoklinen Raumgruppe C2/c<sup>[153]</sup> als auch in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/a.<sup>[154]</sup> *Rau et al.*<sup>[135]</sup> untersuchten Einkristalle von Komplex **K6**, der in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n kristallisierte. Ein Vergleich der Ruthenium-Ligand-Bindung der Strukturen ist in Tabelle 1.1 dargestellt. Die Molekülstruktur von **K7** ist noch unbekannt.

**Tabelle 3.3:** Vergleich ausgewählter Röntgenstrukturparameter der Komplexe **K1** – **K6**.

|         | <b>K1</b> <sup>[81]</sup> | <b>K2</b> <sup>[152]</sup> | <b>K3</b>      | <b>K4</b> <sup>a[153]</sup> | <b>K5</b> <sup>a, b[155]</sup> | <b>K6</b> <sup>[135]</sup> |
|---------|---------------------------|----------------------------|----------------|-----------------------------|--------------------------------|----------------------------|
|         | Bindungslänge / Å         |                            |                |                             |                                |                            |
| Ru1-Cl1 | 2.3952<br>(11)            | 2.4156<br>(12)             | 2.4236<br>(10) | 2.426<br>(1)                | 2.4296<br>(11)                 | 2.4278<br>(7)              |
| Ru1-Cl2 | 2.4028<br>(10)            | 2.4167<br>(13)             | 2.4093<br>(10) | -                           | -                              | 2.4105<br>(7)              |
| Ru1-N1  | 2.006(3)                  | 2.028(3)                   | 2.029(3)       | 2.054(2)                    | 2.020(4)                       | 2.021 <sup>c</sup>         |
| Ru1-N2  | 2.034(4)                  | 2.071(3)                   | 2.051(3)       | 2.013(2)                    | 2.047(3)                       | 2.049 <sup>c</sup>         |
| Ru1-N3  | 2.019(3)                  | 2.021(2)                   | 2.021(3)       | -                           | -                              | 2.015 <sup>c</sup>         |
| Ru1-N4  | 2.052(4)                  | 2.035(2)                   | 2.045(3)       | -                           | -                              | 2.047 <sup>c</sup>         |

<sup>a</sup> Raumgruppe C2/c. <sup>b</sup> Ähnliche Molekülstruktur von *Seok*<sup>[154]</sup> in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/a. <sup>c</sup> Standardabweichung wurde nicht angegeben.

Es zeichnet sich ein leichter Trend ab. Dieser deutet darauf hin, dass die Stickstoff-Ruthenium-Bindungen der *trans*-ständigen Pyridinringe etwas länger sind als die Bindungen der Aromaten, die einem Chlorid als *trans*-Ligand gegenüberstehen. Trotzdem sind die Unterschiede im Vergleich zu den Standardabweichungen minimal und wenig aussagekräftig. Ferner wurden alle Strukturen mit unterschiedlichen Geräten vermessen, was einen Vergleich zusätzlich erschwert. Ein Einfluss der

Substituenten auf die Bindungslängen zwischen den Liganden und dem Zentralatom lässt sich nicht erkennen, hier ist die NMR-Spektroskopie durchaus aussagekräftiger.

### 3.2.7 Rekapitulation

Die Synthese für eine einfache und leicht zu funktionalisierende Metallvorstufe konnte nach Literaturvorschrift<sup>[117–120]</sup> vollzogen werden. Die Implementierung eines chiralen Zentrums im Ligandrückgrat der Vorstufe ist nicht gelungen. Trotzdem sind die Präkursoren **P1** und **P2** in einer simplen und günstigen Synthese in hohen Ausbeuten und überzeugender Reinheit erhalten worden. Der Einsatz dieser Rutheniumverbindungen für die Komplexierung des nitro- sowie methyloxyfunktionalisierten 2,2'-Bipyridinliganden scheiterte.

Grundsätzlich gestaltete sich die Synthese des Komplexes **K1** als herausfordernd. Es wurde weder eine zufriedenstellende Ausbeute noch eine gute Reinheit erreicht. Unter Verwendung des  $\eta^3, \eta^3$ -2,7-Dimethylocta-2,6-dienruthenium(II)dichloriddimers konnte der Komplex hergestellt, charakterisiert und mit den anderen Dichloridoruthenium(II)-komplexen verglichen werden. Es wird vermutet, dass der starke Elektronenzug der Nitrogruppen eine Komplexierung erschwert. Zudem wird ein weiterer Ligand austausch problematisch, da die Chlor-Ruthenium-Bindung durch die Ligandsubstitution gestärkt sein sollte.

Mit Hilfe der Vorstufen **P1** und **P2** konnten anhand von Variation der Reaktionsdauer bei einer Temperatur von 100 °C die Komplexe **K2**, **K3**, **K6** und **K7** hergestellt werden. Die Ausbeute der Reaktionen konnte im Zuge dessen erhöht und die Aufarbeitung vereinfacht werden. Der nicht funktionalisierte Komplex **K4** war in guter Ausbeute sowie Reinheit nach den Literaturvorschriften<sup>[122,123]</sup> erhältlich.

Bei der Darstellung der methyloxyfunktionalisierten Verbindung **K5** gab es einige Probleme. Die direkte Synthese aus Rutheniumtrichlorid scheiterte wegen der Zugabe von Lithiumchlorid, wohingegen sie mit Lithiumhydroxid erfolgreich durchgeführt werden konnte. Der Grund dafür konnte nicht geklärt bzw. erklärt werden, weshalb weitere Untersuchungen nötig sind. Die Vorschrift von *Leist*<sup>[81]</sup> konnte optimiert werden, wodurch die Aufarbeitung vereinfacht und eine gute Ausbeute und gute Reinheit erreicht wurden. Aber auch hier sind noch weitere Optimierungen, die gegen Ende des Kapitels 3.2.5 erwähnt wurden, zu testen.

Nachdem die Synthesen behandelt wurden, konnte in Kapitel 3.2.6 die photochemischen Eigenschaften gezeigt werden. Sowohl eine Farbvariation der Komplexlösungen als auch eine Verschiebung der Banden in den UV/Vis-Absorptionsspektren wurde festgestellt. Eine lineare Abhängigkeit zwischen der Lage der Übergänge und den Hammett-Parametern konnte nicht nachgewiesen werden. Dafür zeigen die Werte der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie eine Korrelation mit den korrigierten Hammett-Parametern  $\sigma_p^+$ . Dort muss aber auch der *trans*-Effekt sowie der Einfluss des Stickstoffheteroatoms berücksichtigt werden. Nichtsdestotrotz deuten diese Ergebnisse auf einen signifikanten Einfluss der Substituenten auf die Elektronendichte des Rutheniums hin. Folglich wurden außerdem Hinweise auf die Stabilität der Chlorid-Ruthenium-Bindung beobachtet. Die Verbindung **K7** ist nicht inert gegen das koordinierende Lösungsmittel DMSO ist. Dies stimmt mit der Theorie überein, dass elektronenschiebende Reste die Ruthenium-Ligand-Bindung für Austauschreaktionen aktivieren.

### 3.3 Photochemisch labile Rutheniumkomplexe mit funktionalisierten 2,2'-Bipyridinliganden

Die Chlor-Ruthenium-Bindungen der bisher gezeigten Komplexe sind mit Ausnahme von **K7** äußerst stabil. Diese Bindungsstärke ist auf den anionischen Charakter und die  $\sigma$ -Donoreigenschaft der Chloridoliganden zurückzuführen. Dementsprechend war die Schwierigkeit der Ligandaustauschreaktion die Chloriddissoziation. Erste Versuche wurden noch ohne Silber(I)hexafluorophosphat durchgeführt, jedoch sind diesen Experimenten Grenzen bezüglich Ausbeute und Durchführbarkeit gesetzt. So konnte nur die Synthese des Komplexes **K4.1** ohne Silber(I)salz vollzogen werden.

Die Synthesen werden in den folgenden Kapiteln teilweise einzeln vorgestellt und im Anschluss daran wird die Charakterisierung der ganzen Komplexreihe dargelegt und diskutiert. Bei der Ligandaustauschreaktion von Verbindung **K1** mit Silber(I)ionen konnte nur der monosubstituierte Ruthenium(II)komplex isoliert werden. Diese Umsetzung wird in diesem Kapitel nicht weiter diskutiert, da die Synthese des Edukts erst optimiert werden muss. Die fertiggestellten Komplexe wurden, nachdem sie elementaranalysenrein erhalten wurden, im Rahmen des DFG-Projektes an die Arbeitsgruppen *Diller* (TUK, FB Physik) und *Riehn* (TUK, FB Chemie) übergeben, die weiterführende Untersuchungen in Lösung und der Gasphase durchführen.

### 3.3.1 Darstellung von *N*-(Nicotinoyl)pyrrolidin **L8**

Anfangs sollten die anionischen Chloride gegen Nicotinamid (NA) ausgetauscht werden, da der derivatisierte Pyridinligand eine weniger stabile Bindung zum Zentralatom aufbaut als die Halogenide. Neben guter kommerzieller Verfügbarkeit besitzt das NA eine Carbonylgruppe, die sich mit Hilfe der IR-Spektroskopie aufgrund der charakteristischen C-O-Streckschwingung eindeutig identifizieren lässt. Indessen wurde festgestellt, dass das primäre Amid aufgrund der freien NH<sub>2</sub>-Gruppe mehrere Probleme bereitet. Auf Basis der Polarität und dem Vermögen, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, wurde einerseits eine schlechte Löslichkeit der Komplexe in organischen Lösungsmitteln und andererseits eine hohe Affinität zur Hydratisierung im Feststoff festgestellt. Bei anschließenden Messungen in Lösung verfälschen koordinierende Lösungsmittel das Ergebnis, was zu einem Ausschluss von Wasser, DMF, DMSO, Aceton oder Acetonitril als Lösungsmittel führt. Außerdem beschränkt die Eigenabsorption von UV/Vis-Strahlung des Lösungsmittels, wie beispielsweise bei Nitromethan, die Auswahl. Folglich musste eine Löslichkeit in DCM gegeben sein. Dies wurde durch eine Erweiterung mit einer Alkylkette am Stickstoff der Amidgruppe ermöglicht.

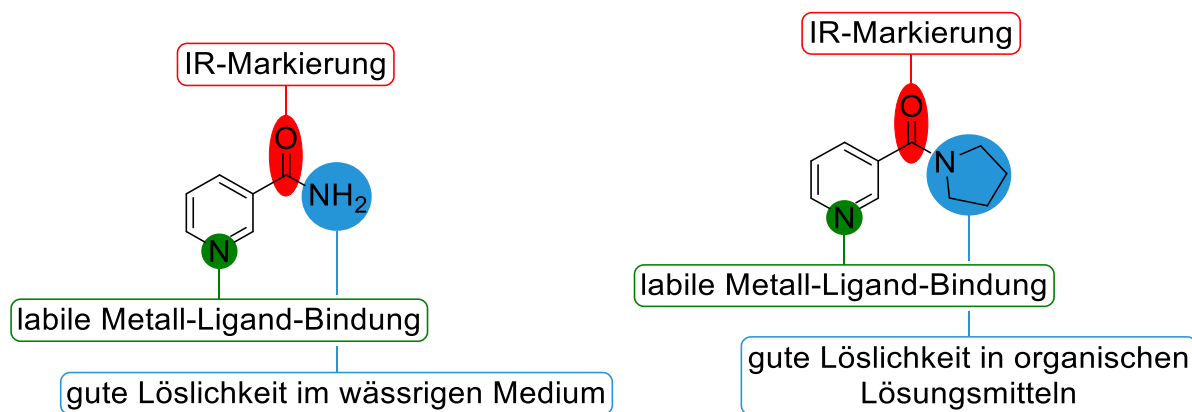
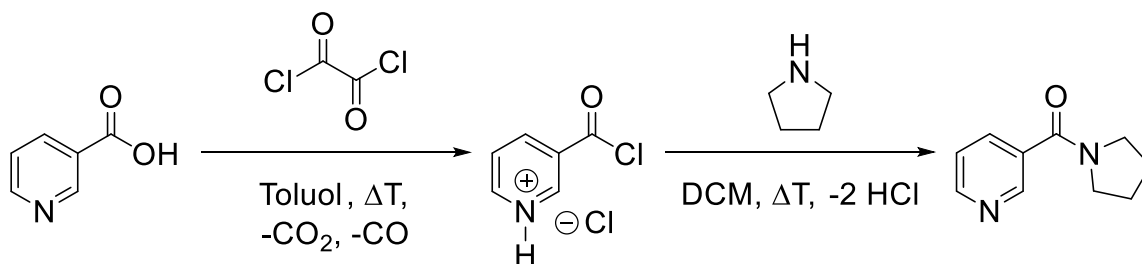


**Abbildung 3.19:** Strukturchemische Eigenschaften von NA und **L8**.

Komplexe mit diesen Liganden könnten, aufgrund fehlender Flexibilität des Fünfrings am Amidstickstoff, gute Eigenschaften bei der Kristallisation aufweisen. Die Verbindung **L8** ist aus retrosynthetischer Sicht über das Säurechlorid der Nicotinsäure erreichbar. Zur Herstellung des Säurechlorids kann auf die Chlorierungsmittel Thionylchlorid, Phosphorchloride oder Oxalylchlorid zurückgegriffen werden.<sup>[14,97,98]</sup> Anschließend erfolgt eine Umsetzung des Säurechlorids mit sekundären Aminen,

wodurch das freie Elektronenpaar des Stickstoffs nucleophil an das Carbonylkohlenstoffatom angreift.



**Schema 3.23:** Synthese des *N*-Nicotinoylpyrrolidinyliganden nach Literaturvorschrift.<sup>[97,98,156]</sup>

Im ersten Schritt wurde Oxalylchlorid verwendet. Da das Chlorierungsmittel mischbar mit Toluol ist, konnte es leicht abgetrennt und anschließend mit Ethanol deaktiviert werden. Das Nicotinsäurechlorid-Hydrochlorid konnte nach 4 h in Form von farblosen kristallinen Nadeln in einer Ausbeute von 85 % isoliert werden.

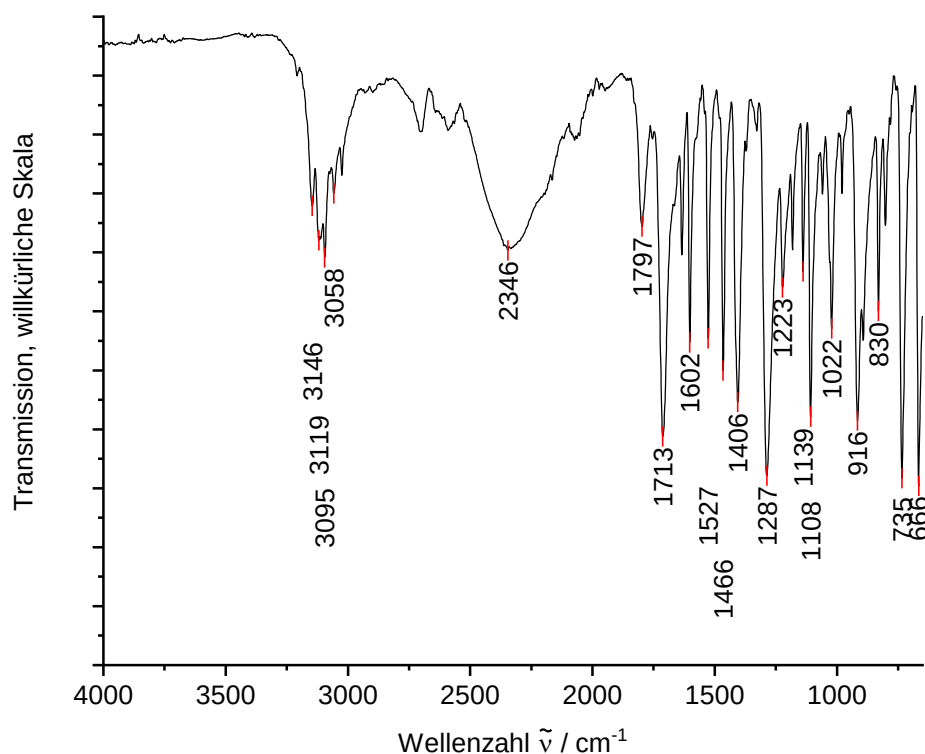
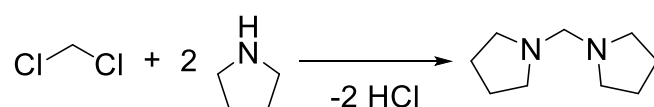


**Abbildung 3.20:** IR-Spektrum (ATR) des Nicotinsäurechlorids-Hydrochlorid.

Das Zwischenprodukt weist im IR-Spektrum charakteristische Banden der N-H-Valenzschwingung des protonierten Pyridiniumions bei einer Wellenzahl von

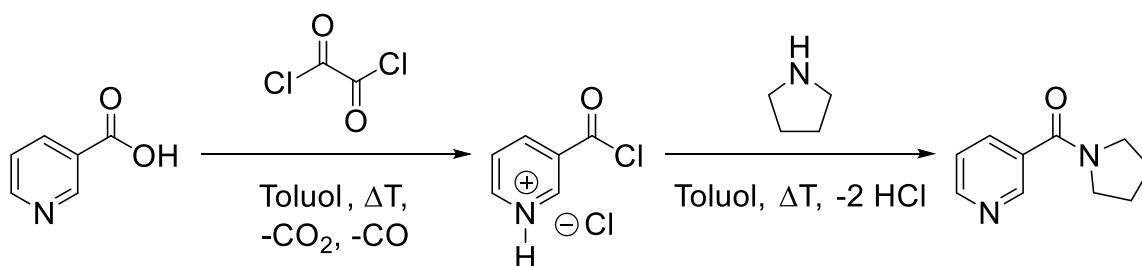
3146, 3119 und 2346  $\text{cm}^{-1}$  auf. Zudem zeigt die sehr stark auftretende C-O-Streckschwingung der Carbonylgruppe bei einer Wellenzahl von 1713  $\text{cm}^{-1}$  die erfolgreiche Synthese des Säurechlorids.

Danach wurde die Verbindung aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit umgehend mit Pyrrolidin in DCM umgesetzt. Die Amidbildung verläuft basenkatalysiert, weshalb die Reaktion erst ab einer gewissen Pyrrolidinkonzentration schlagartig startet. Grundslegend werden solche Amidsynthesen in DCM mit einem tertiären Amin als Base durchgeführt.<sup>[156,157]</sup> Dabei kann das Edukt jedoch mit dem Lösungsmittel reagieren (Schema 3.24).



**Schema 3.24:** Nebenreaktion bei der Synthese von **L8**.

Diese Vorgehensweise ist nicht vollständig durchdacht, da Pyrrolidin mit DCM reagiert, Salzsäure freisetzt und dabei *N,N'*-Dipyrrolidinylmethan bildet (Schema 3.24). Die Säure wird als Gas frei und die anschließende Reaktion mit Luftfeuchtigkeit der Raumluft konnte beobachtet werden. Ferner wurde *N,N'*-Dipyrrolidinylmethan zwecks  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und Gaschromatographie mit Massenspektrometrie (GC-MS) nachgewiesen. Eine säulenchromatographische Abtrennung blieb erfolglos, weshalb ein inertes Lösungsmittel, wie beispielsweise Toluol oder THF, für den zweiten Reaktionsschritt ausgewählt wurde (Schema 3.25).



**Schema 3.25:** Darstellung des Liganden **L8**.

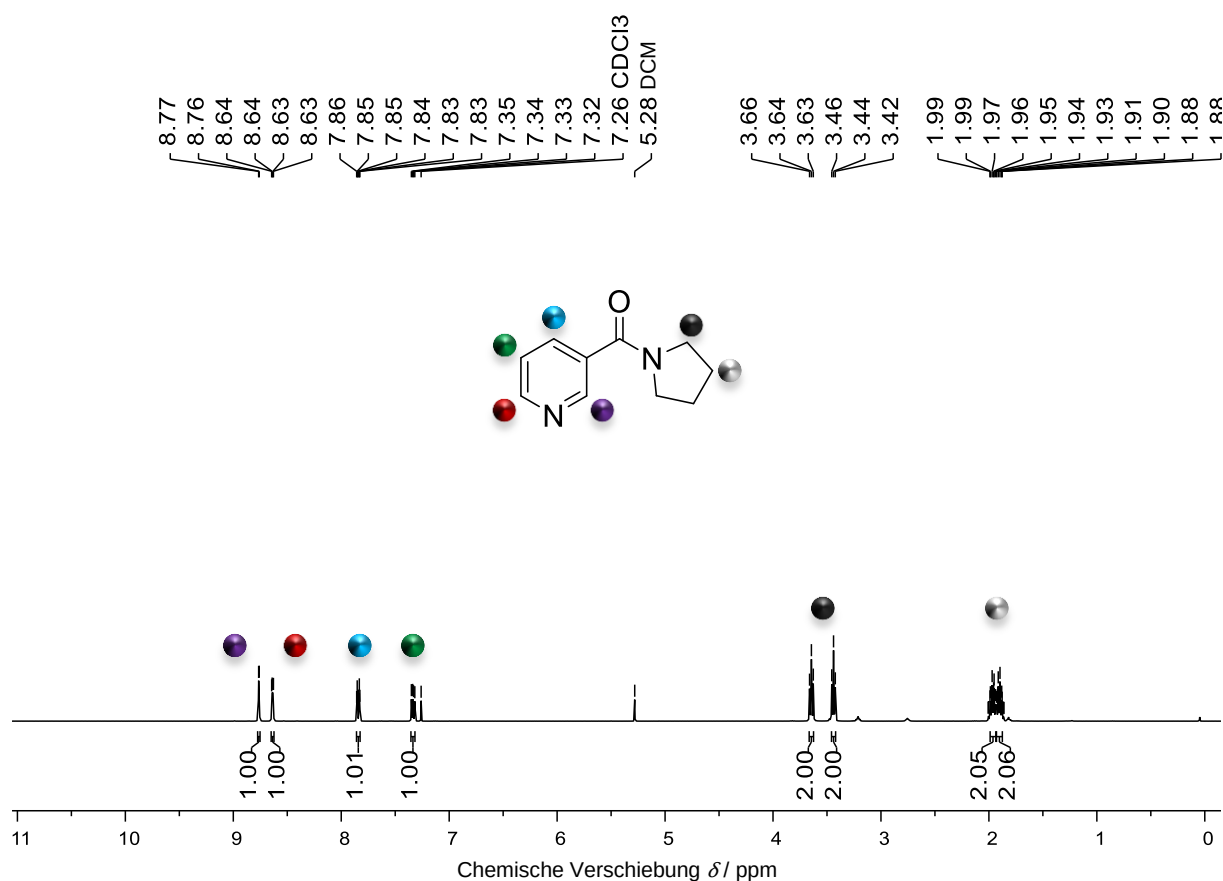


**Abbildung 3.21:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C) von *N*-(Nicotinoyl)pyrrolidin.

Der Ligand **L8** konnte nach wässriger Aufarbeitung als orangefarbenes Öl in guter Reinheit und in einer Ausbeute von 73 % über beide Synthesestufen gewonnen werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **L8** (Abbildung 3.21) zeigt die Signale der Alkyleinheit (schwarz und weiß) bei einer chemischen Verschiebung von 3.64 und 3.44 ppm als Triplet sowie als Multiplett von 2.01 – 1.86 ppm. Aufgrund der Substitution in 3-Position sind die Protonen des Heteroaromaten chemisch nicht äquivalent. Die Signale der Wasserstoffkerne in direkter Nachbarschaft zum Stickstoffatom sind gegenüber den anderen Signalen tieffeldverschoben und als Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 8.76 ppm (violett) sowie als dd bei 8.64 ppm (rot) zu erkennen. Das dt bei einer chemischen Verschiebung von 7.84 ppm konnte dem blaumarkierten Wasserstoffkern in *para*-Position zum Heteroatom zugeordnet werden. Das Signal des Protons in 5-Position (grün) ist als dd bei einer chemischen Verschiebung von 7.33 ppm zu identifizieren.

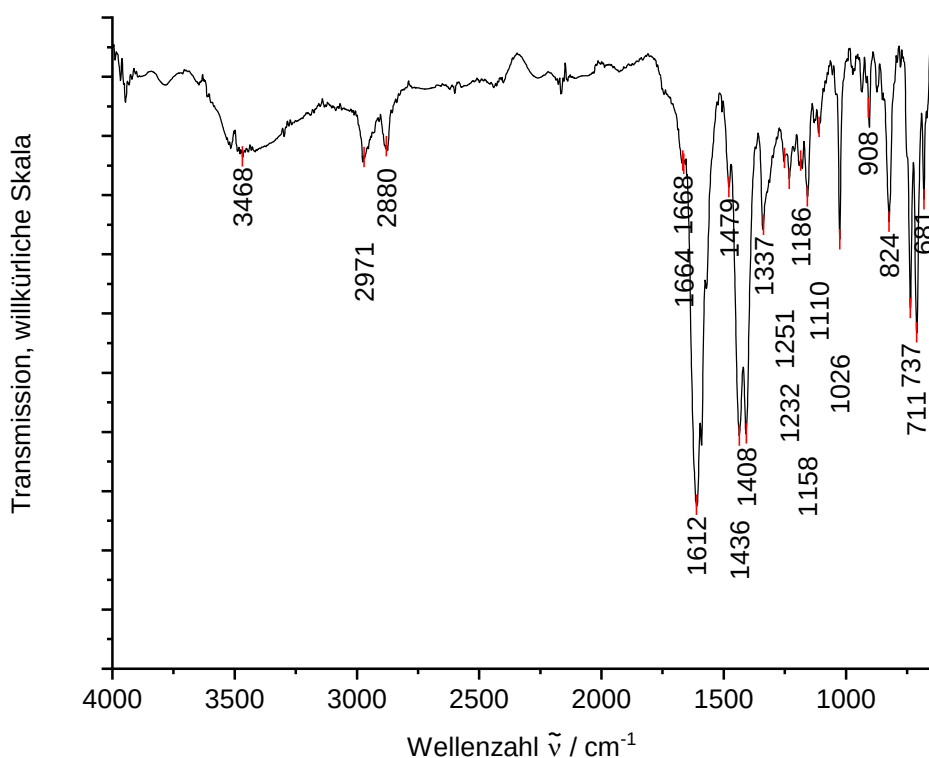


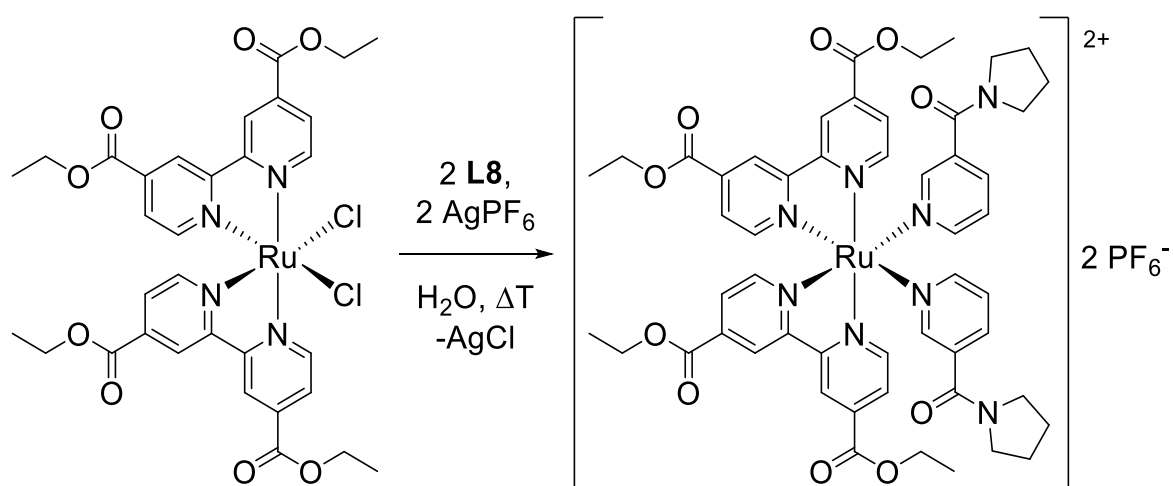
**Abbildung 3.22:** IR-Spektrum (ATR) des *N*-(Nicotinoyl)pyrrolidin **L8**.

Die Elementaranalyse zeigt, dass die Substanz aus **L8** und 0.4 Äq. Wasser besteht. Diese Verunreinigung ist in der Bande bei einer Wellenzahl von  $3468\text{ cm}^{-1}$  zu identifizieren. Dieses Signal ist auf intermolekulare Wasserstoffbrücken zurückzuführen. Das Wasser wurde nicht weiter entfernt, da die folgenden Synthesen in Gegenwart von Wasser durchgeführt wurden. Die zuvor bestimmten Banden des protonierten Pyridiniumions und der Carbonyleinheit des Säurechlorids sind nicht mehr zu identifizieren. Aufgrund des gebildeten Amids verschiebt sich die Bande der C-O-Streckschwingung auf die Wellenzahl  $1612\text{ cm}^{-1}$ . Diese liegt isoliert vor und ist klassischerweise sehr intensiv, wodurch die IR-Markierung nach der Funktionalisierung nachgewiesen wurde.

### 3.3.2 Darstellung von Bis(4,4'-diethoxycarbonyl-2,2'-bipyridin)bis(*N*-(Nicotino-yl)pyrrolidin)ruthenium(II)hexafluorophosphat **K2.1**

Der stark elektronenziehende Charakter des Carbonsäureesters bewirkt eine Schwächung der Stickstoff-Ruthenium-Bindung. Wie bereits bei dem *trans*-Effekt diskutiert, folgt daraus eine starke Chlor-Ruthenium-Bindung. Anhand der nun gezeigten Reaktion wurde dieser Effekt beobachtet. Anders als die nachfolgenden Reaktionen ist ein Austausch der Chloridoliganden mit Aceton oder Wasser als Ligand nicht gelungen. Der Ligand am Ruthenium musste *in situ* gegen **L8** ausgetauscht werden. Zudem ist eine Synthese aufgrund der diffizilen Aufarbeitung nur einmal am Ende der praktischen Arbeit gelungen.

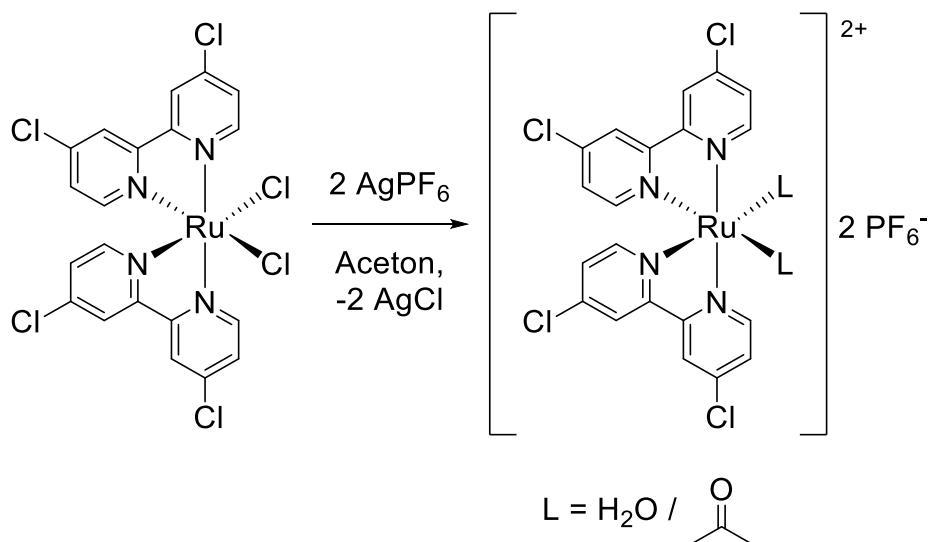
Obwohl der Komplex eine gute Löslichkeit aufweist, konnte er nicht säulenchromatographisch aufgearbeitet werden, da die Verbindung scheinbar mit dem Säulenmaterial wechselwirkt. Somit wurden nach dieser Aufarbeitung nur Nebenprodukte erhalten. Glücklicherweise erlaubt die gute Solvation in organischen Lösungsmitteln eine Abtrennung der Silbersalze durch Extraktion des Produktes mit DCM, worin sich keine Silbersalze lösen. Anschließend daran konnten Nebenprodukte in Form von Feststoffen per Eindiffusion von Diethylether ausfällt und abgetrennt werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Feststoff mit einer Ausbeute von 20 % mit einer Verunreinigung von Wasser und Diethylether erhalten.



**Schema 3.26:** Darstellung des labilen Komplexes **K2.1**.

### 3.3.3 Darstellung von Bis(4,4'-dichloro-2,2'-bipyridin)bis(*N*-(Nicotinoyl)-pyrrolidin)ruthenium(II)hexafluorophosphat **K3.1**

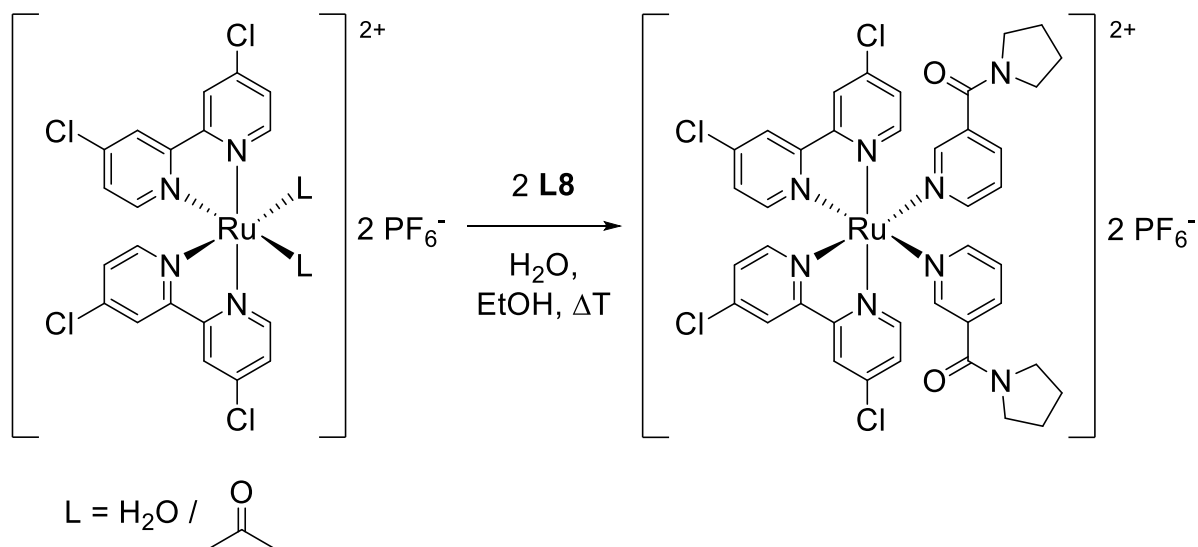
Im Gegensatz zum Bipyridinligand von **K2** ist der chlorfunktionalisierte Ligand von **K3** weniger stark elektronenziehend. Dadurch kann der Austausch der Chloridanionen bei milderen Reaktionstemperaturen von 25 °C durchgeführt werden. Außerdem sind diese milden Bedingungen notwendig, weil die Reaktion bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C oder 100 °C zu Nebenprodukten führt.



**Schema 3.27:** Erster Ligandaustausch am Komplex **K2** mit Hilfe eines Silber(I)salzes.

Im ersten Schritt der Synthese wird Komplex **K3** mit Silber(I)hexafluorophosphat versetzt (Schema 3.27), um die Chloridionen als schwerlösliches Silber(I)chlorid zu entfernen. Bekanntlich zählen Hexafluorophosphatanionen wegen der stark delokalisierten Ladung zu den nicht koordinierenden Anionen. Ein vierfach koordiniertes Rutheniumzentralatom mit nur 14 VE ist nicht nur ungünstig, sondern unwahrscheinlich. Deshalb wird das Zentralatom zusätzlich von Lösungsmittelmolekülen koordiniert, um eine oktaedrische Ligandumgebung anzustreben. Folglich werden Aceton, das als Lösungsmittel eingesetzt wurde, oder Wasser anstatt den Chloriden koordiniert. Das verwendete Aceton hat einen Wassergehalt von ~1 % und in Anwesenheit von Säuren bzw. Basen wird durch Aldolkondensation Wasser freigesetzt, zudem ist es hygroskopisch.<sup>[158,159]</sup> Das Entfernen der Chloride wurde bei 25 °C über einen Zeitraum von 24 h durchgeführt. Bei höheren Temperaturen konnte das Produkt nicht isoliert werden. Vermutlich wird mit Hilfe der Silber(I)ionen eine

nucleophile aromatische Substitution am 2,2'-Bipyridin ermöglicht, wobei Wasser als Nucleophil wirkt.



**Schema 3.28:** Ligandaustausch und Synthese von **K3.1**.

Im zweiten Schritt wurden dann die Lösungsmittelmoleküle durch **L8** ersetzt. Wie im ersten Schritt obliegt die Reaktion einem dynamischen Gleichgewicht und so kann das Prinzip von *Le Chatelier*<sup>[160]</sup> (oder auch „Prinzip des kleinsten Zwangs“) ausgenutzt werden. Demnach versucht das System dem äußeren Zwang entgegenzuwirken, hier dem Entfernen des schwerlöslichen Produktes aus dem Reaktionsmedium. Deswegen entgegnet das System dem Einfluss von außen mit dem Verschieben des Gleichgewichts zugunsten der Produktseite. Der Komplex konnte nach einer Gasphasenetherdiffusion in Form roter Kristalle mit einer Ausbeute von 37 % erhalten werden.

Die Kristallisation aus Nitromethan lieferte einen Einkristall, der röntgendiffraktometrisch vermessen wurde. Abbildung 3.23 veranschaulicht die erhaltene Molekülstruktur im Festkörper, die in der monoklinen Raumgruppe C2/c vorliegt. Die Lücken, die aufgrund der Struktur des Moleküls entstehen, werden mit Hilfe von einem Äquivalent Diethylether aufgefüllt, welcher als eindiffundierendes Medium verwendet wurde. Außerdem besetzt das Gegenion Hexafluorophosphat weitere Hohlräume. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung des Diethylethers, des Anions und der Wasserstoffatome verzichtet. Zusätzlich sind die beiden 2,2'-Bipyridinliganden fehlgeordnet. Der Ligand scheint bei der auftretenden Fehlordnung mit beiden Stickstoffdonoratomen weiter vom Ruthenium entfernt zu sein. Darüber hinaus kippt der Ligand leicht ab, wodurch die oktaedrische Geometrie gestört ist. Eventuell

könnten angeregte Zustände während der Kristallisation besetzt gewesen sein, wie beispielsweise der  $^3\text{MC}$ -Zustand, womit eine solche Fehlordnung erklärt werden könnte. Eine andere Erklärung könnten schlechte Kristallisationseigenschaften und dadurch eine schlechte Kristallqualität, wie beispielsweise Kristallzwillinge, sein. Auf die graphische Darstellung der fehlgeordneten Chelatliganden wird verzichtet.

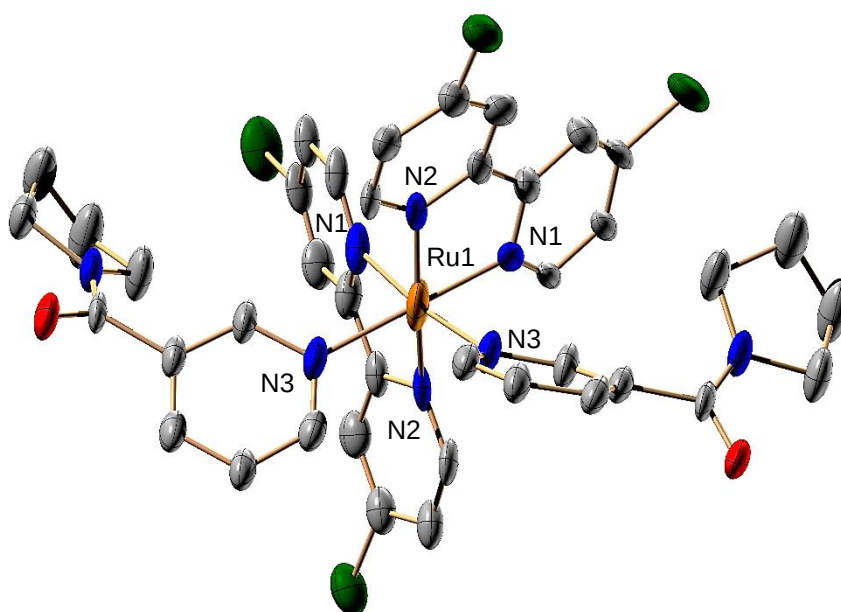


**Abbildung 3.23:** Festkörperstruktur von **K3.1**.

Dank der Symmetrie der Raumgruppe ist die Molekülstruktur vereinfacht, wodurch diese bei der Strukturverfeinerung auf einen Bipyridinliganden und einen Pyridinliganden reduziert werden kann. Anschließend wird die vollständige Struktur durch Symmetrieoperationen erzeugt. Folglich werden auch die Abstände und Winkel der Struktur gespiegelt, da die Verfeinerung der Molekülstruktur nur am Ruthenium, einem 2,2'-Bipyridinliganden und einem Pyridinliganden durchgeführt wurde. Mit der Fehlordnung der Chelatliganden steigt auch die Standardabweichung der berechneten Bindungslängen zwischen Zentralatom und Stickstoffdonor. Die Bindungslängen der Kristallstruktur von **K3.1** sind in Tabelle 3.4 gezeigt und werden mit den Bindungslängen von **K3** verglichen.

**Tabelle 3.4:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen der Kristallstrukturen von **K3** und **K3.1**.

|                                            | <b>K3<sup>a</sup></b> | <b>K3.1<sup>b</sup></b> |
|--------------------------------------------|-----------------------|-------------------------|
|                                            | Bindungslänge / Å     |                         |
| Ru1-Cl1 <sup>a</sup>                       | 2.4236(10)            | -                       |
| Ru1-Cl2 <sup>a</sup>                       | 2.4093(10)            | -                       |
| Ru1-N1                                     | 2.029(3)              | 1.978(12)               |
| Ru1-N2                                     | 2.051(3)              | 1.913(14)               |
| Ru1-N3 <sup>a</sup> / Ru1-N1A <sup>b</sup> | 2.021(3)              | 2.167(16)               |
| Ru1-N4 <sup>a</sup> / Ru1-N2A <sup>b</sup> | 2.045(3)              | 2.280(16)               |
| Ru1-N3 <sup>b</sup>                        | -                     | 2.089(6)                |

Im Komplex **K3.1** sind alle Liganden mit einem ähnlichen Heteroaromatensystem über Stickstoffdonoren mit dem Ruthenium verknüpft. Obwohl diesbezüglich ähnliche Bindungslängen zwischen den Liganden und dem Ruthenium zu erwarten sind, unterscheiden sich diese stark. Würde eine thermische Besetzung der angeregten Zustände erfolgen, könnte dies eine mögliche Erklärung sein. Insofern könnte diese Population des MLCT- oder MC-Zustandes eine Veränderung der Koordinationsumgebung zur Folge haben (vgl. Kapitel 1.1), womit die Molekülstruktur bei der Kristallisation fehlgeordnet kristallisiert. Eine einfachere Begründung für die Fehlordnung wäre die schlechte Kristallqualität. Die Verbindungen **KX.1** zeigten durchgängig schlechte Kristallisationseigenschaften, oft wurden die Komplexe in Form von verwachsenen Kristallen, kristallinen Feststoffen oder gar als ölähnliche Substanzen erhalten. Die Größe der Einkristalle war dementsprechend mit  $8.7 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3$  ( $0.256 \times 0.061 \times 0.056 \text{ mm}^3$ ) sehr klein.

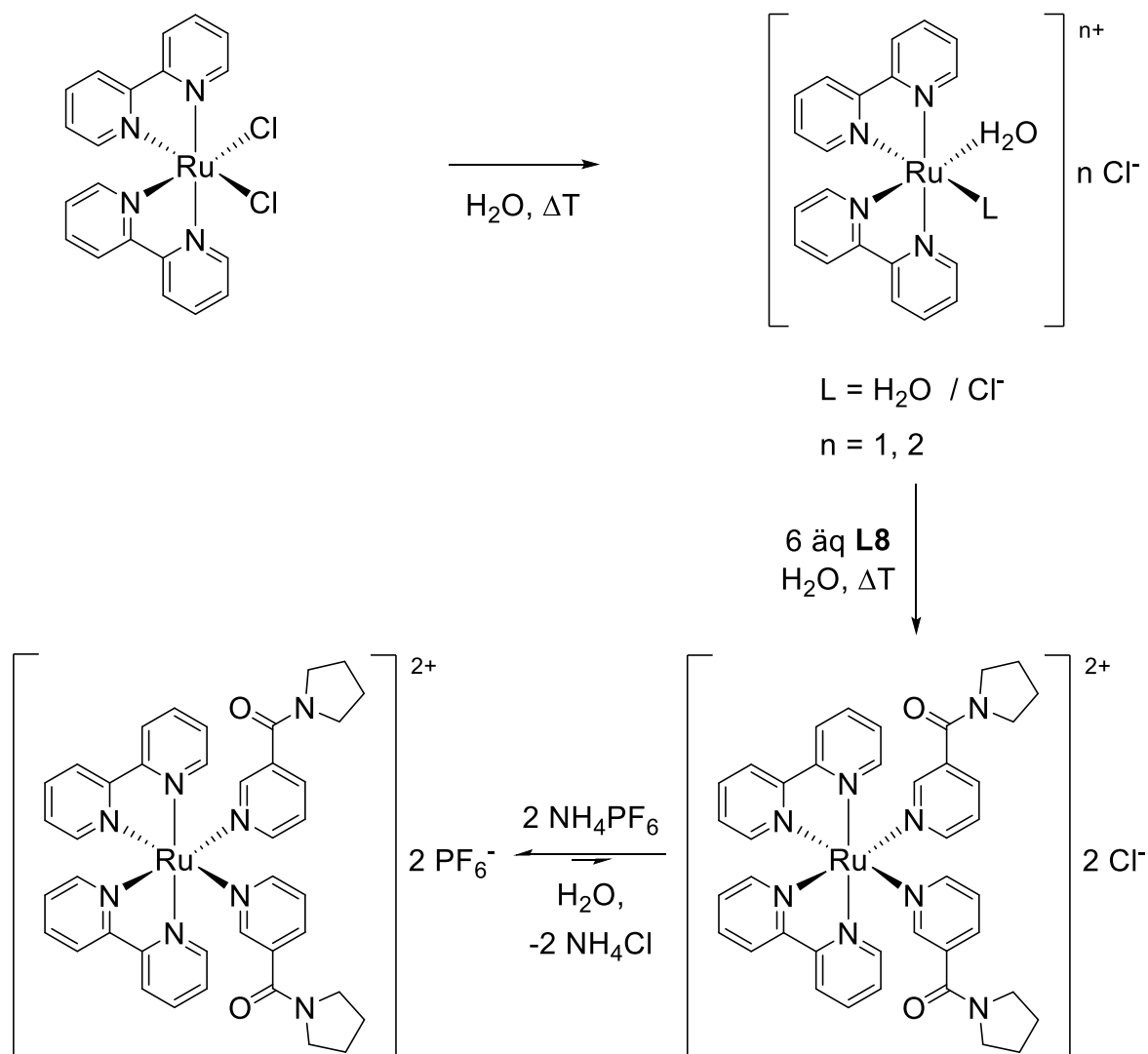
Allerdings zeigt die Mittelung der Bindungslängen von Ru1-N1/N1A (2.073 Å) und Ru1-N2/N2A (2.097 Å) und der Vergleich mit der Länge der Bindung von Ru1-N3 (2.089(6) Å), dass die Bindungslängen zwischen Zentralatom und Stickstoffdonoratom für alle Liganden ähnlich sind. Zudem verlängern sich die Abstände zwischen Metall und bidentaten Liganden nicht, obwohl das Pyridinderivat ganz andere Eigenschaften

hat als das Chlorid. Somit lässt sich rückschließen, dass der Grund für die längere Ruthenium-Chlor-Bindung des Komplexes **K3** die Größe der Chloratome ist. Abschließend werden die Bindungslängen der Molekülstruktur im Festkörper womöglich wenig von den Effekten der funktionellen Gruppen die am 2,2'-Bipyridinliganden verändert wurden beeinflusst.

### 3.3.4 Darstellung von Bis(2,2'-bipyridin)bis(*N*-(nicotinoyl)pyrrolidin)-ruthenium(II)hexafluorophosphat **K4.1**

Als erster Komplex dieser Serie konnte Verbindung **K4.1** hergestellt werden. Aufgrund der großen Mengen und guten Verfügbarkeit der Vorstufe Bis(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)chlorid konnte die Synthese analog zur Literatur<sup>[17]</sup> durchgeführt werden. Hierzu wurde kein Silber(I)salz benötigt. Die Vorstufe wurde zuerst in Wasser auf 80 °C erhitzt, womit ein oder zwei Chloride aus der Koordinationssphäre verdrängt wurden und der Komplex aufgrund des kationischen Charakters in Lösung überging (vgl. Schema 3.29). Verunreinigungen konnten dadurch einfach per Filtration abgetrennt werden. Der Ligandaustausch gegen das funktionalisierte Nicotinamid wurde in Wasser mit einem Überschuss von 6 Äq. Ligand vollzogen, um die statistische Wahrscheinlichkeit zu erhöhen, beide Liganden auszutauschen. Die Triebkraft der Reaktion basiert auf der stärkeren  $\sigma$ -Donoreigenschaft des Stickstoffdonoratoms im Vergleich zu dem Sauerstoff der Aqualiganden.

Nebenprodukte, die in diesem Schritt als unlösliche Feststoffe beobachtet wurden, konnten problemlos abgetrennt werden. Aufgrund des zweifach kationischen Komplexes und der harten Chloridionen ist die Verbindung in Wasser gut löslich, jedoch löst er sich schlecht in organischen Lösungsmitteln. Deshalb wurde das Gegenion gegen Hexafluorophosphat ausgetauscht. Dies konnte aufgrund der Schwerlöslichkeit des erhaltenen Produkts unkompliziert durchgeführt werden. Wegen seiner Größe und der stark delokalisierten Ladung ist das Anion laut HSAB-Prinzip<sup>[161]</sup> nicht nur Triebkraft der Reaktion, sondern auch unpolarer als das Chlorid, wodurch eine bessere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln gewährleistet wird. Ferner wurde durch Kühlung das dynamische Gleichgewicht weiter beeinflusst, um die Ausbeute weiter zu erhöhen.

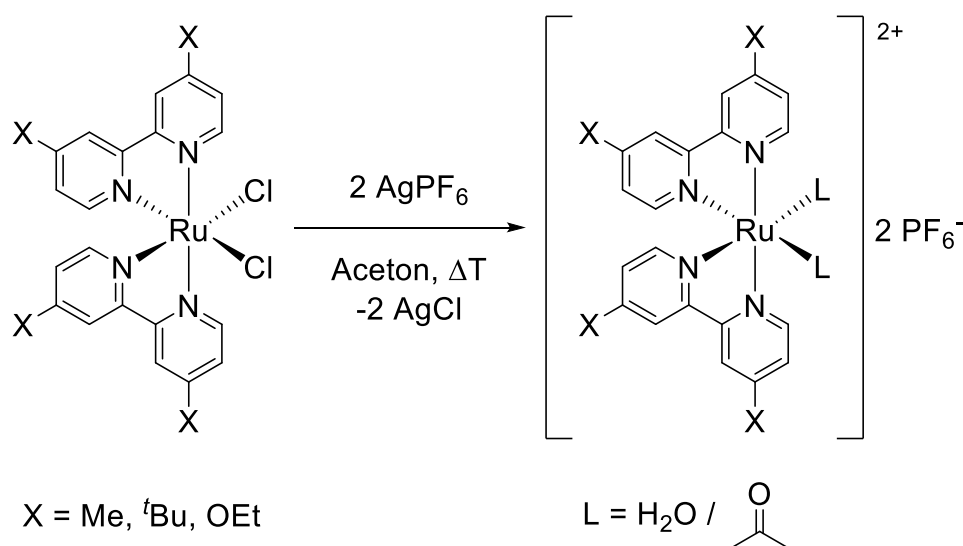


**Schema 3.29:** Darstellung von Verbindung **K4.1**.

Die beschriebene Reaktionsführung lieferte das Produkt **K4.1** nach einer Gasphasen-etherdiffusion in Form eines orangeroten Feststoffes mit einer Ausbeute von 40 %. Nach der Kristallisation enthielt der Feststoff noch Lösungsmittelverunreinigungen, die durch mehrstündiges Trocknen bei 100 °C im Ölpumpenvakuum entfernt wurden, wonach der Komplex elementaranalysenrein vorlag. Warum nur diese Reaktion ohne Silber(I)hexafluorophosphat auskam, konnte nicht abschließend geklärt werden, jedoch sollte durch den Einsatz von Silbersalzen eine noch bessere Ausbeute erzielt werden können.

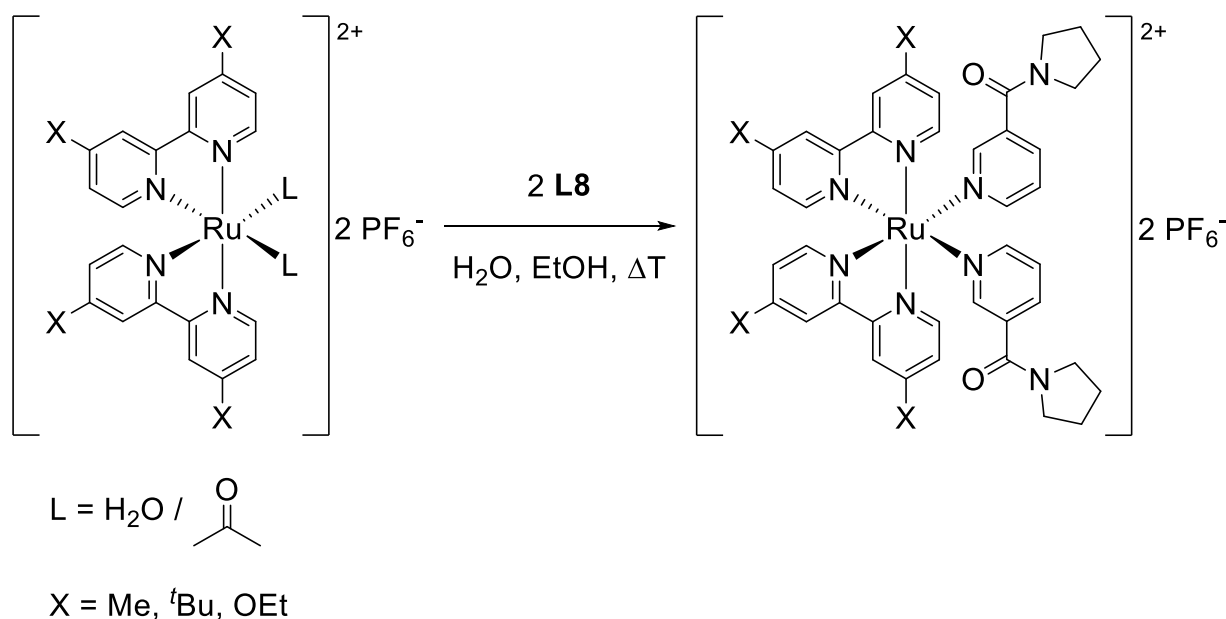
### 3.3.5 Darstellung der Bis(4,4'-X,X'-2,2'-bipyridin)bis(*N*-(nicotinoyl)pyrrolidin)-ruthenium(II)komplexe nach allgemeiner Methode

Die bisherigen Synthesen unterscheiden sich von der hier vorgestellten allgemeinen Synthesemethode. Die in den Kapiteln 3.3.2 und 3.3.3 gezeigten Methoden wurden aufgrund der Substituenteneffekte modifiziert. Die Anwendung der zu **K4.1** analogen Darstellung lieferte weder gute Ausbeuten noch eine akzeptable Reinheit in Bezug auf die Komplexe **K5.1**, **K6.1** und **K7.1**. Deshalb mussten die vorhandenen Literaturvorschriften<sup>[17,162,163]</sup> modifiziert werden. Entscheidend war die dissoziative Entfernung der Chloride. Womöglich sind die Komplexe **K5**, **K6** und **K7** aufgrund der organischen Reste zu unpolar und können im ersten Schritt (Schema 3.29) im wässrigen Medium nicht angegriffen werden.



**Schema 3.30:** Entfernen der Chloridoliganden aus den Komplexen **K5**, **K6** und **K7**.

Nach dem Durchmischen der Reaktionskomponenten wurde in Aceton eine intensiv gefärbte Lösung erhalten, bei der nach einiger Zeit ein Farbumschlag sowie das Entstehen eines farblosen Feststoffs beobachtet wurde. Nach der Reaktionszeit wurde das entstandene Silber(I)chlorid abgetrennt und das Lösungsmittel gegen ein Gemisch aus Wasser und Ethanol getauscht. Im Vergleich zu Aceton sind Wasser und Ethanol zum einen weniger koordinierend und zum anderen ist der Siedepunkt des Wasser/Ethanol-Gemisches höher. Im zweiten Schritt muss der Lösungsmittelligand wieder dissoziieren. Dieses Austauschen der Liganden gegen die derivatisierten Pyridinliganden wurde analog zur Synthese von **K3.1** vollzogen.



**Schema 3.31:** Allgemeine Darstellung von **K5.1**, **K6.1** und **K7.1**.

Langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine Lösung des methylfunktionalisierten Komplexes in Nitromethan lieferte eine Ausbeute von 27 % der Verbindung **K5.1** als orangeroter, kristalliner Feststoff. Der Komplex **K6.1** wurde per Gasphasenetherdiffusion aus THF und Diethylether in einer Ausbeute von 26 % als orangeroter, kristalliner Feststoff isoliert. Durch eine Diffusion von Diethylether in eine DCM-Lösung der Verbindung **K7.1**, konnte dieser Komplex in Form eines dunkelroten, kristallinen Feststoffes in einer Ausbeute von 32 % abgetrennt werden. Die Charakterisierung und die Untersuchung des Einflusses der Substituenten wird im nachfolgenden Kapitel dargestellt.

### 3.3.6 Einfluss der Substituenten

Obwohl die Komplexe **K1** - **K7** bis auf die funktionellen Gruppen das selbe Strukturmotiv aufweisen, ist ihr Verhalten bei den Ligandaustauschreaktion äußerst verschieden. Dies ist kaum verwunderlich, da diese Reaktion abhängig von der elektronischen Konfiguration des Rutheniums ist, welche die Ligand-Metall-Bindung beeinflusst. Zudem wird die Reaktionsführung von der Polarität beeinflusst, da Komplexe mit organischen Seitenketten inert gegen Wasser sind.

Neben der unterschiedlichen Reaktivität bewirken die Substituenteneffekte Verschiebungen der Signale und Banden in den aufgenommenen UV/Vis- sowie NMR-Spek-

tren. Auch bei diesen Verbindungen ist ein farblicher Unterschied der Komplexlösungen mit dem menschlichen Auge zu erkennen. Zwar variieren die Farben nicht mehr so stark wie bei der Komplexserie mit den Chloridoliganden, trotzdem sind die Unterschiede in den gelb-roten Farbtönen gut zu erkennen. Lediglich **K7.1** (X = OEt) scheint nicht in diese Reihe zu passen. Die Synthese von Verbindung **K2.1** lieferte nur geringe Mengen, sodass ein Foto in analoger Konzentration nicht möglich war. Die für die UV/Vis-Spektroskopie angefertigte Dichlormethanolösung der genannten Verbindung wurde als violett beobachtet.



**Abbildung 3.24:** Aufnahme der Komplexe **K3.1** - **K7.1** in Nitromethanolösung.

Auch wenn die erhaltene Menge an **K2.1** für die fotografische Aufnahme nicht ausreichend war, konnte eine vollständige Charakterisierung durchgeführt werden. Diese Ergebnisse können nun mit den Ergebnissen von **K3.1** – **K7.1** verglichen werden. In Abbildung 3.25 ist zu erkennen, dass die Banden, die im Bereich 235 – 250 nm auftreten, hier stärker variieren als noch bei der Komplexserie mit den Chloridoliganden. Mit einer längeren Wellenlänge treten die LC-Banden zwischen 269 nm und 313 nm auf.<sup>[141–143,146,147]</sup> Dort ist eine bathochrome Verschiebung der Wellenlänge durch die elektronenziehenden Gruppen zu beobachten. Außerdem scheint bei den chlor- und ethylesterfunktionalisierten Komplexen eine Überlagerung in dem Bereich um 300 – 330 nm stattzufinden. An der Schulter der Bande von Verbindung **K3.1** ist dies deutlicher zu erkennen als bei **K2.1**.

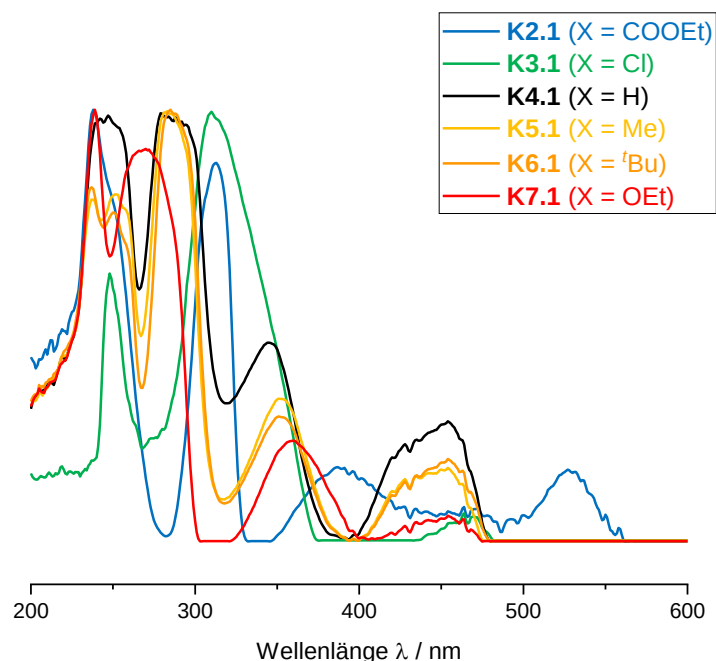


**Abbildung 3.25:** Vergleich der normierten UV/Vis-Absorptionsspektren ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , **K3.1** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{NO}_2$  (10:1), 25 °C) der Komplexlösungen von **K2.1** – **K7.1**.

Darüber hinaus treten bei **K2.1** Banden auf, die bei den anderen Verbindungen der Serie nicht beobachtet wurden. Diese Signale sind bei den Wellenlängen von 388 nm und 529 nm als schwache und breite Signale zu identifizieren. Die Signale des MLCT-Übergangs a) sollten in dem Bereich 340 – 360 nm liegen,<sup>[141–143,146,147]</sup> wobei es bei den beiden Komplexen mit elektronenziehenden Substituenten am Liganden zu Überlagerungen mit der LC-Bande kommen könnte. Die letzte Signalserie zwischen den Wellenlängen von 453 nm bis 471 nm wurde analog zur vorigen Komplexserie dem MLCT-Übergang b) zugeordnet.<sup>[141–143,146,147]</sup>

Eine Korrelation zwischen Hammett-Parametern  $\sigma_p^+$  und Absorptionsbanden ist in Abbildung 3.26 dargestellt. Dieser Vergleich zeigt, dass die Banden der LC-Übergänge eine ähnliche lineare Abhängigkeit vorweisen, wie die der MLCT-Banden b). Bei Zunahme der Werte der Hammett-Parameter  $\sigma_p^+$  und Wellenlänge  $\lambda$ , ist die Steigung der beiden Geraden positiv. Invers verhält sich die Steigung der linearen Anpassung der MLCT-Signale a). Diese ist negativ, wobei der Datensatz nicht vollständig ist.

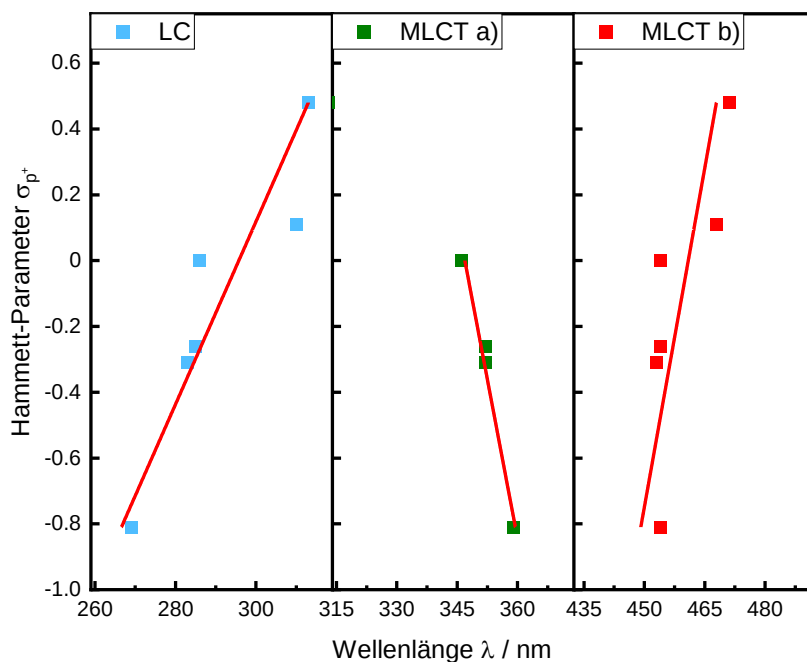


**Abbildung 3.26:** Vergleich der Hammett Parameter  $\sigma_p^+$  mit den Absorptionsbanden der Komplexe **K2.1 – K7.1**.

Daraus ergibt sich, dass die LC-Bande durch Elektronenzug bathochrom verschoben wird. Ein analoges Muster ist bei der MLCT-Bande b) zu erkennen, auch hier wird durch elektronenziehende Reste am Liganden der Übergang energetisch begünstigt. Die Steigungen der MLCT-Banden scheinen miteinander zusammenzuhängen, da die Berechnung der Steigungen für Fall a) und b) einen ähnlichen Betrag ergibt. Die bathochrome Verschiebung der MLCT-Signale a) ist nicht zu erklären. Wenn diese Banden einem dd-Übergang entsprechen würden, könnte die Rotverschiebung der Signale mit Hilfe der Substituenten und deren (+M)-Effekt hervorgerufen werden. Damit wäre der Schluss einer Stabilisierung des dd-Übergangs per Elektronenschub möglich. Demnach würden die Ergebnisse den Voraussagen von *Wagenknecht* und *Ford*<sup>[19]</sup> entsprechen. Außerdem konnten per Massenspektrometrie Fragmente identifiziert werden, die den fünffach koordinierten Ruthenium(II)komplexen entsprechen, die ein **L8**-Fragment abspalten. Dies wurde nach dem Isolieren der doppelt positiv geladenen Spezies in der Ionenfalle beobachtet und deutet auf eine labile Ruthenium-Ligand-Bindung hin.

Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie wurden die Effekte der funktionellen Gruppen auf die Verbindungen weiter untersucht. Hierzu werden nachfolgend die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

sowie die  $^{15}\text{N}$ -Signale verglichen. Bei der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie wird der Fokus auf den aromatischen Bereich zwischen 6.80 ppm und 9.80 ppm gelegt, da die Signale der funktionellen Gruppen nicht verglichen werden können und der Einfluss auf die Signale der Pyrrolidineinheit zu schwach ist.

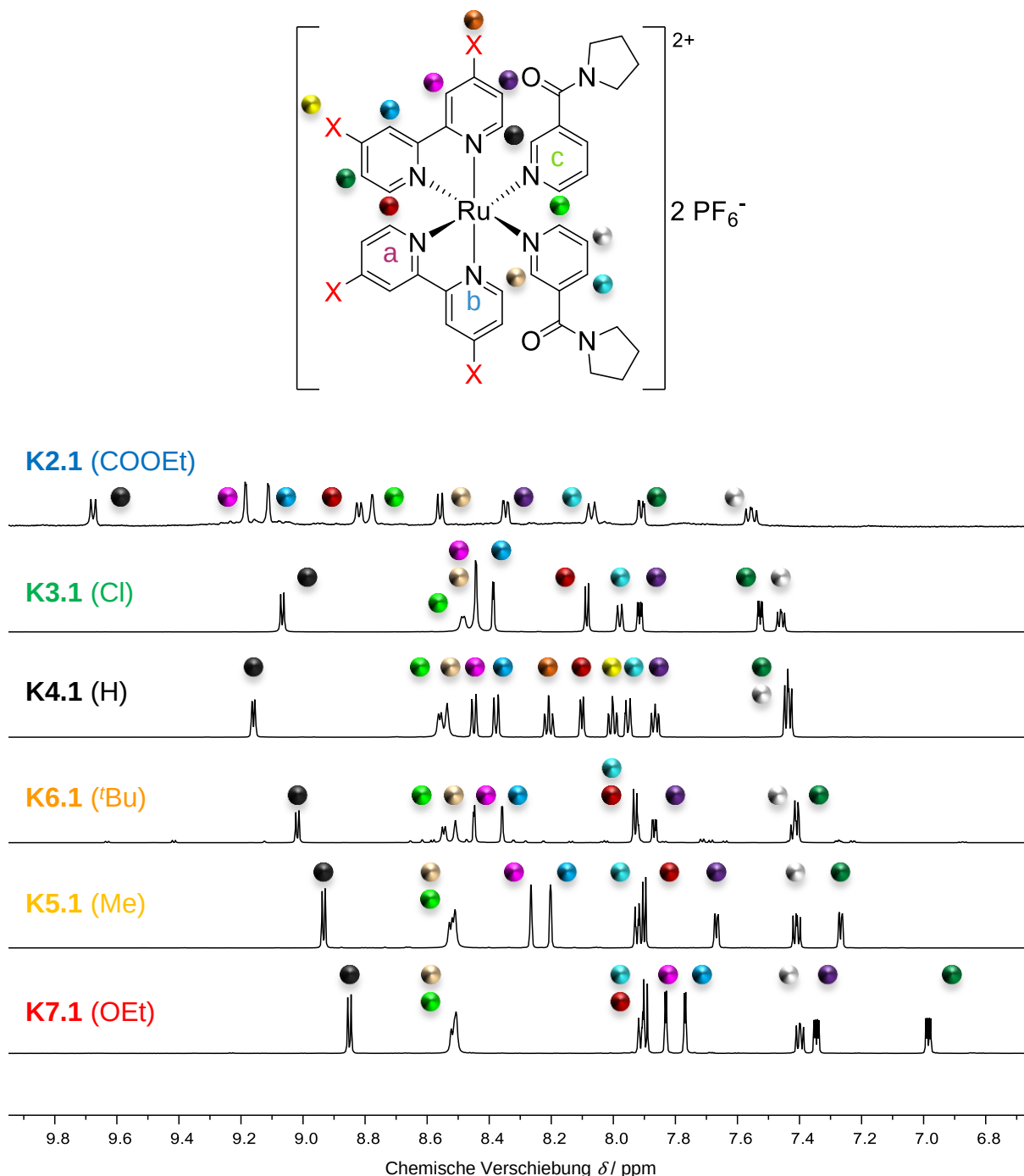


**Abbildung 3.27:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (600.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , 20 °C) der Verbindungen **K3.1** - **K7.1** und (400.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , 20 °C) der Verbindung **K2.1**.

Die Verbindung **K2.1** wurde weder elementaranalysenrein noch in ausreichenden Mengen hergestellt. Beim Vermessen der  $^{15}\text{N}$ -NMR-Proben wurde jedoch mindestens

50 mg Substanz benötigt, weshalb die Probe von **K2.1** in dem günstigeren  $d_6$ -Aceton vermessen wurde. Aufgrund der unterschiedlichen Wechselwirkung mit den verschiedenen Lösungsmitteln ist ein Vergleich schwierig.

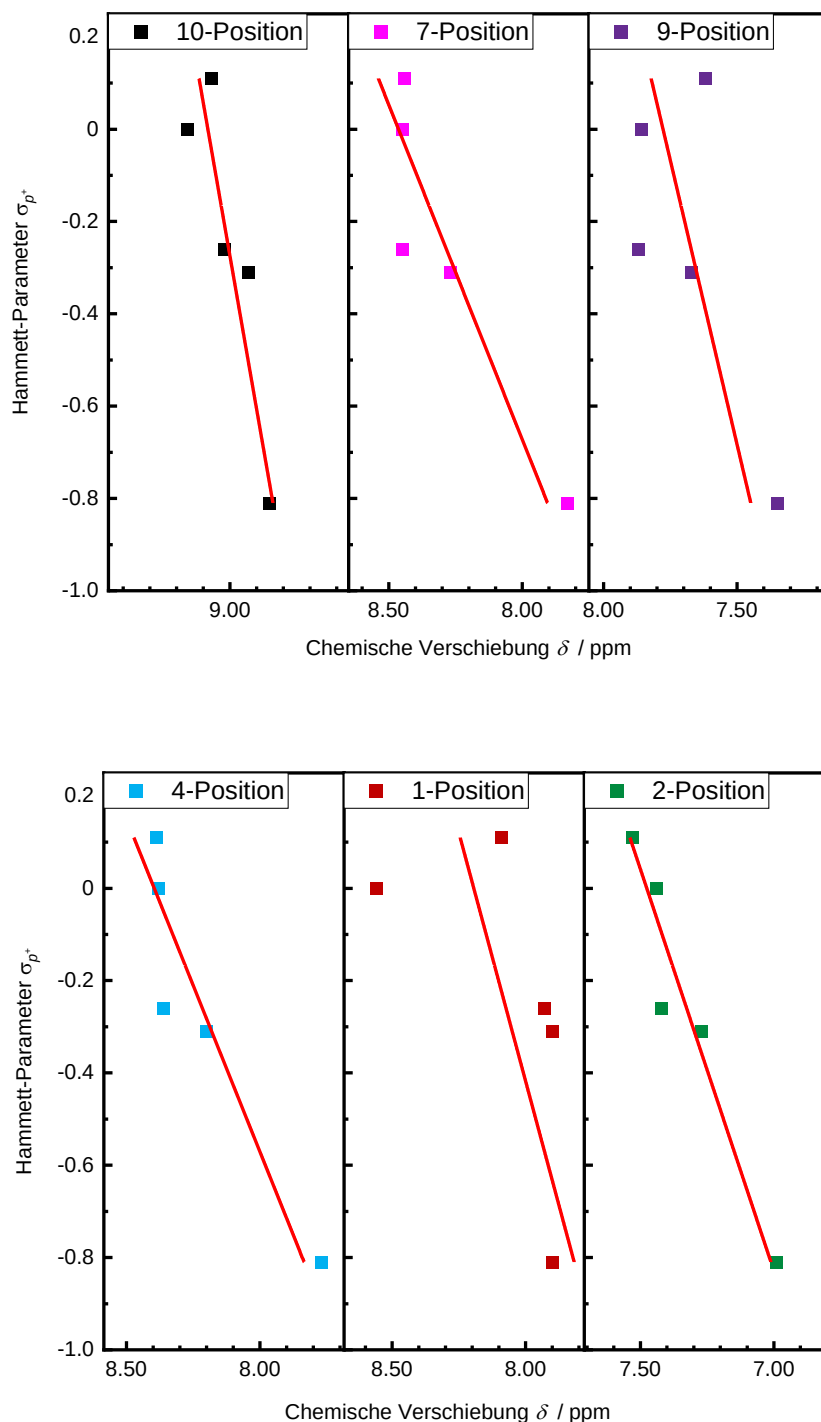


**Abbildung 3.28:** Vergleich der Hammett-Parameter  $\sigma_p^+$  mit den Protonensignalen der Komplexe **K3.1** – **K7.1**.

Grundsätzlich zeichnet sich aber ein ähnlicher Trend wie in Kapitel 3.2.6 ab, dem die Signale der esterfunktionalisierten Verbindung folgen. Eine weitere Schwierigkeit tritt in Form von Überlagerungen der Signale auf, die mit dem neuen Pyridinliganden eingeführt werden.

Der Vergleich bzw. die lineare Anpassung zeigt bei den Signalen in 2-, 4-, 7- und 10-Position gute Übereinstimmungen zwischen korrigiertem Hammett-Parameter  $\sigma_p^+$  und dem Einfluss auf die chemische Verschiebung der Wasserstoffatome. Damit bestätigen die hier vorgestellten Daten die vorherigen Ergebnisse. Die Hammett-Parameter geben also Auskunft über den Einfluss der Substituenten. Im vorliegenden System konnte die lineare Abhängigkeit zwischen theoretischen Werten und Signalverschiebung der Wasserstoffkerne in 1- und 9-Position nicht demonstriert werden. Dies gründet jedoch auf der Tatsache, dass die chemische Verschiebung des Protons in 1-Position zusätzlich von den elektronischen Effekten des *trans*-Liganden beeinflusst wird. Darüber hinaus können die Ausreißer der Position 9 mit der Beeinflussung des zweiten Pyridinrings und dem elektronischen Einfluss des Stickstoffs, der am Metall gebunden ist, erklärt werden.

Die Ergebnisse der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie zeigen, dass die elektronischen Effekte ihren Einfluss auf die Aromaten übertragen. Deshalb sind die Protonensignale der Verbindungen mit elektronenziehenden Substituenten gegen die Verbindungen mit elektronenschiebenden Substituenten tieffeldverschoben. Umgekehrt bewirkt ein Elektronenschub eine Hochfeldverschiebung der Wasserstoffsignale. Darüber hinaus wird jedes Proton der 2,2'-Bipyridinliganden beeinflusst. Daraus lässt sich schließen, dass die elektronischen Effekte der Substituenten einen Einfluss auf das  $\pi$ -System des koordinierten Aromaten haben, wie es von Taft *et al.*<sup>[105–107]</sup> für Benzolderivate beobachtet wurde. Weiter sollte daraus die Beeinflussung der CT-Übergänge folgen.<sup>[19,44–46]</sup>

Die spannendste Fragestellung, der Einfluss der Substituenten auf die Stickstoffdonoratome, wird im nachfolgenden Abschnitt diskutiert. Daraus können Aussagen auf die elektronische Konfiguration des Rutheniums getroffen werden, womit die Reaktivität der Komplexe erklärt werden könnte. Dazu wurden die  $^{15}\text{N}$ -NMR-Signale der in Abbildung 3.27 markierten Stickstoffatome gegen die Hammett-Parameter aufgetragen (Abbildung 3.29).

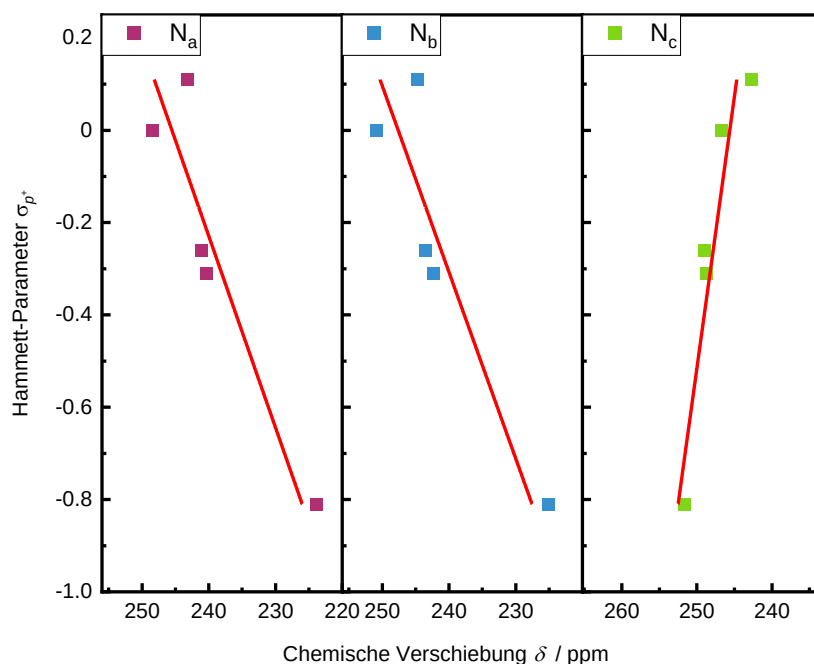


**Abbildung 3.29:** Vergleich der Hammett-Parameter  $\sigma_p^+$  mit den  $^{15}\text{N}$ -NMR-Signalen der Komplexe **K3.1** – **K7.1**.

Ergänzend wurde die chemische Verschiebung des Pyrrolidinstickstoffs bestimmt. Dieses Signal ist für alle Komplexe bei einer chemischen Verschiebung von  $130.4(\pm 1)$  ppm zu finden. Der Stickstoffdonor  $\text{N}_a$  des 2,2'-Bipyridins befindet sich *trans* zum Liganden **L8**. Das andere Donoratom  $\text{N}_b$  des Chelatliganden ist *trans*-ständig zum zweiten 2,2'-Bipyridin.  $\text{N}_c$  ist der Stickstoff der aromatischen Einheit vom Pyridinderivat **L8**. Die Auftragung der Werte demonstriert eine gute Korrelation zwischen Hammett-Parameter  $\sigma_p^+$  und der chemischen Verschiebung der Stickstoffatome. Die Geraden, die durch die Signale des 2,2'-Bipyridins verlaufen, besitzen eine negative Steigung. Komplementär verhält sich die Gerade der Signale, die der Pyridinstickstoff hervorruft. Damit zeigt sich, dass das System eine Balance der elektronischen Konfiguration schaffen will. Dem Defizit der Elektronendichte an den Stickstoffatomen der 2,2'-Bipyridinliganden, beispielsweise durch die Chlorfunktionalisierung verursacht, wird versucht, durch eine höhere Elektronendichte am aromatischen Stickstoff von **L8** entgegenzuwirken.

Der Vergleich der  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren zeigt, dass die elektronischen Substituenteneffekte die Donoratome der Liganden über das  $\pi$ -System des Aromaten beeinflussen. Neben dem Einfluss auf die Donoratome müssen somit die elektronischen Effekte der

funktionellen Gruppen auch auf das Zentralatom wirken. Dadurch können vor der Synthese mit Hilfe der Hammett-Parameter Aussagen auf die elektronische Struktur der Komplexe getroffen werden. Auf diese Weise, wäre eine maßgeschneiderte photochemische Modifikation der Rutheniumkomplexe durch Ligandsubstitution möglich.

### 3.3.7 Rekapitulation

Die Produkte der Ligandaustauschreaktionen mit NA wiesen eine schlechte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auf. Eine mühselige Entfernung des Kristallwassers war nötig. Deswegen wurde auf der Struktur von NA basierend ein alternativer Ligand retrosynthetisch geplant und dargestellt. Die in der Literatur<sup>[14,98,156]</sup> beschriebene Darstellung konnte nachvollzogen und optimiert werden, wodurch ein monodentater Pyridinligand, der eine labile Metall-Stickstoff-Bindung verspricht, eine IR-Markierung und verbesserte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufweist, erhalten wurde.

Der Einfluss der 2,2'-Bipyridinsubstituenten macht sich bei den Synthesen der Komplexe **K2.1** und **K3.1** am deutlichsten bemerkbar, da der Komplex mit der Carbonsäureestergruppe und dem starken elektronenziehenden Charakter am schwierigsten darzustellen war. Hierzu musste **L8** in Anwesenheit von Silber(I)hexafluorophosphat gegen die Chloride ausgetauscht werden. Bei der allgemeinen Methode wurden zuerst beide Chloridoliganden mit Hilfe von Silber(I)ionen gegen Wasser oder Aceton getauscht. Anschließend wurden die erhaltenen Intermediate mit dem Pyridinderivat zu den Komplexen **KX.1** umgesetzt.

Ferner musste die Darstellung von **K3.1** angepasst werden. Dort war eine Umsetzung mit Silber(I)hexafluorophosphat bei 50 °C nicht möglich, da die Chlorsubstitution bei diesen Bedingungen zu Nebenreaktionen führt. Durch die Anwesenheit von Silber(I)-ionen und Wasser bzw. Aceton, könnte eine nucleophile aromatische Substitution stattfinden. Dabei würde die Chlorgruppe am Liganden zuerst als Silber(I)chlorid eliminiert und anschließend durch das Nucleophil ersetzt, jedoch wäre hierzu eine Base nötig. Eine Umsetzung bei 25 °C konnte die Nebenreaktion unterdrücken und der gewünschte Komplex **K3.1** wurde erfolgreich hergestellt.

Die Synthese von **K4.1** konnte analog zur Literaturvorschrift<sup>[17]</sup> mit einem funktionalisierten Nicotinamidliganden vollzogen werden. Diese konnte jedoch nicht erfolg-

reich für die restlichen Komplexe angewendet werden, weshalb den Vorstufen zuerst mit Silber(I)hexafluorophosphat die Chloride entzogen werden mussten. Die auf diese Weise schwächer gebundenen Aceton- resp. Aqualiganden konnten anschließend unkompliziert gegen den Liganden **L8** ausgetauscht und somit die Produkte **K5.1**, **K6.1** und **K7.1** bereitgestellt werden.

Sowohl makroskopisch als auch mikroskopisch konnte die photochemische Variation der labilen Rutheniumkomplexe beobachtet wie auch nachgewiesen werden. Mit dem Auge sind die Farbunterschiede der Komplexlösungen zu sehen. Durch Korrelation zwischen Hammett-Parameter  $\sigma_p^+$  und den Absorptionsbanden der UV/Vis-Spektren konnte der elektronische Einfluss der Substituenten auf die Komplexe demonstriert werden. Elektronenzug der Liganden stabilisiert die Komplexe, indem das  $^3\text{MLCT}$ -Energieniveau begünstigt ist. Deswegen sind diese Verbindungen inert gegen Ligandaustauschreaktionen. Komplementär verhalten sich Komplexe mit elektronenschiebenden Resten am Liganden. Hier wird der  $^3\text{MC}$ -Zustand stabilisiert, wodurch der Ligandaustausch ermöglicht wird. Damit ist eine spezielle, planbare Anpassung für jede Anwendung der 2,2'-Bipyridinruthenium(II)komplexe möglich.

Die Signale der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie zeigten die Reinheit und die erfolgreiche Synthese der Komplexe und korrelieren mit dem Hammett-Parameter  $\sigma_p^+$ . Die Ergebnisse bestätigen den Trend, der bereits bei den photochemisch variierten Bis(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)chloridkomplexen beobachtet wurde. Wegen der guten Löslichkeit der Komplexe konnten 2D- $^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$ -HMBC-NMR-Experimente durchgeführt werden. Damit konnte die elektronische Konfiguration der Stickstoffdonoren charakterisiert werden und es ist ein Rückschluss auf die Energieniveaus der Komplexe möglich. Elektronenziehende Substituenten verringern die Elektronendichte am Metall und stabilisieren zusätzliche Elektronen auf dem Liganden. Deshalb stabilisieren diese Effekte die MLCT-Anregung, bei der ein Elektron vom Metall auf den Liganden migrieren wird. Umgekehrt wirkt Elektronenschub destabilisierend auf die MLCT-Übergänge und stabilisierend auf die MC-Zustände. Aufgrund hoher Elektronendichte am Aromaten wird der Reaktionsweg über die  $^3\text{MC}$ -Anregung wahrscheinlicher, denn zum einen trägt eine erhöhte Elektronendichte am Metall zur Stabilisierung des fünffach koordinierten Komplexes bei (Photoprodukt, vgl. Kapitel 1.1). Zum anderen ist die Lokalisierung des Elektrons auf dem Liganden destabilisiert.

Diese Komplexe wurden nach der Synthese und der Charakterisierung an die Kooperationspartner *Diller* (TUK, FB Physik) und *Riehn* (TUK, FB Chemie) im Rahmen des DFG-Projekts übergeben. Dort werden weitere Untersuchungen sowohl in der Gasphase als auch in Lösung durchgeführt, um den Einfluss der Substituenten auf die angeregten Zustände zu untersuchen.

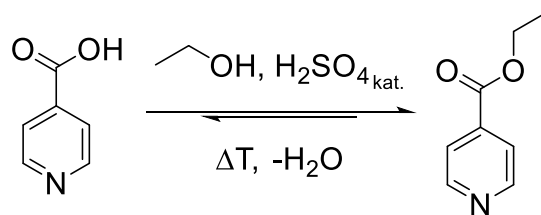
### 3.4 Photochemisch labile Rutheniumkomplexe mit funktionalisierten Pyridinliganden

Eine weitere Methode, um die Rutheniumkomplexe photochemisch zu verändern, ist die Substitution am monodentaten Pyridinliganden. Der Einfluss der Ligandfunktionalisierung auf die Ruthenium-Stickstoff-Bindung ist am besten zu untersuchen, wenn der Chelatligand keine weiteren elektronischen Einflüsse auf das Zentralatom bewirkt. Dies kann durch die Verwendung von unsubstituiertem 2,2'-Bipyridin als bidentater Ligand gewährleistet werden. Die zu untersuchenden Liganden sind zum Teil kommerziell verfügbar, trotzdem mussten wenige Pyridinderivate nach klassischen Syntheseverfahren hergestellt werden.

#### 3.4.1 Darstellung der funktionalisierten Pyridinliganden

Im Gegensatz zu den 2,2'-Bipyridinen gibt es eine breite Verfügbarkeit von 4-X-Pyridin-derivaten. So sind die Verbindungen mit Trifluormethyl-, Carboxyl-, Methyl-, *N,N*-Dimethylaminogruppe und Chlorid (als Hydrochlorid) als Substituent verfügbar. Neben dem nicht genannten, unfunktionalisierten Pyridin **L12** können 4-(Trifluormethyl)pyridin **L9**, 4-(Methyl)pyridin **L13** und 4-(*N,N*-Dimethylamino)pyridin **L15** per Ligandaustausch durch das Rutheniumzentralatom komplexiert werden. Um die in Kapitel 2 vorgestellte Übersicht zu vervollständigen, müssen aus *iso*-Nicotinsäure und 4-(Chlor)pyridin-Hydrochlorid die Derivate *iso*-Nicotinsäureethylester **L10**, *N*-(*iso*-Nicotinoyl)pyrrolidin **L11** und 4-(Ethoxy)pyridin **L14** synthetisiert werden.

Die Synthese des *iso*-Nicotinsäureethylesters erfolgte über eine Veresterung nach *Fischer*.<sup>[79]</sup> Analog zu den zuvor vorgestellten Veresterungen wurden konz. Schwefelsäure als Katalysator und Ethanol als Lösungsmittel eingesetzt, damit eines der Edukte im Überschuss vorliegt.



**Schema 3.32:** Fischer-Veresterung der *iso*-Nicotinsäure zu *iso*-Nicotinsäureethylester **L10**.

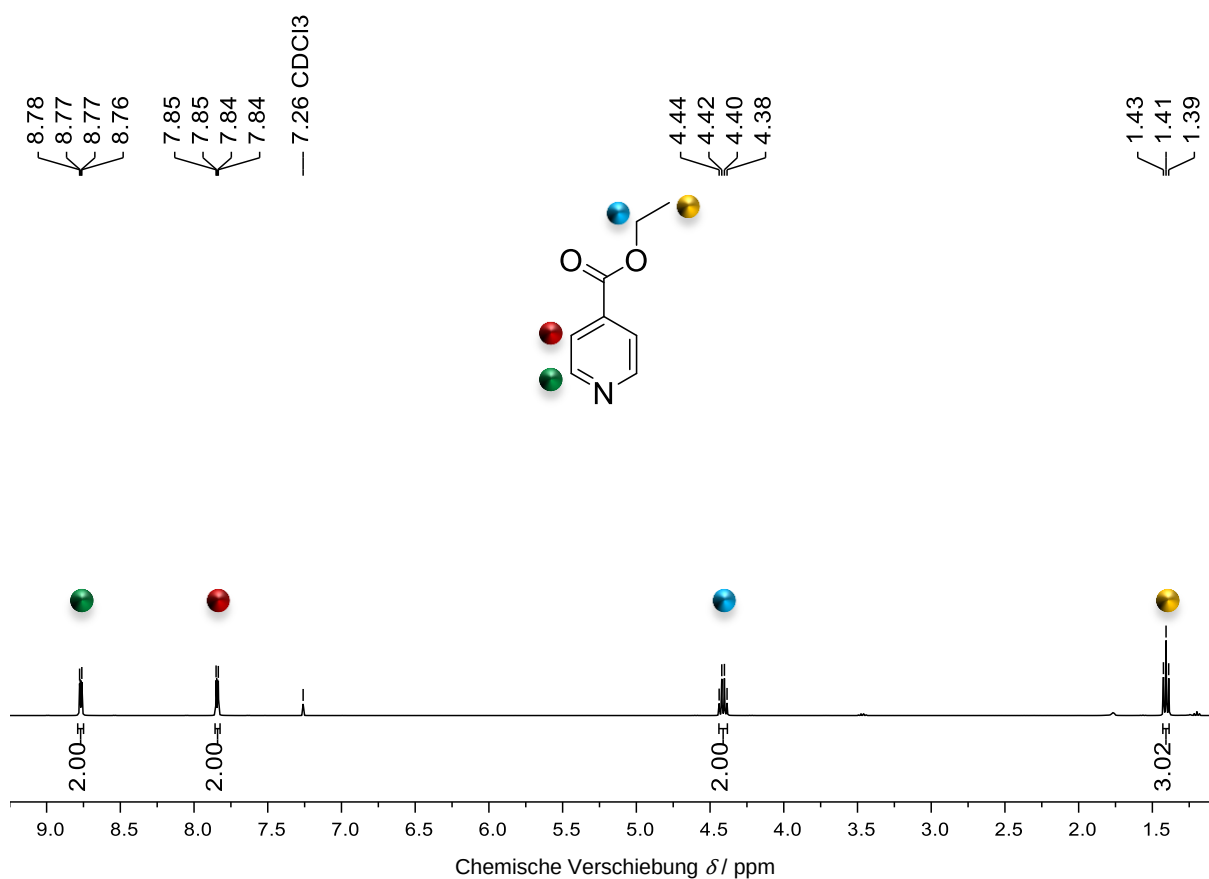
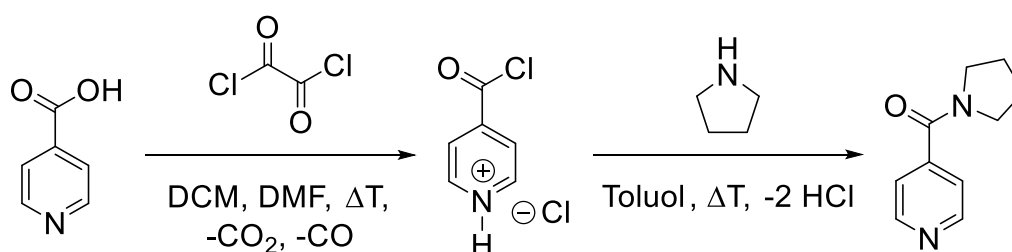


**Abbildung 3.30:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C) von **L10**.

Das Produkt konnte nach wässriger Aufarbeitung als blassgelbe Flüssigkeit elementaranalysenrein in einer Ausbeute von 72 % gewonnen werden. Die Signale der aromatischen Protonen liegen als dd bei einer chemischen Verschiebung von 8.77 ppm (grün) und bei 7.84 ppm (rot) vor, wobei der grünmarkierte Wasserstoff in direkter Nachbarschaft zum Stickstoff entschirmt ist. Die Signale der Protonen der Ethylkette wurden als Quartett bei einer Verschiebung von 4.41 ppm und als Triplet bei 1.41 ppm identifiziert.

Der in Kapitel 3.3 verwendete Ligand **L8** trägt die funktionelle Gruppe in 3-Position und kann hier somit nicht eingesetzt werden. Um eine ähnliche Verbindung in die Serie aufzunehmen, ist eine Funktionalisierung des *iso*-Nicotinsäureamids nötig. Dieser

Ligand wurde ausgehend von der *iso*-Nicotinsäure synthetisiert. Dazu musste zunächst das Säurechlorid gebildet werden, welches anschließend mit Pyrrolidin umgesetzt werden kann. Zuerst wurde die Synthese des Säurechlorids wie die Darstellung des Nicotinsäurechlorid-Hydrochlorids durchgeführt, jedoch wurde dadurch kein Produkt erhalten. Eine Literaturrecherche ergab, dass die Synthese womöglich aufgrund von Löslichkeitsproblemen scheitert. Deshalb wurde bei einem erneuten Versuch eine geringe Menge DMF zugesetzt.<sup>[164,165]</sup> Mit dieser Reaktionsführung konnte das Produkt gewonnen werden. Die Reaktionsgleichung ist in Schema 3.33 abgebildet. Das Säurechlorid wurde mit Pyrrolidin in Toluol zum Produkt umgesetzt.



**Schema 3.33:** Zweistufige Synthese des *N*-(*iso*-Nicotinoyl)pyrrolidin **L11**.

Der Ligand **L11** konnte nach wässriger Aufarbeitung mit einem halben Äquivalent Wasser in einer Ausbeute von 53 % isoliert werden. Das braune Öl zersetzt sich bei zu hohen Temperaturen, weshalb das Wasser nicht entfernt werden konnte. Diese Verunreinigung ist jedoch nicht störend, weil die weitere Umsetzung in wässrigem Medium durchgeführt wird. Die mittelmäßige Ausbeute ist wohl auf den ersten Schritt zurückzuführen, in dem die Abtrennung des Säurechlorids per Filtration erfolgte: Aufgrund des nicht vollständig entfernten *N,N*-Dimethylformamids könnte ein Teil des Säurechlorids mit den Lösungsmitteln abgetrennt worden sein. Somit wäre weniger Edukt vorhanden und es ist mit einer geringeren Ausbeute im zweiten Schritt zu rechnen.

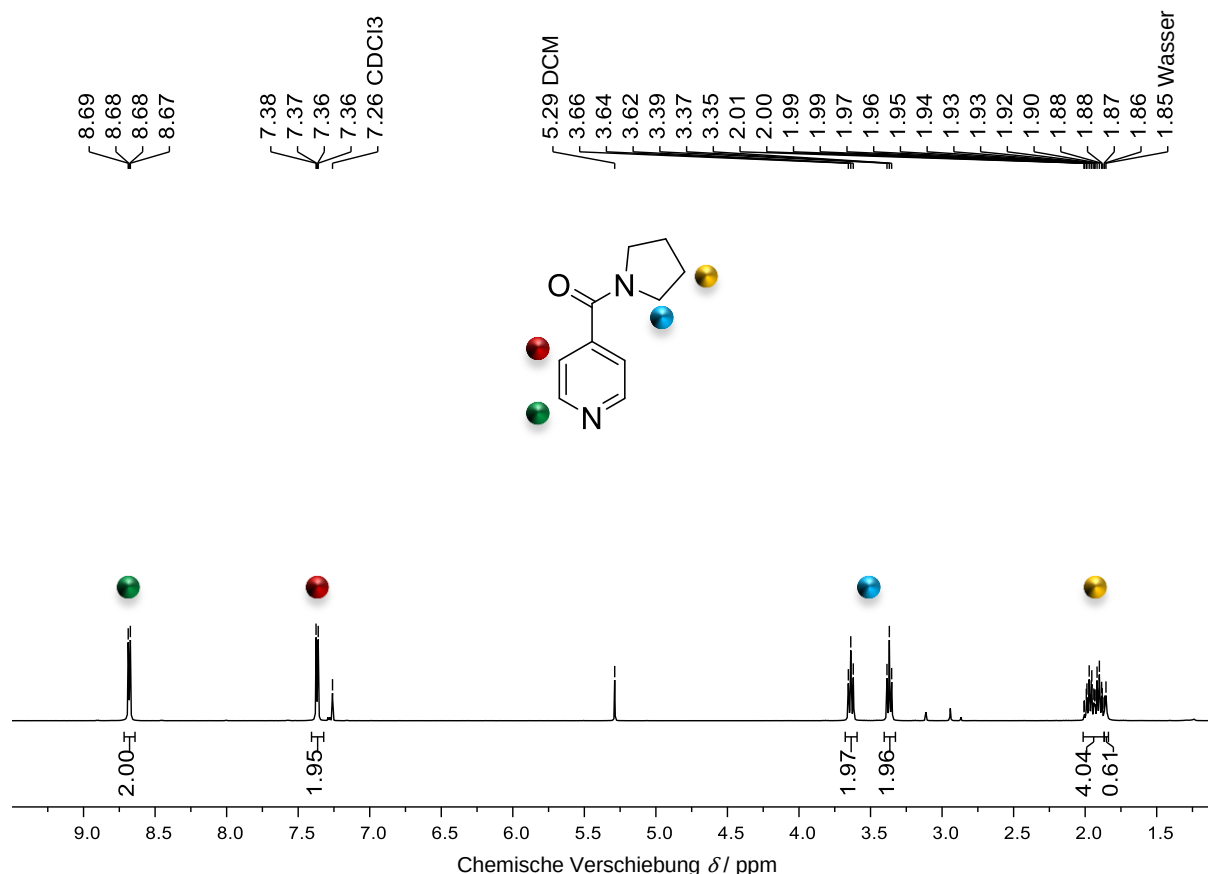


**Abbildung 3.31:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C) des *N*-(iso-Nicotinoyl)pyrrolidins **L11**.

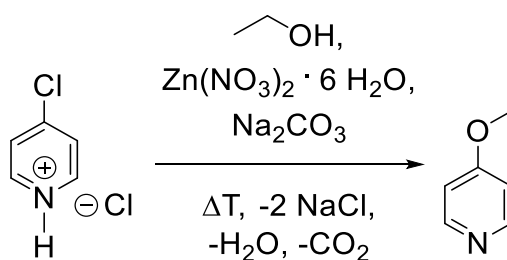
Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt im aromatischen Bereich aufgrund der Spiegelebene wieder ausschließlich zwei Signale, bei den chemischen Verschiebungen von 8.68 ppm und 7.37 ppm. Diese weisen die Multiplizität eines dd auf. Das Signal des grünmarkierten Protons, das neben dem Stickstoffdonoratom liegt, ist gegen den Wasserstoff in 3-Position (rot) entschirmt. Die Wasserstoffsignale der Pyrrolidineinheit spalten in zwei Triplets (blau) bei einer chemischen Verschiebung von 3.64 ppm und 3.37 ppm sowie einem Multiplett (gelb) von 2.01 – 1.86 ppm auf. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt noch minimale Verunreinigungen von Lösungsmittelrückständen. Die organischen Verunreinigungen konnten durch mehrstündiges Evakuieren der Flüssigkeit im Ölpumpenvakuum bei 25 °C entfernt werden, wodurch die Elementaranalyse lediglich eine Verunreinigung von 0.5 Äq. Wasser aufweist.

Als nächstes wurde ein Pyridinderivat mit elektronenziehendem Rest in 4-Position synthetisiert. Hier wurde aufgrund der Analogie zu 4,4'-Diethoxy-2,2'-bipyridin **L7** eine Ethoxygruppe ausgewählt. Retrosynthetisch lässt sich eine solche Gruppe mittels nucleophiler aromatischer Substitution am 4-Chloropyridin im Liganden verankern.

Dafür ist in der Theorie eine elektronenziehende Gruppe, die den Übergangszustand stabilisiert, notwendig.<sup>[14]</sup>

Obwohl das Stickstoffheteroatom diese Rolle erfüllt, wurde eine Synthese gewählt, die auf einen Katalysator zurückgreift, da der Elektronenzug im Vergleich zur klassischerweise verwendeten Nitrogruppe schwach ist. *Williams et al.*<sup>[166]</sup> beschreiben für die nucleophile aromatische Substitution am 4-Chlorpyridin einen einfachen Zinkkatalysator, der mit 20 verschiedenen Nucleophilen gute Umsätze und gute Ausbeuten liefert. Darunter sind die drei Alkohole Methanol, Ethanol und *iso*-Propanol.

Das 4-Chlorpyridin ist laut Herstellerangaben temperaturempfindlich<sup>[167]</sup>, was auch nach der Deprotonierung von 4-Chlorpyridin-Hydrochlorid beobachtet wurde. Deshalb wurde für die katalysierte Substitutionsreaktion die protonierte Verbindung eingesetzt. Aufgrund der durch Kaliumcarbonatzugabe herbeigeführten basischen Bedingungen wird sowohl der Alkohol als auch das Pyridiniumkation deprotoniert. In Schema 3.34 ist die Reaktionsgleichung dargestellt. Es wurden 2.5 mol-% Zinkkatalysator und 1 Äq. Base eingesetzt.



**Schema 3.34:** Zinkkatalysierte Substitution des 4-Chlorpyridin-Hydrochlorids mit *in situ* gebildetem Ethanolat zu **L14**.

Das Produkt konnte nach Extraktion der wässrigen Aufarbeitungslösung als bernsteinfarbenes Öl in einer Ausbeute von 22 % erhalten werden. Wie bei der vorherigen Verbindung **L11** weist der hier synthetisierte Ligand 4-(Ethoxy)pyridin **L14** 0.6 Äq. Wasser auf. Aufgrund des hohen Siedepunktes von Wasser und da es die nachfolgende Umsetzung nicht stört, wurde das Lösungsmittel nicht weiter entfernt.

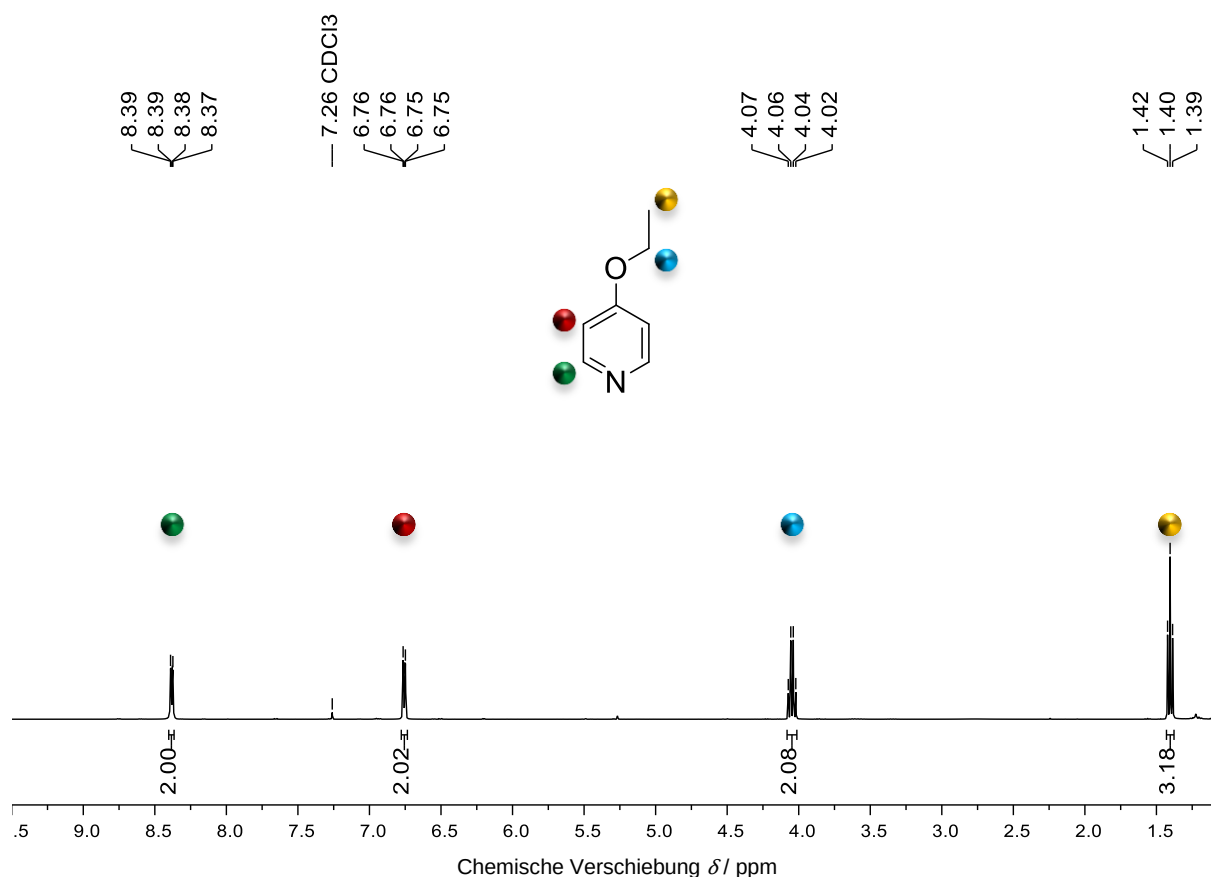
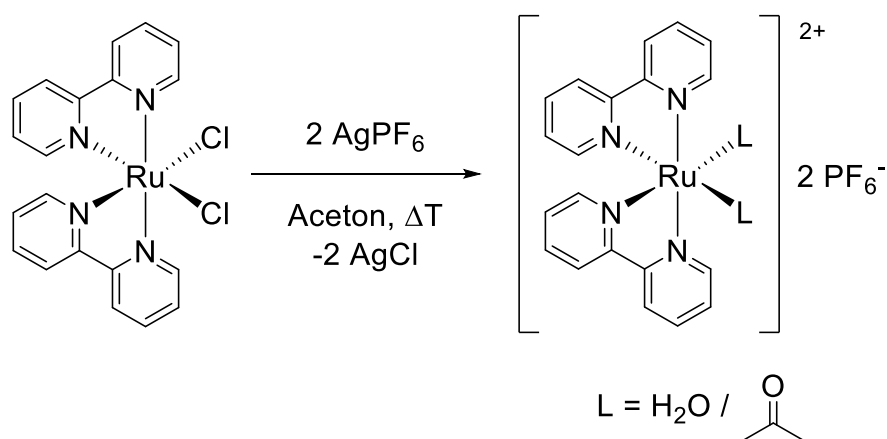


**Abbildung 3.32:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C) des 4-(Ethoxy)pyridins **L14**.

Analog zu den vorherigen Verbindungen treten die aromatischen Signale des Liganden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgrund der Symmetrie des Moleküls als dd auf. Das Signal des grüngefärbten Protons, welches dem Heteroatom am nächsten ist, ist entschirmt bei einer chemischen Verschiebung von 8.38 ppm zu finden. Das zweite aromatische, rotmarkierte Wasserstoffsignal ist bei einer chemischen Verschiebung von 6.76 ppm zu identifizieren. Diese Hochfeldverschiebung ist auf die funktionelle Gruppe mit starkem Elektronenschub zurückzuführen. Die Signale der Alkylkette spalten in ein Quartett bei einer chemischen Verschiebung von 4.05 ppm und in ein Triplett bei einer chemischen Verschiebung von 1.40 ppm auf. Sowohl das Muster und die Entschirmung des Quartetts als auch das eher abgeschirmte Triplett sind charakteristisch für die funktionelle Gruppe.

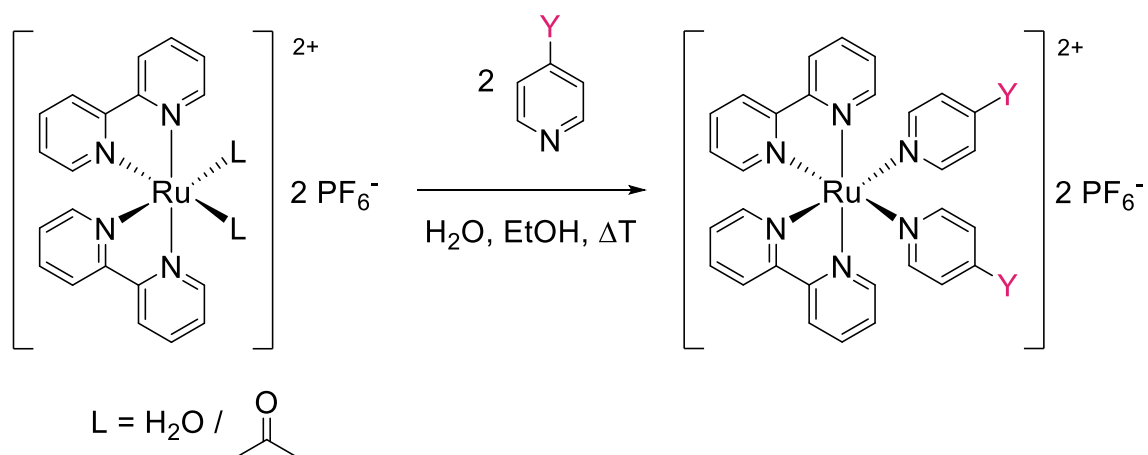
### 3.4.2 Darstellung der Bis(2,2'-bipyridin)bis(4-X-pyridin)ruthenium(II)komplexe nach allgemeiner Methode

Nachdem die Zusammenstellung der Liganden reibungslos verlief, konnte die Komplexierung durchgeführt werden. Anders als in Kapitel 3.3 konnten die Komplexe in diesem Kapitel schnell und einfach nach einer allgemeinen, zweistufigen Synthese hergestellt werden. Hierbei wurde das Wissen aus dem vorigen Kapitel angewandt. Der erste Schritt beinhaltet eine dissoziative Bindungsspaltung zwischen dem Zentralatom und den Chloriden. Dazu wurde das Edukt **K4** in Aceton mit Silber(I)hexafluorophosphat umgesetzt. Es ergibt sich ein 18 VE Komplex, der doppelt positiv geladen ist und zwei Lösungsmittelmoleküle koordiniert (Schema 3.35). Nach dem Durchmischen der Reaktionskomponenten wurde eine violettfarbene Lösung beobachtet. Nach kurzer Zeit bildete sich ein farbloser Feststoff.



**Schema 3.35:** Erster Ligandaustausch, Entfernen der Chloridoliganden aus **K4**.

Die dabei entstandenen, unlöslichen Nebenprodukte, wie beispielsweise Silber(I)-chlorid, wurden per Filtration abgetrennt. Das Zwischenprodukt wurde nicht vollständig isoliert, sondern es wurde lediglich das Lösungsmittel entfernt. Die somit erhaltenen Komplexe wurden in einem zweiten Ligandaustausch mit zwei Äquivalenten der funktionalisierten Pyridinliganden umgesetzt.



**Schema 3.36:** Zweiter Ligandaustausch, Einführung des funktionalisierten Pyridinliganden.

Die Umsetzungen lieferten gute bis sehr gute Ergebnisse. Eine einheitliche Ausbeute der Reaktionen war den bisherigen Daten zufolge nicht zu erwarten. Ungeachtet dessen ist es möglich, dass die Synthesen wegen des einheitlichen ersten Schritts und der damit verbundenen Aktivierung des Zwischenprodukts ähnliche Ausbeuten liefern. In Tabelle 3.5 sind die Ausbeuten der einzelnen Komplexe der Reihe „**K4.Y**“ aufgetragen. Auf den ersten Blick ist kein Trend zu erkennen, da die Ausbeuten unabhängig vom Hammett-Parameter variieren.

**Tabelle 3.5:** Ausbeute der Komplexsynthesen der Verbindungen **K4.2** – **K4.8**, sowie die dazugehörigen Hammett-Parameter  $\sigma_p^+$ .<sup>[67,68]</sup>

| Komplex     | Y                                   | Hammett-Parameter $\sigma_p^+$ | Ausbeute / % |
|-------------|-------------------------------------|--------------------------------|--------------|
| <b>K4.2</b> | CF <sub>3</sub>                     | 0.61                           | 48           |
| <b>K4.3</b> | COOEt                               | 0.48                           | 26           |
| <b>K4.4</b> | CON(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ) | 0.10 <sup>a</sup>              | 15           |
| <b>K4.5</b> | H                                   | 0.00                           | 48           |
| <b>K4.6</b> | Me                                  | -0.31                          | 76           |
| <b>K4.7</b> | OEt                                 | -0.81                          | 61           |
| <b>K4.8</b> | NMe <sub>2</sub>                    | -1.70                          | 49           |

<sup>a</sup> Hammett-Parameter  $\sigma_p^+$  von CONMe<sub>2</sub>

Wegen der elektronenschiebenden Effekte des Substituenten, sollten die Liganden mit den kleinsten Hammett-Parametern die größte Elektronendichte am Stickstoffatom besitzen. Daraus folgen eine bessere  $\sigma$ -Donoreigenschaft der Liganden sowie stärkere Stickstoff-Ruthenium-Bindungen. Kurzum, die Komplexe mit Liganden, deren funktionelle Gruppe sich durch einen kleinen Hammett-Parameter auszeichnet, sollten stabiler sein. Aufgrund des dynamischen Gleichgewichts des letzten Reaktionsschrittes infolgedessen wäre bei Verbindungen mit kleineren Hammett-Parametern eine größere Ausbeute zu erwarten.

Die Aufarbeitung der Verbindungen ist infolge von Polaritäts- und Löslichkeitsunterschieden alledings nicht einheitlich. So mussten die Komplexe **K4.6** und **K4.7** nur einmal kristallisiert werden, wohingegen die Verbindungen **K4.4** und **K4.8** drei- bis viermal umkristallisiert werden mussten, um noch vorhandene Nebenprodukte zu entfernen. Ein anfängliches Problem der Aufarbeitung war die Entfernung von Silber(I)salzen. Die Komplexe sind sehr gut löslich in Nitromethan, jedoch schlecht in anderen organischen Lösungsmitteln. Scheinbar besitzen auch die Silber(I)salze eine gute Löslichkeit in diesem Solvens, denn Nitromethan wurde oft bei der Kristallisation eingesetzt, wobei die Silber(I)verunreinigungen nicht abgetrennt werden konnten. Schließlich konnte die Aufreinigung durch z.T. mehrfache Filtration über Aluminiumoxid, Siliziumoxid oder einer Kombination aus beiden umgesetzt werden. Mit diesem Schritt verblieb jedoch oft ein Teil der hergestellten Verbindungen auf den Oxiden, was anhand der Verfärbung des zuvor farblosen Materials beobachtet werden konnte.

### 3.4.3 Einfluss der Substituenten

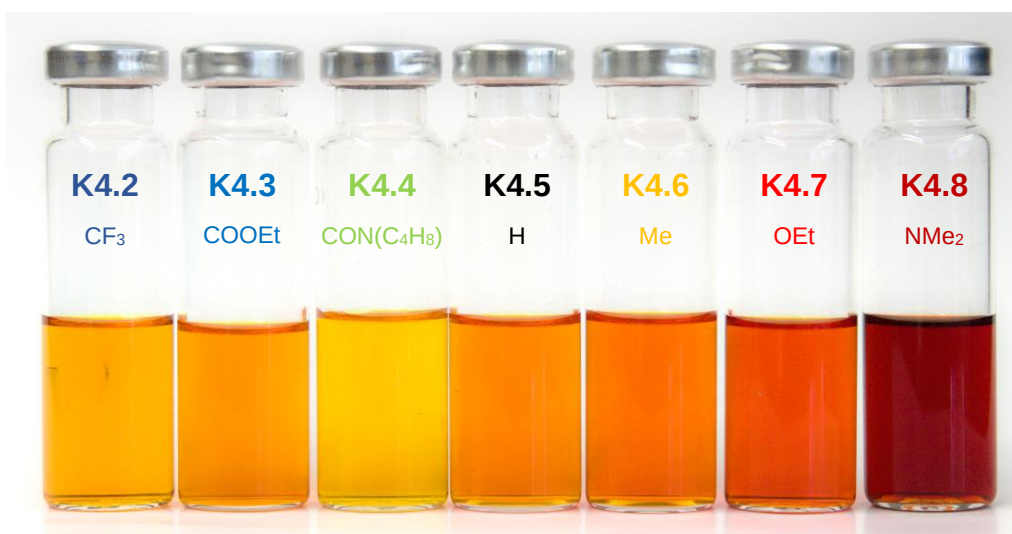


**Abbildung 3.33:** Aufnahme der Komplexe **K4.2** – **K4.8** in Nitromethan.

Das Foto der Komplexlösungen (Abbildung 3.33) zeigt makroskopisch den Einfluss der Substituenten auf die Verbindungen. Auffällig ist der Farbverlauf von Verbindung **K4.2** bis **K4.8** (Serie **K4.Y**), bei welchen die Intensität und der Rotanteil zunimmt. Die Lösung von **K4.4** passt nicht zu diesem Verlauf.

Diese Verbindungen wurden spektroskopisch untersucht. Als erstes wurden die UV/Vis-Spektren der Komplexe aufgenommen, was nicht in DCM möglich war. Die hier gezeigten Komplexe benötigen deutlich polarere Lösungsmittel, wie beispielsweise Nitromethan, Acetonitril oder Aceton, wobei Aceton und Nitromethan wegen der Eigenabsorption keine Verwendung fanden. Die Banden der beiden Lösungsmittel liegen in einem Bereich von 200 – 300 nm.<sup>[168]</sup> Damit blieb nur das koordinierende Lösungsmittel Acetonitril, welches die Lage der Banden durch die Photoreaktion beeinflusst. Bei dieser Photoreaktion wird ein Pyridinderivat dissoziiert. Anschließend bildet sich das Photoprodukt, indem ein Lösungsmittelmolekül koordiniert wird (vgl. Kapitel 1.1). Um diesen Einfluss des Lösungsmittels zu vermeiden, wurden die Lösungen hergestellt und dann zügig vermessen. Dennoch ist die Photoreaktion nicht ausgeschlossen.

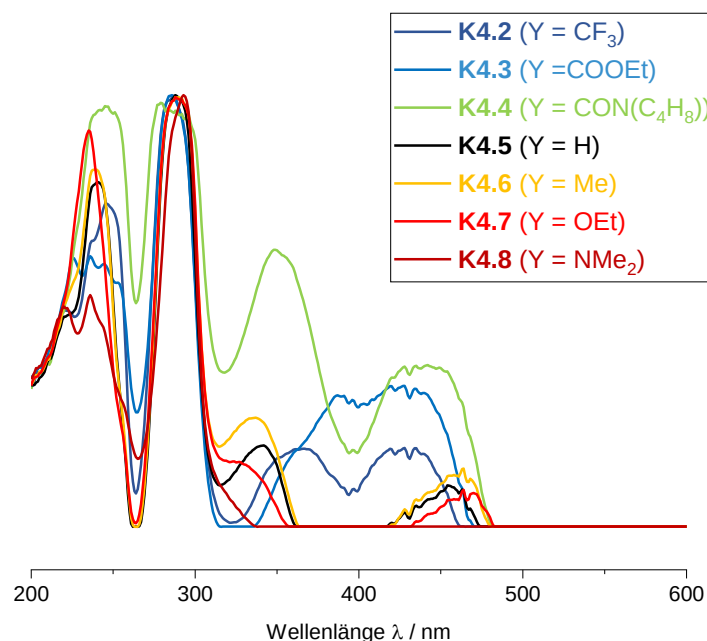


**Abbildung 3.34:** Vergleich der normierten UV/Vis-Absorptionsspektren (CH<sub>3</sub>CN, 25 °C) der Komplexlösungen von **K4.Y**.

In Abbildung 3.34 sind die normierten UV/Vis-Absorptionsspektren der Komplexlösungen in Acetonitril gezeigt. Die Absorptionsbanden im Bereich 200 – 300 nm variieren hier stark in ihrer Lage aber auch z.T. in ihrer Lage, Form und Intensität. Dies wurde bei den vorangegangenen Spektren nicht festgestellt und deutet darauf hin, dass diese Signale dem LC-Übergang der Pyridinliganden zugeordnet werden können. Demgegenüber verändert sich die Lage der LC-Banden vom 2,2'-Bipyridin nur minimal. Diese Signale bewegen sich in dem Bereich von 280 – 300 nm.<sup>[141–143,146,147]</sup> Damit hat der Substituenteneffekt der Pyridinderivate auch einen Einfluss auf die elektronische Konfiguration der bidentaten Chelatliganden, obgleich diese Einwirkung gering ausfällt. Stärker werden die MLCT-Banden durch die elektronischen Effekte verändert. Ein MLCT-Übergang a) wurde im Wellenlängenbereich 300 – 390 nm lokalisiert, der MLCT-Transfer b) konnte den Banden zwischen 400 – 500 nm zugeordnet werden.<sup>[141–143,146,147]</sup> Die beiden Bandensätze werden jedoch unterschiedlich von den Substituenten beeinflusst. Dies ist bei den elektronenziehenden Gruppen gut zu erkennen, denn je stärker der Elektronenzug ist, desto kürzer ist der Abstand zwischen den Signalen. Im Fall von Verbindung **K4.3** (Esterfunktion) überlagern die Absorptionsbanden und sind sehr breit.

Das Spektrum von **K4.8** (*N,N*-Dimethylaminogruppe) zeigt keinerlei MLCT-Banden. Es wurde hier auch eine Probe mit höherer Konzentration vermessen, die trotz höherer allgemeiner Intensität keine Absorptionsbanden in diesem Bereich aufweist. Entweder ist die Intensität dieser Banden für diesen Komplex zu schwach, um sie mit den verfügbaren Geräten zu vermessen, oder diese Übergänge sind aufgrund der elektronischen Struktur verboten. Eine andere Möglichkeit ist, dass die Photoreaktion sehr schnell abläuft und nicht der Komplex **K4.8** vermessen wurde, sondern das Photoprodukt.

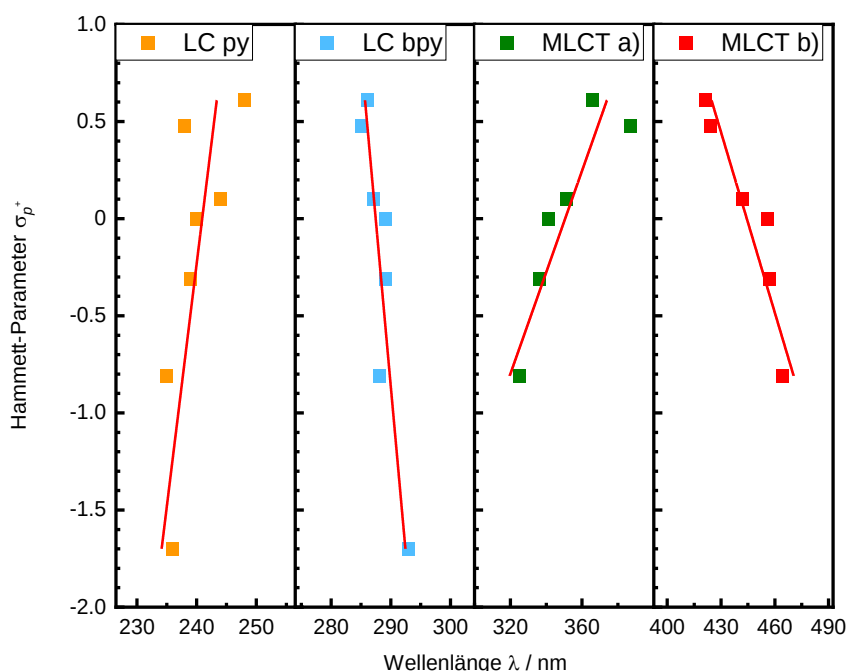


**Abbildung 3.35:** Vergleich der UV/Vis-Absorptionsbanden der Komplexe **K4.Y** mit den Hammett-Parametern  $\sigma_p^+$  (mit Pyridin (py) und 2,2' Bipyridin (bpy)).

Abbildung 3.35 zeigt die graphische Auftragung der Absorptionsbanden gegen die Hammett-Parameter. Die lineare Abhängigkeit der Signale von den Konstanten ist für jeden Übergang gut zu erkennen. Die Steigungen der LC-Banden verhalten sich konträr zueinander. Analog ist die Steigung der Maxima des MLCT-Transfers der Reihe a) positiv und die der Reihe b) negativ.

Die Banden der Elektronenübergänge am Pyridinligand werden von elektronenziehenden Substituenten bathochrom verschoben, wodurch eine Stabilisierung dieses Übergangs erfolgt. Laut Literatur<sup>[4,144,145]</sup> sollte ein Elektronenschub den  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang begünstigen, jedoch werden dort nicht komplexierte, sondern organische

Aromaten betrachtet. Die negative Steigung der LC-Banden des 2,2'-Bipyridins ist einleuchtend, denn der Pyridinligand beeinflusst über den *trans*-Effekt auch den bidentaten Chelatligand und somit dessen  $\pi$ -System. Wenn das  $\pi$ -System elektronisch beeinflusst wird, ändert sich die Lage der LC-Niveaus und folglich auch die Lage der Absorptionsbanden. Wie in Kapitel 3.3.6 beschrieben, könnte wegen den gegenläufigen Steigungen der MLCT-Banden a) und b) vermutet werden, dass hier der dd-Übergang statt des MLCT-Transfers beobachtet wurde. Damit könnten die entgegengesetzten Steigungen erklärt werden, da eine Stabilisierung des MLCT-Übergangs mit einer Destabilisierung des dd-Elektronentransfers einhergeht. Um diese Theorie zu bestätigen müssen weitere Experimente in den Forschungsgruppen *Diller* und *Riehn* durchgeführt werden, die den  $^3\text{MLCT}$ - und  $^3\text{MC}$ -Zustand genauer charakterisieren. Dennoch zeigen diese Ergebnisse die photochemische Variation der Rutheniumkomplexe aufgrund der elektronischen Substituenteneffekte.

Die in Abbildung 3.36 gezeigten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren stützen die Ergebnisse der UV/Vis-Spektroskopie. Der Diazadienligand wird durch die Substituenteneffekte des Pyridins wenig bis gar nicht beeinflusst. Die Abweichung der Protonensignale des 2,2'-Bipyridins liegt in einem Bereich von  $\pm 0.04$  ppm. Diese Abweichung kann auch von Lösungsmittelleffekten oder der Messungenauigkeit hervorgerufen werden. Deshalb werden diese Daten nicht mit den Hammett-Parametern der Pyridin-substituenten verglichen. Das gleiche Aufspaltungsmuster und die ähnliche chemische Verschiebung sind jedoch charakteristisch für eine erfolgreiche Synthese der Komplexe.

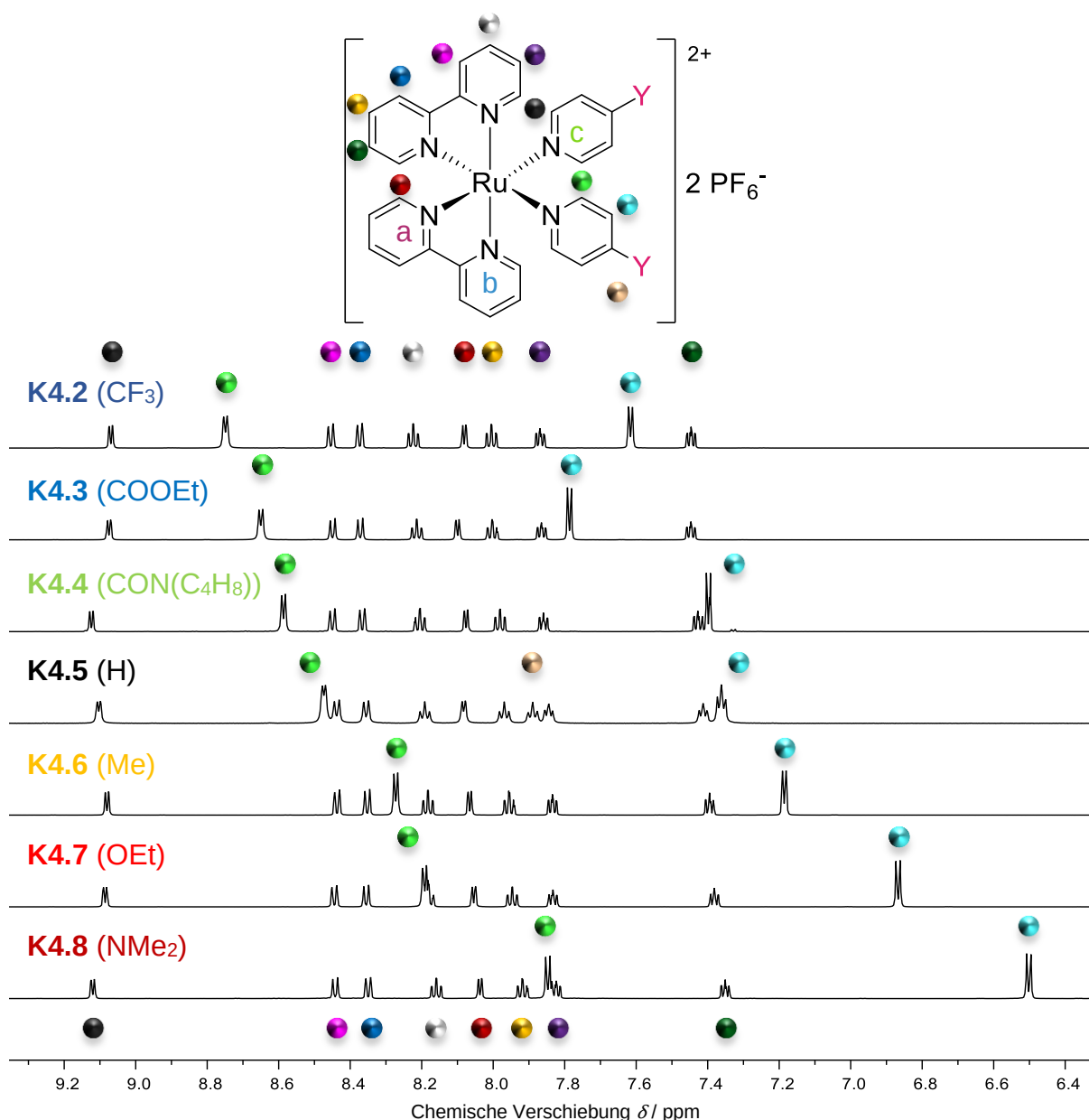


**Abbildung 3.36:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (600.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , 20 °C) der Komplexreihe **K4.Y**.

Anders verhalten sich die Signale der Pyridinderivate, deren chemische Verschiebungen in Abhängigkeit vom Substituenten stark variieren. Diese Signale treten als dd auf, mit Ausnahme von **K4.5**, denn dort liegt Pyridin als Ligand vor. Diesbezüglich koppelt das Proton in 3-Position mit zwei chemisch nicht äquivalenten Wasserstoffkernen, weshalb das hochfeldverschobene Signal als Triplett auftritt. Ferner wurden die Signale der 2- und 3-Position der Pyridinliganden gegen die Hammett-Parameter  $\sigma_p^+$  der Substituenten aufgetragen (vgl. Abbildung 3.37). Daraus folgt eine lineare Abhängigkeit zwischen den Parametern und der chemischen Verschiebung.

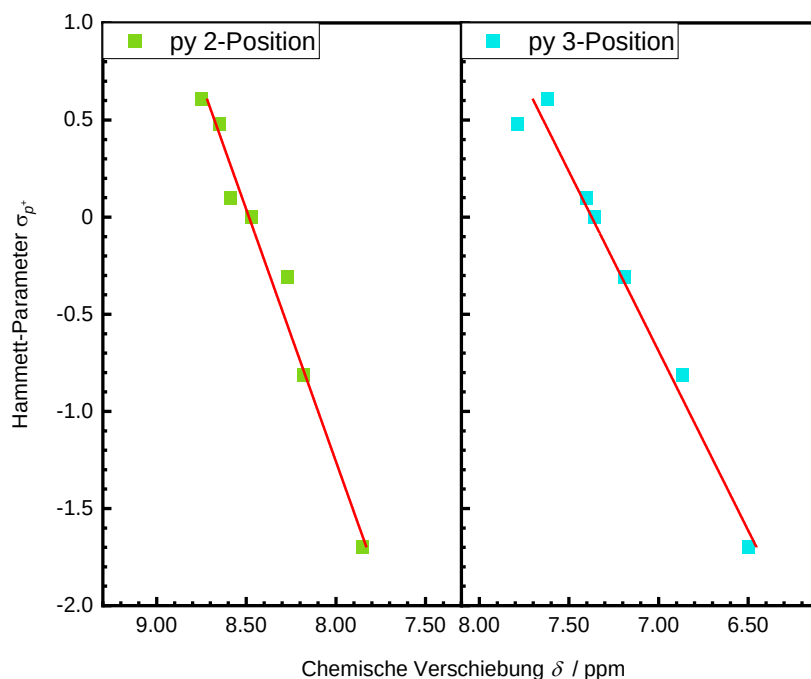


**Abbildung 3.37:** Vergleich der Pyridinprotonensignale der Verbindungen **K4.2** – **K4.8** mit den Hammett-Parametern  $\sigma_p^+$ .

Wie bei den Substituenten der Diiminliganden führt Elektronenzug zu einer Hochfeldverschiebung und Elektronenschub zu einer Entschirmung. Damit ergibt sich eine lineare Abhängigkeit zwischen der chemischen Verschiebung  $\delta$  der Wasserstoffsignale des Pyridinliganden und den dazugehörigen Hammett-Parametern  $\sigma_p^+$ . Der Effekt ist in 3-Position deutlich stärker als in 2-Position, was an der geringeren Differenz der chemischen Verschiebung der Protonen in der 2-Position zu erkennen ist. Dies wird durch das elektronenziehende Stickstoffatom hervorgerufen, dessen elektronischer Effekt die *ortho*-Position stärker beeinflusst als die weiter entfernte *meta*-Position. Analog wirkt der elektronische Substituenteneinfluss stärker auf das Wasserstoffatom in 3-Position als auf das Proton in 2-Position. Anscheinend bewirkt die Esterfunktion (**K4.3**) einen stärkeren Elektronenzug in *ortho*-Position als die Trifluoromethylgruppe (**K4.2**). Dadurch wird der Wasserstoffkern in 3-Position des Pyridins von Verbindung **K4.3** ( $Y = \text{COOEt}$ ) in Bezug auf das äquivalente Protonensignal von Komplex **K4.2** ( $Y = \text{CF}_3$ ) entschirmt. Womöglich ist dies auf die Kombination des (-I)- und des (-M)-Effekt der Esterfunktion zurückzuführen. Die Trifluormethylgruppe hingegen übt ausschließlich einen sehr starken (-I)-Effekt aus. Diese Vermutung gilt aber nur für die zum Substituenten ständige *ortho*-Position.

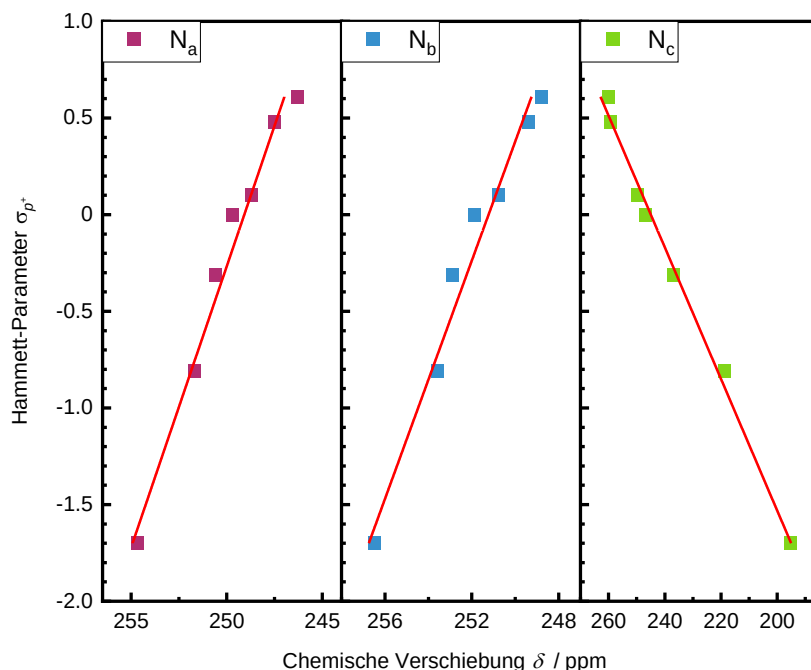


**Abbildung 3.38:** Vergleich der  $^{15}\text{N}$ -NMR-Signale der Verbindungen **K4.Y** mit den Hammett-Parametern  $\sigma_p^+$ .

Abschließend wurden die experimentell bestimmten Stickstoffsignale gegen die Hammett-Parameter  $\sigma_p^+$  aufgetragen und miteinander verglichen (Abbildung 3.38). Die Steigungen der Geraden verhalten sich zu jenen der Komplexserie **KX.1** invers. Dies ist aufgrund des Verankerns der Substituenten am monodentaten Pyridin plausibel. Die elektronischen Effekte der funktionellen Gruppen beeinflussen zuerst das Stickstoffdonoratom. Dieses wirkt auf das Ruthenium und darauf gründet die Elektronendichteververschiebung am Stickstoff der Diazadienliganden. Überdies ist die Einflussnahme der Substituenten auf die Stickstoffkerne der Pyridinderivate am größten. Dies wird durch die Differenz der chemischen Verschiebungen der Stickstoffkerne deutlich. Bei dem Pyridinring ergibt sich ein Unterschied der chemischen Verschiebung von 64.9 ppm. Im Gegensatz dazu wurde die Differenz in Bezug auf die 2,2'-Bipyridinliganden auf 8.4 ppm ( $N_a$ ) und 7.7 ppm ( $N_b$ ) berechnet. Insofern sollten sich die elektronischen Substituenteneffekte stark auf die Stickstoff-Ruthenium-Bindung und gleichzeitig auf die Lage der angeregten Zustände auswirken. Die Lage der CT-Energieniveaus und die Lebensdauer der Anregungszustände der Komplexe wird in den Arbeitskreisen *Diller* (FB Physik, TUK) und *Riehn* (FB Chemie,

TUK) sowohl in Lösung als auch in der Gasphase bestimmt, weshalb die Verbindungen an die Forschungsgruppen übergeben wurden.

### 3.4.4 Rekapitulation

Neben den Liganden, die über den Handel bezogen wurden, konnten die Pyridinderivate *iso*-Nicotinsäureethylester **L10**, *N*-(*iso*-Nicotinoyl)pyrrolidin **L11** und 4-(Ethoxy)pyridin **L14** synthetisiert werden. Dabei fanden die bisher vorgestellten Synthesen der *Fischer*-Veresterung<sup>[79]</sup> und die Herstellung eines heteroaromatischen, sekundären Amids<sup>[98,164,165,169]</sup> Anwendung. Die letztgenannte Verbindung **L14** konnte mit Hilfe einer zinkkatalysierten, nucleophilen aromatischen Substitution aus 4-Chloropyridin hergestellt werden.

Wie auch die Ligandsynthese profitierte die Komplexsynthese der Verbindungen **K4.2** – **K4.8** von dem erlangten Wissen aus Kapitel 3.3. Mit Hilfe von Silber(I)hexafluorophosphat konnten die Chloride aus Komplex **K4** mühelos entfernt werden. Durch die Anwesenheit von Wasser resp. Aceton, welches als Reaktionsmedium eingesetzt wurde, konnte ein 18 VE Komplex erhalten werden. Diese Verbindungen wurden in einer zweiten Ligandaustauschreaktion in Anwesenheit der Liganden **L9** – **L15** zu den gewünschten Komplexen umgesetzt.

Danach wurden diese Verbindungen mittels UV/Vis-, <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>15</sup>N-NMR-Spektroskopie untersucht und miteinander verglichen. Selbst makroskopisch ist der Einfluss der Substituenten am Pyridinliganden auf die Komplexe anhand der Farbvariation der Komplexlösungen zu erkennen. Die UV/Vis-Spektren zeigen, dass die Position der ersten LC-Bande für die monodentaten Liganden variiert. Die LC-Bandenlage der 2,2'-Bipyridine wird zwar nicht stark beeinflusst jedoch variiert diese leicht. Die Lage beider Banden, die dem MLCT-Übergang zugeordnet wurden, wird stark verschoben. Außerdem ist der Einfluss der Substituenteneffekte auf die MLCT-Signalsätze gegenläufig.

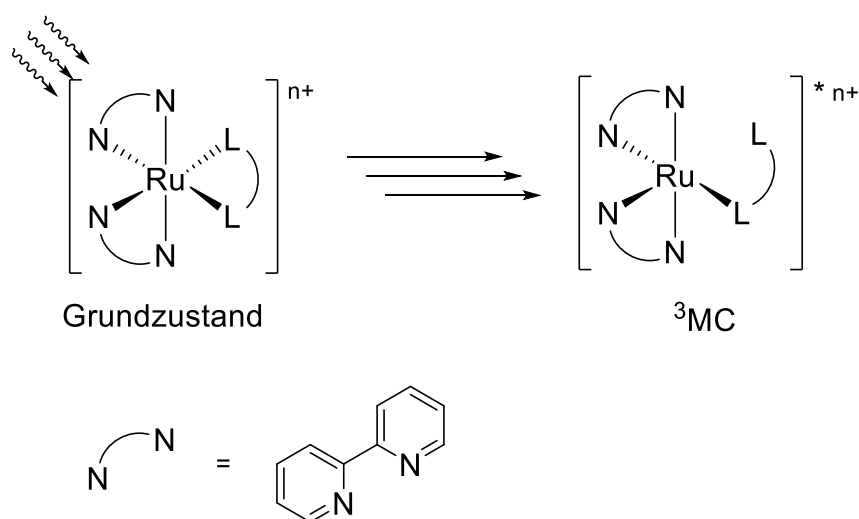
Die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie untermauern die Ergebnisse der vorigen Kapitel und auch jene der UV/Vis-Spektroskopie dieses Abschnittes. Somit führt ein Elektronenmangel durch die elektronenziehenden Substituenten am Pyridinderivat zur Entschirmung der Protonensignale der monodentaten Liganden. Bei Elektronenschub erfolgt eine Abschirmung, wodurch sich eine lineare Abhängigkeit zwischen

Hammett-Parametern  $\sigma_p^+$  und der chemischen Verschiebung  $\delta$  der Wasserstoffsignale ergibt. Analog verhalten sich die Stickstoffkerne der Pyridinliganden, die durch die  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie untersucht wurden. Außerdem ist die Wechselwirkung auf die Signale der Stickstoffdonoratome des 2,2'-Bipyridins invers. Dies lässt einen Rückschluss auf die elektronische Konfiguration der Rutheniumkomplexe zu und zeigt das photochemische Einstellen dieser Verbindungen, denn der Elektronenschub bzw. -zug wirkt sich auf die elektronische Struktur der Stickstoffdonoren aus. Damit sollten elektronenziehende Substituenten die Donorstärke dieser Liganden schwächen und elektronenschiebende stärken. Dadurch sind maßgeschneiderte Anpassungen speziell für die gewünschte Anwendung der 2,2'-Bipyridinruthenium(II)komplexe vorhersagbar, planbar und durchführbar.

### 3.5 Photochemisch stabile Rutheniumkomplexe

Neben den zwei photochemisch labilen Komplexserien konnten zwei Verbindungsreihen mit drei bidentaten Liganden hergestellt werden. Die photochemische Stabilität dieser Komplexe beruht auf dem Chelateffekt<sup>[170]</sup>. Dieser ist experimentell nachgewiesen und begründet die Beständigkeit der Chelatkomplexe auf der Entropieänderung, die auftritt, wenn bidentate Chelatliganden zwei monodentate Liganden aus dem Komplex verdrängen.<sup>[171]</sup> Ferner müssen zwei Bindungen gespalten werden, um einen Chelatliganden zu dissoziieren. Wird also eine Bindung zwischen Metallion und Donoratom gebrochen, so befindet sich dieses Donoratom aufgrund der zweiten Metall-Ligand-Bindung noch in unmittelbarer Nähe des Zentralatoms. Eine zum Ausgangskomplex führende koordinative Bindungsbildung zwischen dem zuvor dissoziierten Donoratom und Metall ist verglichen mit monodentaten Liganden, die solvatisiert werden, somit wahrscheinlicher.<sup>[80,170,171]</sup>

Die in Kapitel 1.1 gezeigte Photoreaktion verläuft über den  $^3\text{MC}$ -Zustand, bei dem eine Bindung gebrochen wird. Koordiniert das Zentralatom lediglich Chelatliganden, müssen zwei Bindungen zwischen dem Ruthenium und den Donoratomen gebrochen werden, um einen Liganden zu dissoziieren. Doch mit Hilfe der photochemischen Anregung wird nur eine Bindung zwischen Metall und Ligandatom gebrochen, wodurch der Ligand nicht vollständig dissoziiert, sondern nur noch monodentat gebunden ist (vgl. Schema 3.37).



**Schema 3.37:** Photoreaktion von Rutheniumkomplexen mit drei Chelatliganden.

Im Fall von Kapitel 1.1 wird der monodentate Ligand solvatisiert und steht wegen der Solvatationshülle für eine erneute Koordination nicht zur Verfügung. Im Fall eines Chelatliganden verbleibt das Donoratom in der Nähe des Zentralions, womit dieser das Metallzentrum zusätzlich sterisch abschirmt. Dies konnte anschaulich in der Arbeit von *Legler*<sup>[172]</sup> gezeigt werden. Dort wurden zwei Rutheniumkomplexe mit je einem Acetylacetonat- und zwei 2,2'-Bipyridinliganden auf ihre katalytische Aktivität in der Transferhydrierung untersucht. Außerdem wurde die Aktivität von Bis(2,2'-bipyridin)-ruthenium(II)chlorid bei selbiger Reaktion getestet. *Legler* stellte fest, dass die Koordinationsverbindungen (**K4.9**, **K4.10**) mit drei Chelatliganden nicht katalytisch aktiv sind, der Reinstoff aus Ruthenium und den zwei monodentaten Liganden hingegen schon (**K4**).

Der Vorteil solcher stabilen Komplexe ist, dass sie neben den schnellen verlustfreien, spektroskopischen Methoden, wie beispielsweise NMR-, UV/Vis-Spektroskopie, auch mit der Cyclovoltammetrie untersucht werden können. Studien zeigten, dass die damit bestimmten Redoxpotentiale dieser Verbindungen mit der Lage des HOMO korrelieren. Dies wurde anhand von Ligandsubstitution festgestellt.<sup>[173,174]</sup> Später hat *Lever*<sup>[173]</sup> Parameter, die den Einfluss der Liganden beschreiben, definiert und deren Gültigkeit demonstriert. Diese Zahlenwerte erlauben das Vorhersagen des Redoxpotentials anhand der Struktur, aber in umgekehrter Art und Weise auch das Prognostizieren der Struktur mittels des gemessenen Redoxpotentials. Daneben korrelieren die Parameter mit strukturellen Eigenschaften der Verbindung und bieten damit die Möglichkeit Komplexe genau auf die gewünschten angeregten Zustände zu

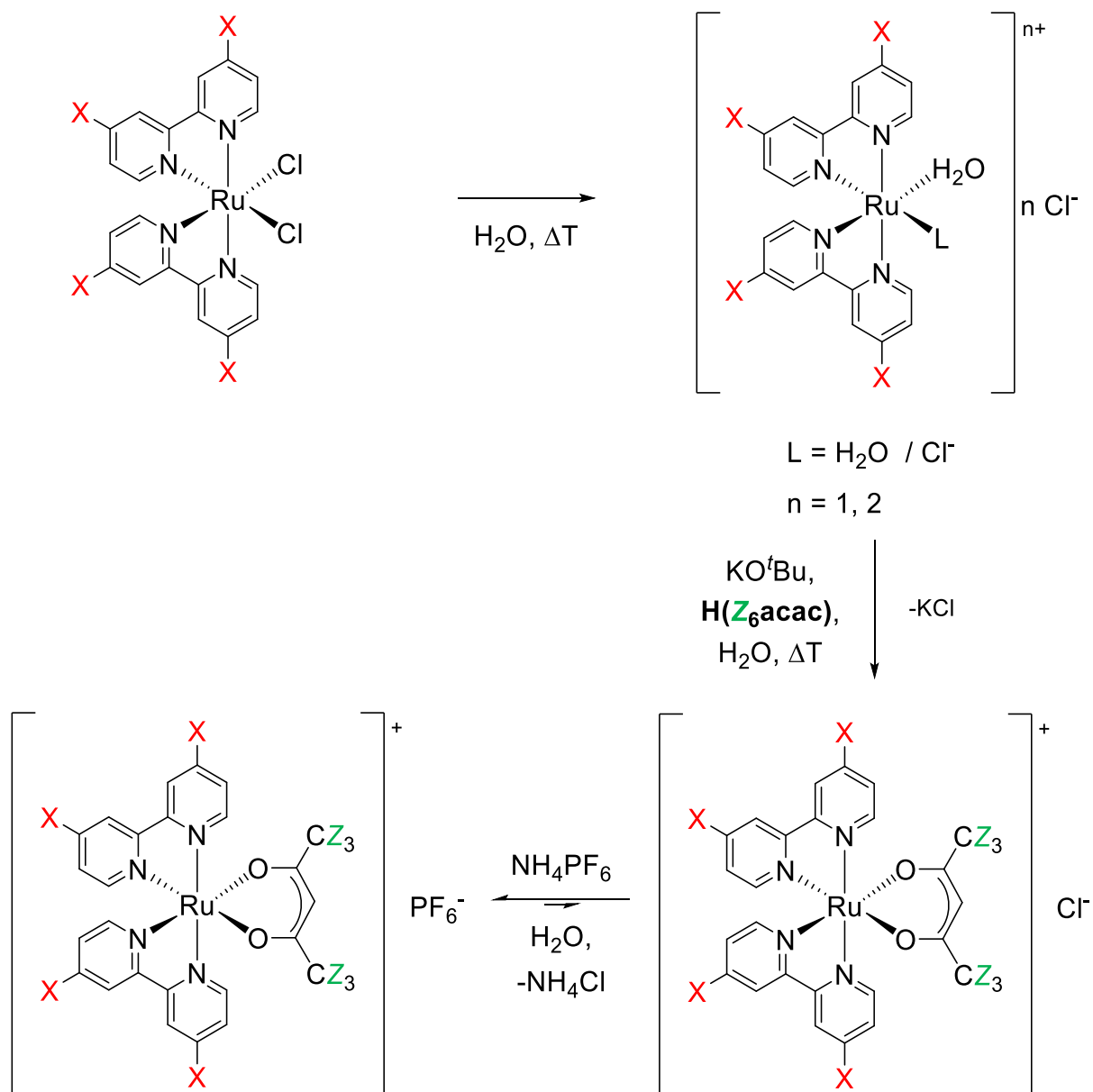
entwerfen, samt Analyse der Metall-Ligand-Bindung.<sup>[173]</sup> Der Einfluss der Liganden kann sowohl elektronischer als auch sterischer Natur sein.<sup>[174]</sup> Mit Hilfe der Ligand-substitution in 4,4'-Position wird das Redoxpotential der Koordinationsverbindungen aufgrund elektronischer Faktoren verändert.<sup>[115,125]</sup> Durch eine Analyse der in diesem Abschnitt vorgestellten Komplexe kann eine weitere Aussage bezüglich des photochemischen Tunings getroffen werden.

### 3.5.1 Synthese der Rutheniumkomplexe nach allgemeiner Methode A

Bei den ersten Komplexsynthesen dieses Kapitels wurde kein Silber(I)salz eingesetzt. Jedoch ist dies nur für einige Komplexe der Reihe **KX** anwendbar, beispielsweise **K2**, **K4** und **K5**. Die genannten Verbindungen wurden erst in Wasser resp. einem Wasser/Ethanol-Gemisch erhitzt, um sie durch Ligandsubstitution mit dem Lösungsmittel und den so gebildeten ionischen Komplexen zu lösen. Folglich konnten unlösliche Nebenprodukte per Filtration abgetrennt werden. Die gebildeten ionischen Komplexe liegen im Fall eines Ligandaustausches einfach positiv oder im Fall eines zweifachen Ligandaustausches doppelt positiv vor.

Die Acetylacetonatliganden werden nach der Zugabe von Base aus den Pentadionderivaten gebildet. Die  $pK_s$ -Werte der Verbindungen können der Scifinder® Datenbank entnommen werden, bei der die Werte mit der Software *ACD/Labs 11.02* © Advanced Chemistry Development, Inc. (Toronto, Kanada) berechnet wurden. Für 2,4-Pentadion **H(acac)** wird ein  $pK_s$ -Wert von  $8.94 \pm 0.10$  angegeben und für 1,1,1,5,5,5-Hexafluoro-2,4-pentadion **H(F<sub>6</sub>acac)** wurde der Zahlenwert  $4.30 \pm 0.10$  berechnet. Wegen der Keto-Enol-Tautomerie und der Elektronegativität der Sauerstoffatome sind beide Moleküle leicht zu deprotonieren.<sup>[175]</sup> Zusätzlich zum ionischen Charakter der Acetylacetonatverbindungen bilden diese Liganden mit einem Zentralatom einen sechsgliedrigen Ring,<sup>[176]</sup> wodurch starke Metall-Ligand-Bindungen gebildet werden. Wie in Kapitel 3.3.4 wird im letzten Schritt das HSAB-Prinzip<sup>[161]</sup> genutzt, um das kleine Chlorid gegen das unpolare, große Hexafluorophosphatanion zu tauschen. Tabelle 3.6 zeigt das Reaktionsschema und die Ausbeute der drei Komplexe nach der Synthesemethode A.

**Tabelle 3.6:** Synthese der bipyridinfunktionalisierten Acetylacetonatoruthenium(II)komplexe nach Methode A.



| Komplex      | Edukte                                  | X     | Z | Ausbeute / %    |
|--------------|-----------------------------------------|-------|---|-----------------|
| <b>K2.3</b>  | <b>K2</b> / <b>H(F<sub>6</sub>acac)</b> | COOEt | F | 80 <sup>a</sup> |
| <b>K4.10</b> | <b>K4</b> / <b>H(F<sub>6</sub>acac)</b> | H     | F | 86              |
| <b>K5.2</b>  | <b>K5</b> / <b>H(acac)</b>              | Me    | H | 72              |

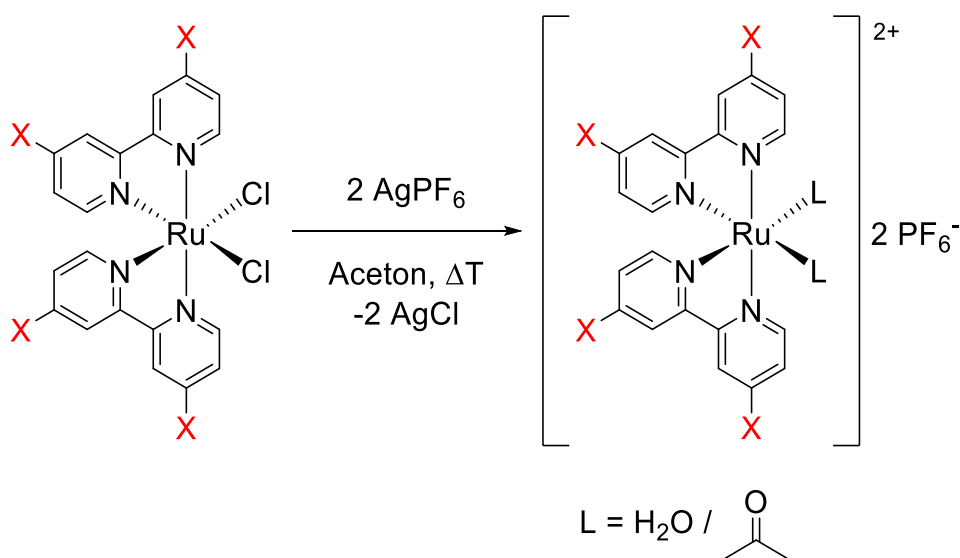
<sup>a</sup> Erster Schritt in Wasser/Ethanol-Gemisch (3:2)

Die Komplexe konnten in hervorragenden Ausbeuten elementaranalysenrein hergestellt werden. Mit dieser Methode wurden auch einige andere Komplexe mit acac- und

F<sub>6</sub>acac dargestellt, jedoch in wesentlich schlechteren Ausbeuten. Deshalb wurden diese Synthesen nach Methode B wiederholt. Eine Begründung, warum gerade die Verbindungen **K2.3**, **K4.10** und **K5.2** mit der Methode A synthetisiert werden konnten, die restlichen Verbindungen mit Acetylacetonatliganden jedoch nicht, konnte nicht gefunden werden.

Höchstwahrscheinlich kann diese Synthese verbessert werden, indem beim ersten Ligandaustausch schon 2,4-Pentadionderivate und eine schwächere Base, wie beispielsweise Natriumcarbonat zugegeben werden. Im Zuge dessen könnten die gebildeten acac- und F<sub>6</sub>acac-Liganden vom Ruthenium *in situ* komplexiert werden. Allerdings sollte dabei die Löslichkeit der Komplexe nicht vernachlässigt werden, dazu müsste in einem Wasser/Ethanol-Gemisch gearbeitet werden. Im zweiten Schritt muss das Gegenion mit Ammoniumhexafluorophosphat ausgetauscht werden, was per durch Zugabe von Wasser begünstigt werden könnte. Dadurch könnte das teure und atomökonomisch ungünstige Silber(I)salz eingespart werden. Die Charakterisierung der Komplexe wird in dem Kapitel 3.5.3 vorgestellt.

### 3.5.2 Synthese der Rutheniumkomplexe nach allgemeiner Methode B

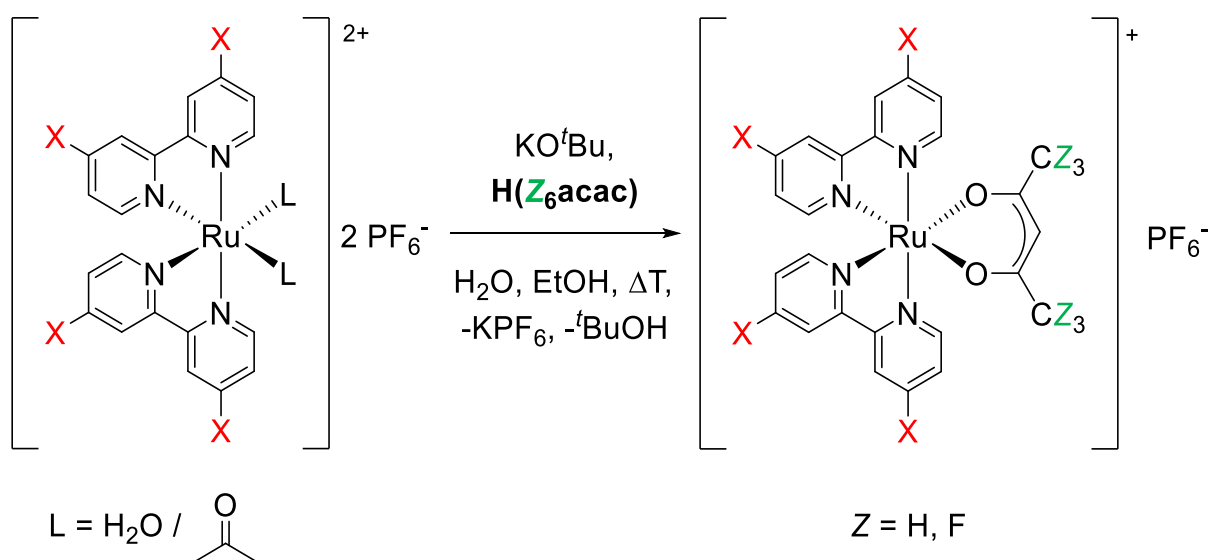


**Schema 3.38:** Entfernen der Chloride aus **K2** – **K7** mit Hilfe von Silber(I)hexafluorophosphat.

Die Methode B beinhaltet die Verwendung von Silber(I)hexafluorophosphat, wodurch die Reaktion mit einer weiteren Triebkraft ergänzt wird. Der erste Schritt erfolgt

demnach nach dem allgemeinen Schema, das in Kapitel 3.3.4 bereits vorgestellt wurde und hier in Schema 3.38 erneut dargestellt ist. Das unlösliche Silber(I)chlorid konnte per Filtration abgetrennt und das Zwischenprodukt isoliert werden.

Das Zwischenprodukt wurde weder einer weiteren Aufreinigung noch einer Charakterisierung unterzogen. Die mit Kalium-*tert*-butoxid deprotonierten Liganden acac und F<sub>6</sub>acac verdrängen im nächsten Schritt die Lösungsmittelmoleküle. Dazu wurde das Lösungsmittel Aceton gegen ein Ethanol/Wasser-Gemisch ausgetauscht, da das gewünschte Produkt über eine geringe Löslichkeit im Lösungsmittelgemisch verfügt, was für die Reaktion vorteilhaft ist. Aus diesem Grund wird das dynamische Gleichgewicht zur Produktseite begünstigt und das Produkt steht für eine Überreaktion nicht zur Verfügung.



**Schema 3.39:** Komplexierung der acac- und F<sub>6</sub>acac-Liganden nach Methode B.

Die auf diese Weise hergestellten Komplexe enthielten meist Silber(I)salze als Verunreinigung. Diese Verunreinigung konnte mit Hilfe einer Filtration über Aluminium- oder Siliziumoxid entfernt werden. Dazu wurden die Komplexe in DCM oder Acetonitril aufgenommen und über das Filtermaterial gegeben. Anschließend wurden die Verbindungen per Gasphasendiffusion kristallisiert. In der nachfolgenden Tabelle 3.7 sind die Ausbeuten der verschiedenen Synthesen aufgezeigt und durch die Ergebnisse aus Kapitel 3.5.1 ergänzt.

**Tabelle 3.7:** Ausbeuten der Komplexsynthesen mit acac- und F<sub>6</sub>acac-Liganden.

| Komplex                  | X                  | Z              | Ausbeute / %    |
|--------------------------|--------------------|----------------|-----------------|
| <b>K2.2</b>              | COOEt              | H              | 80              |
| <b>K2.3<sup>a</sup></b>  | COOEt <sup>a</sup> | F <sup>a</sup> | 80 <sup>a</sup> |
| <b>K3.2</b>              | Cl                 | H              | 76              |
| <b>K3.3</b>              | Cl                 | F              | 69              |
| <b>K4.9</b>              | H                  | H              | 86              |
| <b>K4.10<sup>a</sup></b> | H <sup>a</sup>     | F <sup>a</sup> | 86 <sup>a</sup> |
| <b>K5.2<sup>a</sup></b>  | Me <sup>a</sup>    | H <sup>a</sup> | 72 <sup>a</sup> |
| <b>K5.3</b>              | Me                 | F              | 39              |
| <b>K6.2</b>              | <sup>t</sup> Bu    | H              | 78              |
| <b>K6.3</b>              | <sup>t</sup> Bu    | F              | 85              |
| <b>K7.2</b>              | OEt                | H              | 85              |
| <b>K7.3</b>              | OEt                | F              | 78              |

<sup>a</sup> Synthese nach Methode A

Der Vergleich zeigt, dass die Ausbeuten der Reaktionen mit Ausnahme der Synthese von **K5.3** sehr hoch sind. Diese Verbindung musste mehrfach umkristallisiert werden, um die Verunreinigung in Form von Silber(I)-verbindungen zu entfernen. Trotzdem konnten alle Komplexe elementaranalysenrein gewonnen werden. Dank des anionischen Charakters des Chelatliganden bildet dieser eine starke Ruthenium-Ligand-Bindung aus, was die hohen Ausbeuten begründet. Die Charakterisierung wird im folgenden Kapitel diskutiert.

### 3.5.3 Einfluss der Substituenten



**Abbildung 3.39:** Komplexlösungen der Komplexreihe (acac)bis(4,4'-X,X'-2,2'-bipyridin)-ruthenium(II)hexafluorophosphat „KX.2“.



**Abbildung 3.40** Komplexlösungen der Komplexreihe Bis(4,4'-X,X'-2,2'-bipyridin)(F<sub>6</sub>acac)-ruthenium(II)hexafluorophosphat „KX.3“.

Der elektronische Effekt der unterschiedlichen Acetylacetonatliganden schlägt sich in der Färbung der Komplexlösungen nieder. Die Lösungen sind eher rot bis violett gefärbt, wenn acac als anionischer Chelatligand vorliegt („KX.2“-Reihe, Abbildung 3.39) und gelb bis rot gefärbt, wenn F<sub>6</sub>acac komplexiert wurde („KX.3“-Serie, Abbildung 3.40). Dem zugrunde liegt der starke elektronenziehende Charakter der Trifluormethylgruppe,<sup>[177]</sup> welche dem delokalisierten Anion Elektronendichte entzieht. Dieser Ligand ist also ein schlechterer Elektronendonator als der acac-Ligand,

wodurch das Ruthenium weniger Elektronendichte erfährt und sich die CT-Zustände verändern sollten.<sup>[173,177,178,179]</sup>

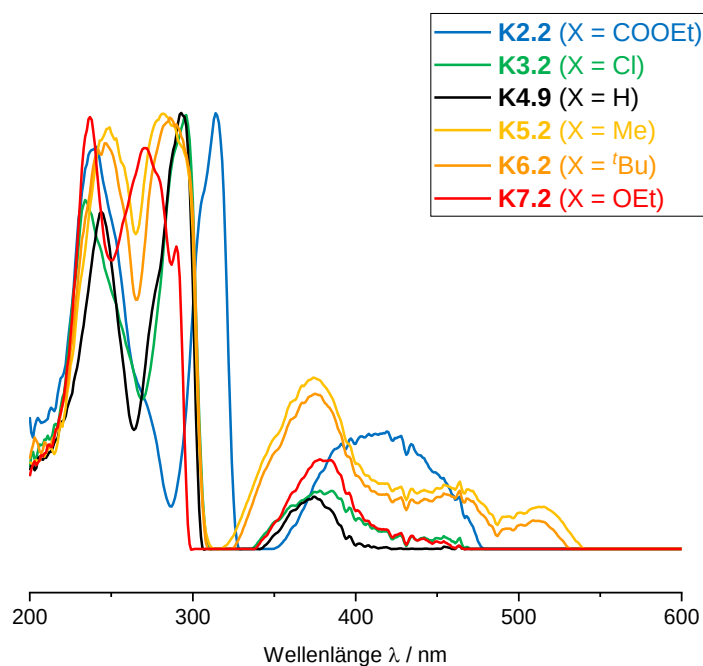


**Abbildung 3.41:** Vergleich der normierten UV/Vis-Absorptionsspektren ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , 25 °C) der Komplexreihe **KX.2**.

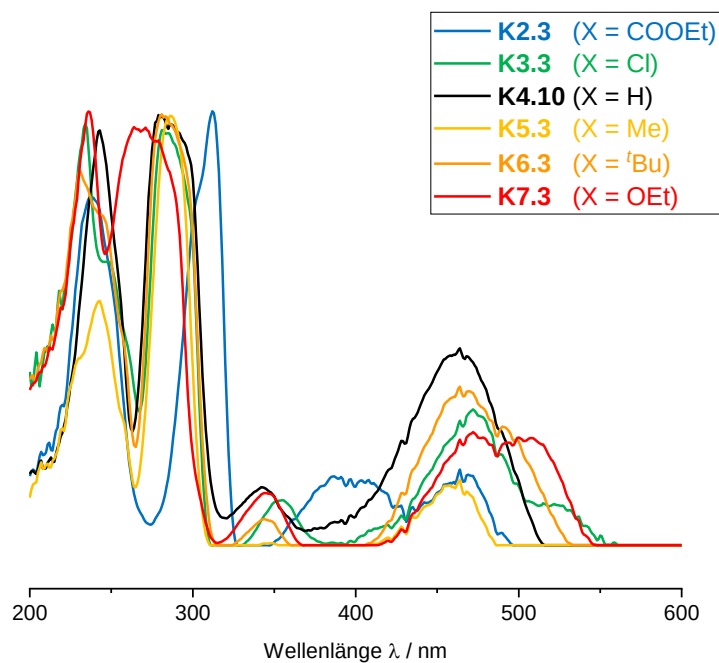


**Abbildung 3.42:** Vergleich der normierten UV/Vis-Absorptionsspektren ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , 25 °C) der Komplexreihe **KX.3**.

Neben dem elektronischen Einfluss der Acetylacetonatderivate ist der Substituenteneffekt der 2,2'-Bipyridinliganden zu erkennen. Diese beiden Komplexreihen wurden UV/Vis-spektroskopisch untersucht. Aufgrund der drei Chelatliganden sind die Komplexe sehr stabil und selbst bei einer Besetzung des  $^3\text{MC}$ -Niveaus ist das Photoprodukt meist der Ausgangskomplex im Grundzustand (vgl. Kapitel 3.5). Insofern ist die Auswahl des Solvens einfacher und es stehen mehr Optionen als bei den labilen Komplexen zur Verfügung. Wegen der guten Solvataion in Acetonitril wurde dieses Lösungsmittel ausgewählt.

Abbildung 3.41 zeigt die UV/Vis-Spektren der Komplexreihe **KX.2**, bei der ein acac-Ligand komplexiert wurde. Im Bereich 200 – 320 nm sind je Spektrum zwei Absorptionsbanden zu erkennen, die wie in den Kapiteln 3.2.6, 3.3.6 und 3.4.3 den LC-Übergängen zugeordnet werden konnten.<sup>[141–143,146,147]</sup> In Kapitel 3.4.3 konnte gezeigt werden, dass die LC-Banden der 2,2'-Bipyridine im Bereich um 290 nm liegen. Dementsprechend sollten diese Absorptionsbanden der LC-Anregung in dem Bereich von 250 – 325 nm liegen. Die Banden unter 250 nm werden nach der Literatur einem weiteren LC-Übergang der Diiminliganden zugeordnet.<sup>[180]</sup> UV/Vis-Untersuchungen der homoleptischen Komplexe, bestehend aus Acetylacetonatderivaten und Ruthenium, zeigen die Anregung des LC-Niveaus bei einer Wellenlänge von 272 nm.<sup>[177]</sup> Diese Banden sind sehr schwach und in den Spektren als Schultern in diesem Bereich zu erahnen, da diese mit den intensiven Absorptionsmaxima der 2,2'-Bipyridinliganden überlagern.

Die CT-Übergänge sind bei niedrigeren Energien ab einer Wellenlänge oberhalb von 350 nm zu finden.<sup>[141–143,146,147]</sup> Es wurden bei einigen Komplexen mindestens zwei dieser Übergänge beobachtet. Die erste Serie an MLCT-Banden a) tritt von 382 – 409 nm auf, wobei für Komplex **K2.2** (X = COOEt, Z = H) eine Überschneidung der beiden Banden festgestellt wurde. Demnach ist die Lage des MLCT-Niveaus b) für diesen Komplex nicht eindeutig bestimmbar. Außerdem sind die zweiten MLCT-Banden der Komplexe **K3.2** (X = Cl, Z = H), **K4.9** (X = H, Z = H) und **K7.2** (X = OEt, Z = H) nur schwer zu erkennen. Anders als bei **K2.2** (X = COOEt, Z = H) findet keine Überlagerung statt, sondern die Banden weisen eine schwache Intensität auf. Dies kann auf eine zu niedrige Konzentration oder einen verbotenen Übergang zurückgeführt werden. Demgegenüber ist eine dritte Bande bei den Komplexen **K5.2**

(X = Me, Z = H) und **K6.2** (X = <sup>t</sup>Bu, Z = H) zu sehen, die jedoch keinem Übergang zugeordnet werden konnte.

Die UV/Vis-Spektren der Komplexreihe **KX.3** (vgl. Abbildung 3.42) zeichnen ein anderes Bild. Allerdings konnten die Banden im Bereich von 200 – 325 nm den LC-Übergängen und die MLCT-Übergänge den Wellenlängen von 325 – 550 nm zugeordnet werden. Die Schultern der Anregung der LC-Niveaus der F<sub>6</sub>acac-Liganden sind deutlicher zu erkennen als bei der Serie **KX.2**. Zusätzlich variiert die Lage der zweiten LC-Bande weniger stark, wobei die Komplexe mit dem stärksten Elektronenschub und Elektronenzug dabei eine Ausnahme bilden.

Der erste MLCT-Übergang ist im Vergleich zu den Banden der Serie **KX.2** bei kürzeren und somit energiereicheren Wellenlängen. Hiermit wird dieses Energieniveau durch Elektronenzug am Acetylacetonatderivat destabilisiert. Der zweite MLCT-Zustand dieser Serie ist bei höheren Wellenlängen als das MLCT-Niveau der Komplexe mit dem acac-Liganden. Im Zuge dessen sollte dieser Übergang durch elektronenziehende Gruppen am anionischen Chelatliganden stabilisiert werden. Daher folgt eine bessere Unterscheidung der beiden Bandensätze. Mit einem elektronenschiebenden Rest am acac-Liganden, wie beispielsweise Phenyl- oder cyclischen Alkylgruppen, sollten sich die Banden immer mehr überschneiden. Bei den Komplexen **K3.3** (X = Cl, Z = F), **K6.3** (X = <sup>t</sup>Bu, Z = F) und **K7.3** (X = OEt, Z = F) ist zusätzlich eine Bande in Form einer Schulter zu erkennen, die jedoch nicht zugeordnet werden konnte.

Neben dem Einfluss auf die Lage der Maxima bewirkt der elektronische Effekt des Acetylacetonatrückgrats eine Änderung der Intensität. Demnach sind die MLCT-Banden der Komplexe **KX.2** bei kürzeren Wellenlängen intensiver ausgeprägt als die bei längeren Wellenlängen. Umgekehrt ist dies bei den Komplexen der Serie **KX.3** der Fall.

Der MLCT-Mechanismus wird in der Literatur nicht eindeutig zugeordnet. Einer der zwei MLCT-Sätze sollte den Übergängen eines Elektrons vom Ruthenium zu einem 2,2'-Bipyridinliganden zuzuordnen sein. Bei homoleptischen Komplexen, bestehend aus 2,2'-Bipyridin und Zentralion, ist nur ein Fall möglich. Bei heteroleptischen Komplexen könnten zwei MLCT-Prozesse ablaufen: der Übergang auf den Diazadienliganden und theoretisch ein Elektronentransfer auf den zweiten Liganden. Nach Kapitel 1.2 müsste das LUMO des acac-Derivats für diesen Übergang bei einer

ähnlichen Energie wie das  $e_g$ -Orbital des Metalls liegen, damit das Elektron vom  $t_{2g}$ -Orbital des Zentralatoms auf das LUMO des anionischen Liganden migrieren kann.

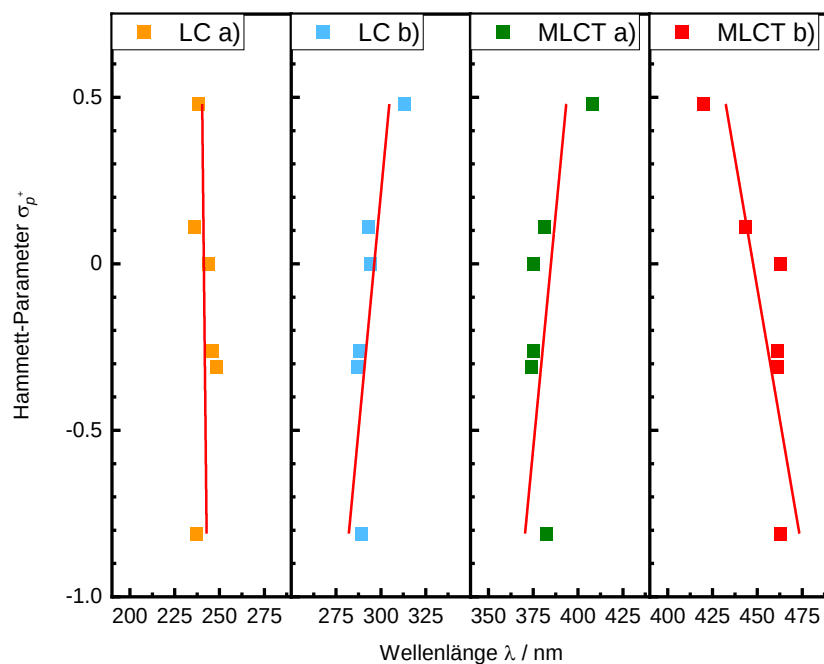


**Abbildung 3.43:** Vergleich der UV/Vis-Absorptionsbanden der Komplexserie **KX.2** mit den Hammett-Parametern  $\sigma_p^+$ .

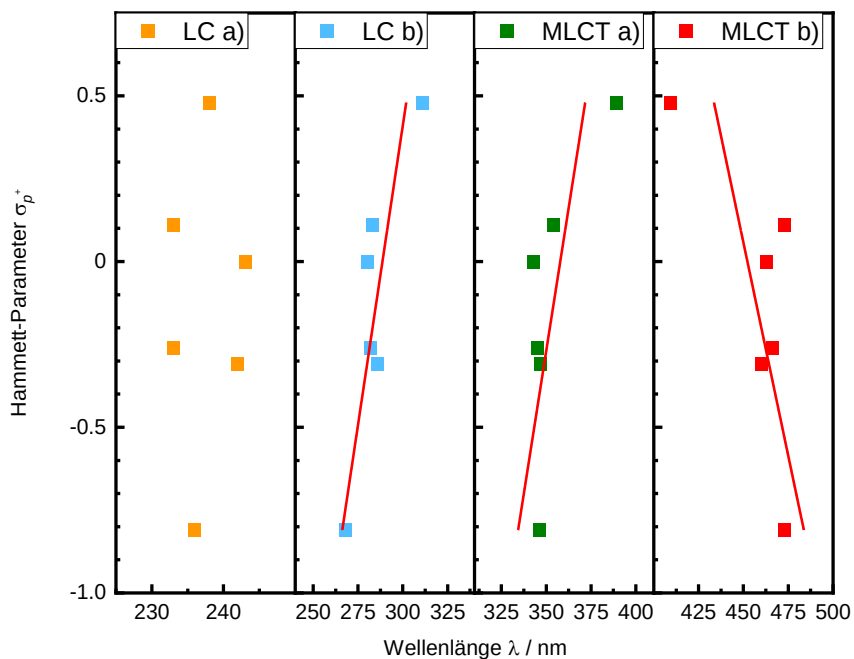


**Abbildung 3.44:** Vergleich der UV/Vis-Absorptionsbanden der Komplexserie **KX.3** mit den Hammett-Parametern  $\sigma_p^+$ .

Die Auftragung der experimentellen Daten gegen die Hammett-Parameter zeigt, dass keine lineare Abhängigkeit zwischen dem ersten LC-Übergang (LC-Bande a)) und den funktionellen Gruppen am Diazadienliganden besteht (Abbildung 3.43 und Abbildung 3.44). Eine Gerade kann lediglich für die Komplexe mit acac-Liganden eingezeichnet werden, wobei dieser Übergang nicht ausschließlich von den Bipyridin-substituenten bestimmt wird. Dies bestätigt die zweite Darstellung, in der klar zu erkennen ist, dass keine lineare Beziehung zwischen den Hammett-Parametern und dem LC-Niveau a) besteht.

Indessen dominiert die Elektronik der 2,2'-Bipyridinliganden die anderen drei Absorptionsprozesse. Der zweite LC-Bandensatz (LC-Übergang b)) erfährt durch elektronenziehende Substituenten eine Rotverschiebung und durch funktionelle Gruppen mit Elektronenschub eine Blauverschiebung. Dies deckt sich mit den bisherigen Beobachtungen, jedoch entsprechen diese Ergebnisse nicht der Literatur<sup>[4,144,145]</sup>. Demnach sollten elektronenschiebende Substituenten die Absorptionsbanden der nicht komplexierten organischen Moleküle bathochrom verschieben. Dieser Effekt wird durch einen zusätzlichen Substituenten mit Elektronenzug verstärkt.<sup>[4,144,145]</sup> Dabei spielt wohl die Komplexierung durch das Ruthenium eine entscheidende Rolle. Wird die Ruthenium-Stickstoff-Bindung als elektronenschiebende Gruppe betrachtet, führt eine weitere elektronenziehende Funktion zu einer stärkeren bathochromen Verschiebung der  $\pi$ - $\pi^*$ -Bande, was der Literatur entsprechen würde. Diese Vermutung könnte durch die UV/Vis-spektroskopische Untersuchung der Liganden aufgeklärt werden, wobei die  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge von den Elektronendonator-Substituenten bathochrom verschoben werden müssten.

Die MLCT-Bande a) wird von elektronenziehenden Gruppen zu größeren Wellenlängen verschoben. Der MLCT-Zustand b) wird mit Hilfe von Elektronenzug stabilisiert, da die zugehörige Bande bathochrom verschoben wird. Dabei ist Steigung der Geraden für den einen MLCT-Übergang positiv und für den anderen negativ, wodurch die Differenz der Banden durch Elektronenzug am Diiminliganden abnimmt. Mit diesen Daten konnte gezeigt werden, dass eine Konfiguration der CT-Zustände auf der Grundlage der elektronischen Effekte der Ligandsubstituenten möglich ist.

Ferner wurde die elektronische Konfiguration der Liganden anhand der  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt. Bei diesen Komplexen verfügt der Acetylacetonat-

ligand über ein Proton, welches über das delokalisierte anionische System stark beeinflusst wird. So können mit Hilfe der chemischen Verschiebung dieses Methinwasserstoffatoms Rückschlüsse auf die Elektronik des Komplexes getroffen werden. Diese  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sind in Abbildung 3.45 und Abbildung 3.46 dargestellt.

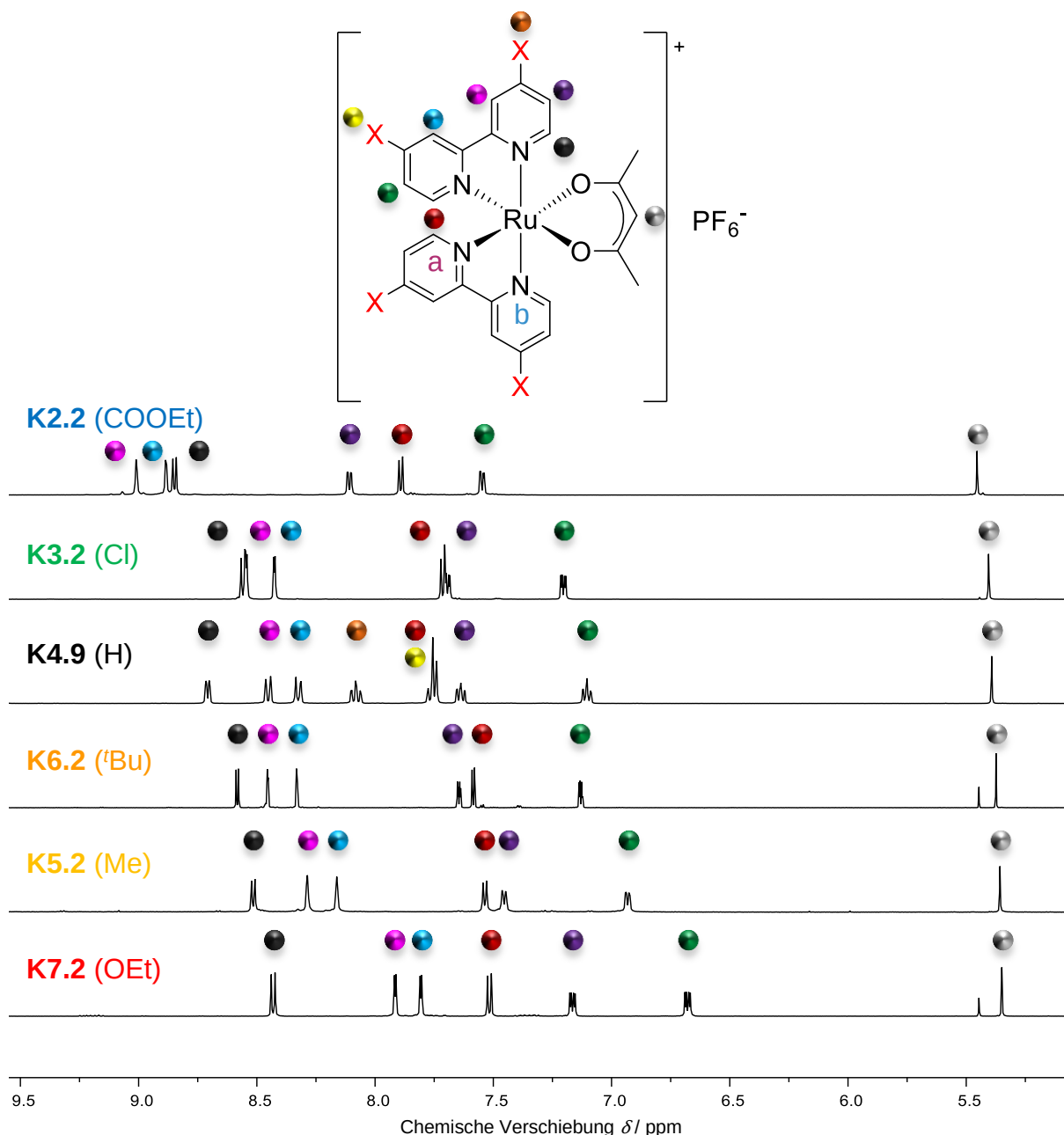


**Abbildung 3.45:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (400.1 MHz; **K6.2**: 600.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 20 °C) der Verbindungsreihe **KX.2**.

Bei den Komplexen **K6.2** und **K7.2** sind neben dem Signal des Methinprotons des anionischen Liganden noch minimale Verunreinigungen von DCM zu erkennen, welche auf die Kristallisation zurückzuführen sind. Die erste Kristallisation wurde mit

DCM statt den später verwendeten Lösungsmitteln Chloroform bzw. Acetonitril durchgeführt. Dabei wurde ein Feststoff erhalten, der für die Anfertigung dieser Spektren verwendet wurde.

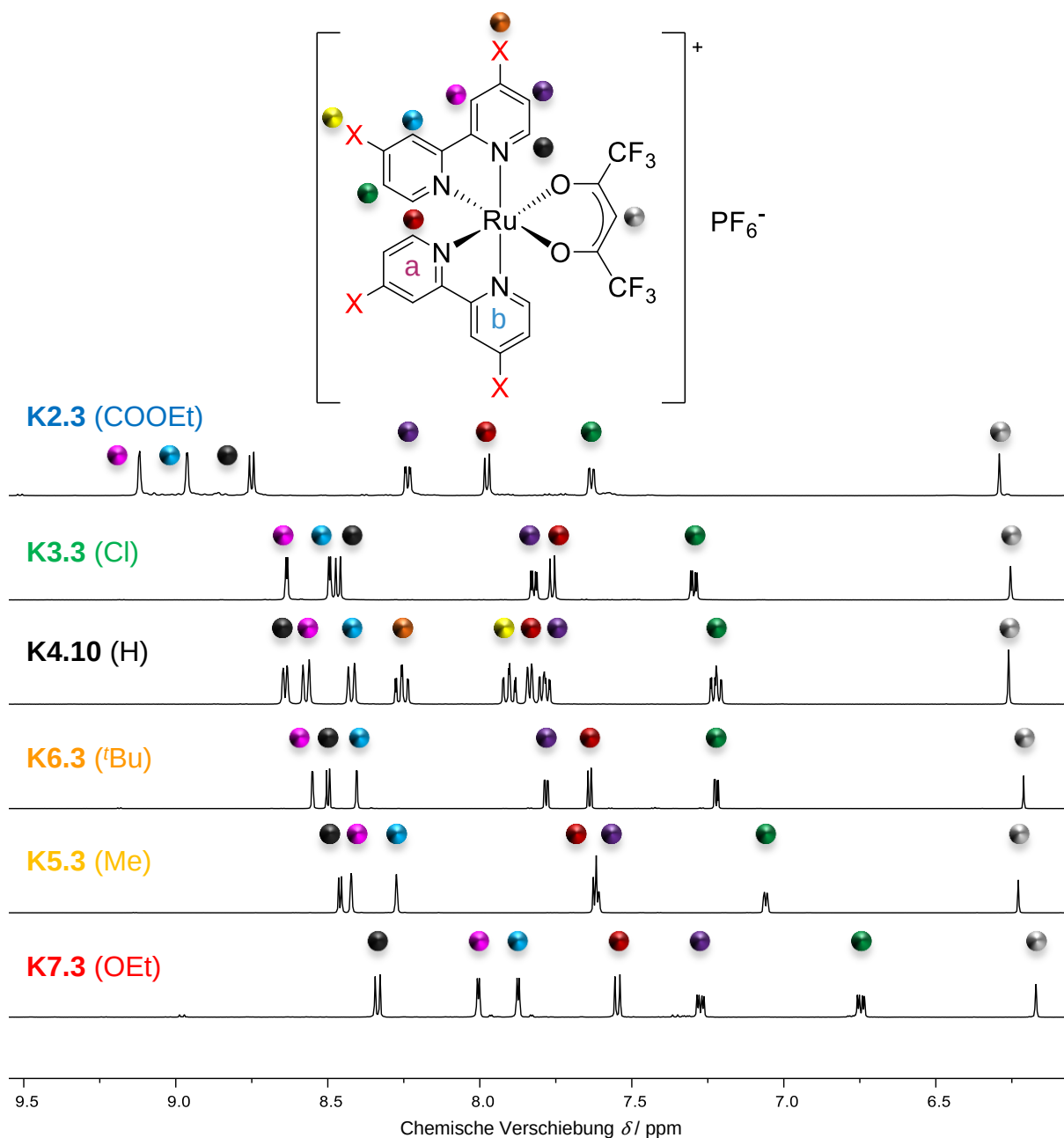


**Abbildung 3.46:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (400.1 MHz; **K5.3** & **K6.3**: 600.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C) der Verbindungsklasse **KX.3**.

Der Vergleich der beiden Komplexreihen zeigt, dass die chemische Verschiebung des Methinprotons von den elektronischen Effekten der Acetylacetonateinheit dominiert wird. Die stark elektronenziehenden Trifluormethylgruppen entschirmen das Proton von einer chemischen Verschiebung von 5.45 – 5.35 ppm bei der Serie **KX.2** ins tiefere Feld zu 6.29 – 6.17 ppm für die Reihe **KX.3**. Die elektronische Konfiguration der

Bipyridinsubstituenten wirkt hingegen nur schwach auf die chemische Verschiebung dieses Protons. Eine graphische Auftragung gegen die Hammett-Parameter der aromatischen Substituenten soll zeigen, ob die Lage des Protons der Acetylacetonat-derivate von den elektronischen Effekten der Diazadienliganden abhängig ist.

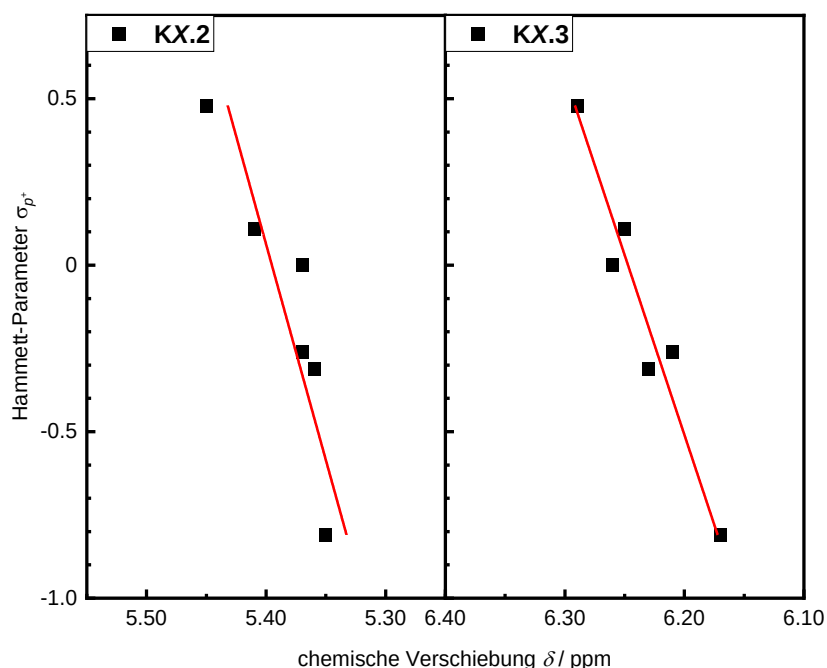


**Abbildung 3.47:** Graphische Auftragung der chemischen Verschiebung  $\delta$  des Methinprotons gegen die Hammett-Parameter  $\sigma_p^+$  der Bipyridinsubstituenten.

Abbildung 3.47 zeigt diese Auftragung, bei der eine lineare Anpassung die ebenfalls dargestellten Geraden liefert. Damit konnte gezeigt werden, dass die Substituenten der Diiminliganden über den *trans*-Effekt die elektronische Struktur des gegenüberliegenden Acetylacetonats beeinflussen. Elektronenzug verringert die Elektronendichte an dem delokalisierten Anion und somit werden die Protonensignale entschirmt. Die Alkyl- bzw. die Alkoxygruppe hingegen doniert Elektronen, was eine Erhöhung der Elektronendichte und so eine Hochfeldverschiebung zur Folge hat. Die beiden Steigungen sind ähnlich, somit scheint der Einfluss der Bipyridine unabhängig von den elektronenziehenden und -schiebenden Resten der Dicarboxyliganden zu sein.

Anschließend wurde eine Betrachtung des elektronischen Einflusses der Substituenten am 2,2'-Bipyridinliganden auf die Lage der Protonensignale des Diazadienliganden durchgeführt. Dies geschieht anhand der Auftragung der chemischen Verschiebung

gegen die korrigierten Hammett-Parameter  $\sigma_p^+$  (siehe Abbildung 3.48 und Abbildung 3.49).

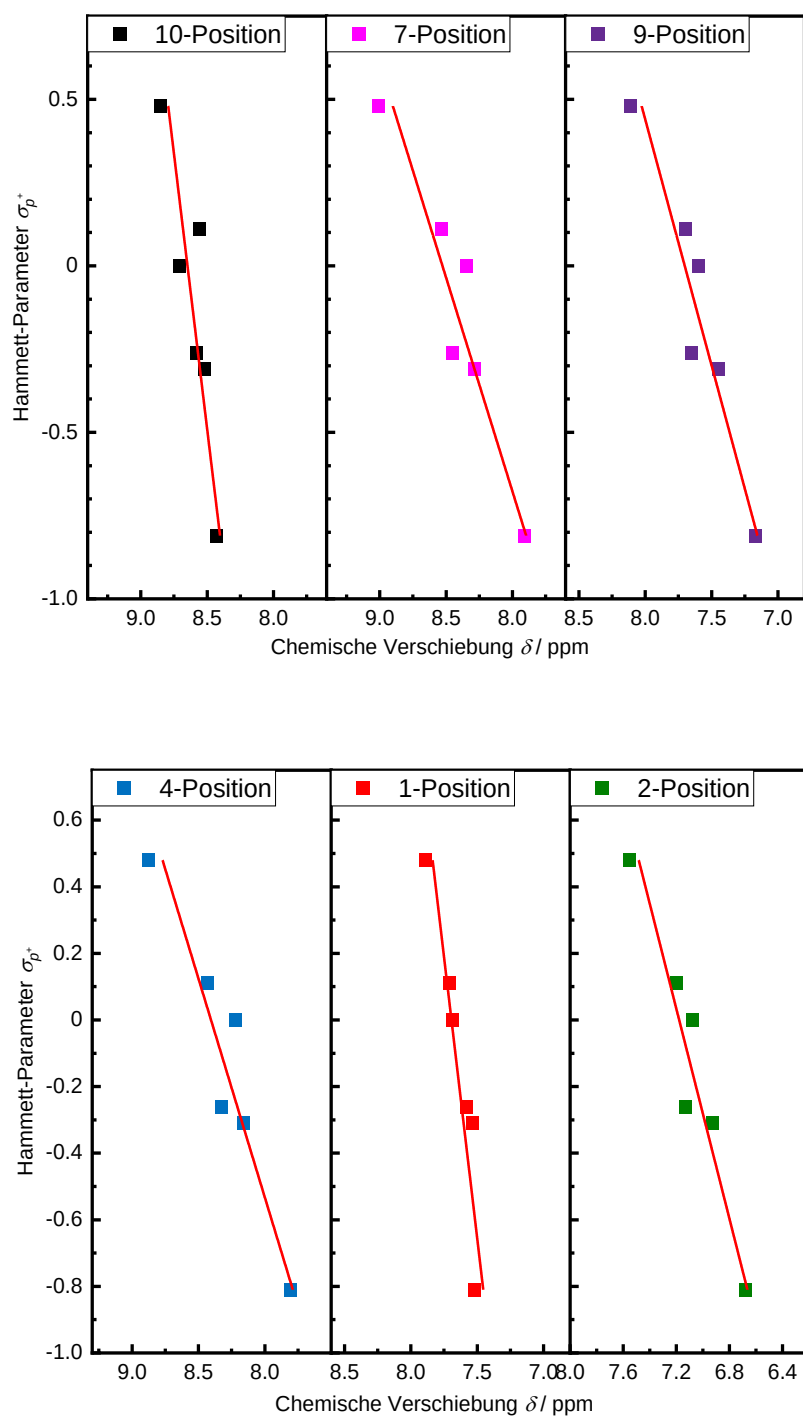


**Abbildung 3.48:** Vergleich der 2,2'-Bipyridinprotonensignale der Serie **KX.2** mit den Hammett-Parametern  $\sigma_p^+$ .

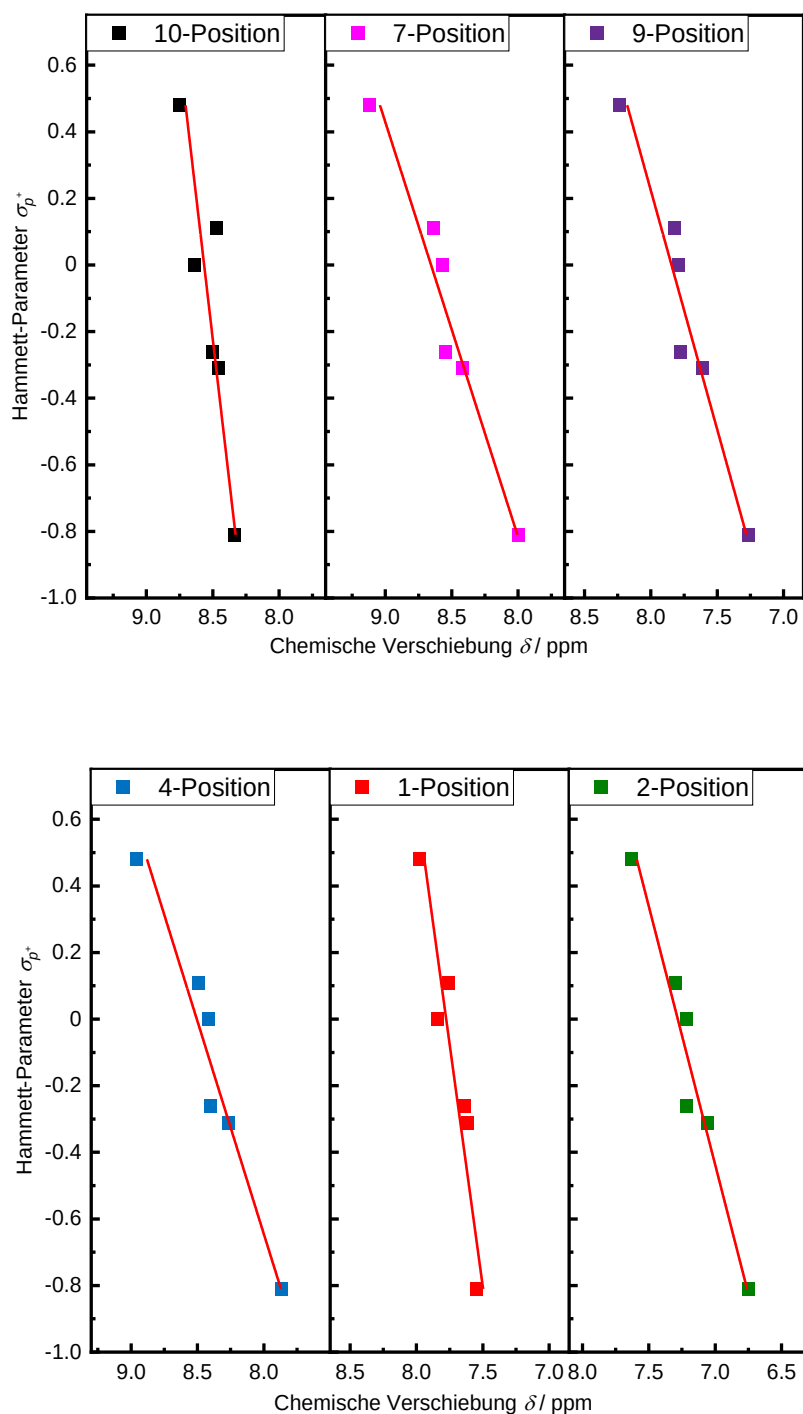


**Abbildung 3.49:** Vergleich der 2,2'-Bipyridinprotonensignale der Serie **KX.3** mit den Hammett-Parametern  $\sigma_p^+$ .

Die Graphen zeichnen das bisher bekannte Bild, dass elektronenziehende Gruppen die Elektronendichte des aromatischen Systems verringern, womit alle Protonensignale entschirmt werden. Damit sollte der MLCT-Übergang stabilisiert werden, denn ein zusätzliches Elektron wird durch einen Elektronenmangel im  $\pi$ -System stabilisiert.

In Verbindungen mit elektronenschiebenden Resten sind die Protonen dagegen abgeschirmt. Damit ist eine Elektronenaufnahme durch den elektronenreichen Aromaten, wie es beim MLCT-Übergang der Fall wäre, unwahrscheinlich. Bei ausreichend Elektronenschub sollte das  $^3\text{MC}$ -Niveau energetisch günstiger liegen als der Potentialtopf des  $^3\text{MLCT}$ -Zustandes.

Die Protonen werden analog zu den bisherigen Ergebnissen abhängig von ihrer Position unterschiedlich stark von den Substituenten beeinflusst. Die chemische Verschiebung der Wasserstoffkerne in 1- und 10-Position wird weniger stark von den funktionellen Gruppen bestimmt. Dies geschieht wegen der Nähe zum Stickstoffheteroatom und dessen elektronischen Effekts. Der Einfluss der Substituenten wirkt sich am stärksten auf die chemische Verschiebung der Protonen in 2-, 4-, 7- und 9-Position aus, was der Grund für die ähnliche Steigung der Regressionsgeraden ist. Alle Ergebnisse treffen sowohl auf die Spektren der Komplexserie **KX.2** ( $Z = \text{H}$ ) als auch auf die Verbindungen **KX.3** ( $Z = \text{F}$ ) zu.

Ein Vergleich der chemischen Verschiebung einer Position der Reihen **KX.2** und **KX.3** zeigt keine maßgeblichen Änderungen, selbst die Abweichungen von der Regressionsgeraden, beispielsweise in 9-Position, sind ähnlich. Wenn jedoch, wie vorher gezeigt wurde, die Methinprotonen der Acetylacetonatliganden von den Diiminliganden beeinflusst werden, so könnte dies auch umgekehrt der Fall sein.

Anschließend wurde die elektronische Konfiguration der Stickstoffdonoratome mittels  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Aufgrund guter Löslichkeit und dem Vorteil, dass die in diesem Kapitel vorgestellten Komplexe inert gegenüber koordinierenden Lösungsmitteln sind, konnte auf  $\text{d}_3$ -Acetonitril statt  $\text{d}_3$ -Nitromethan zurückgegriffen werden. Um die Spektren zu normieren, wurde die chemische Verschiebung des Acetonitrils gegen Nitromethan mit Hilfe einer Kapillare bestimmt.

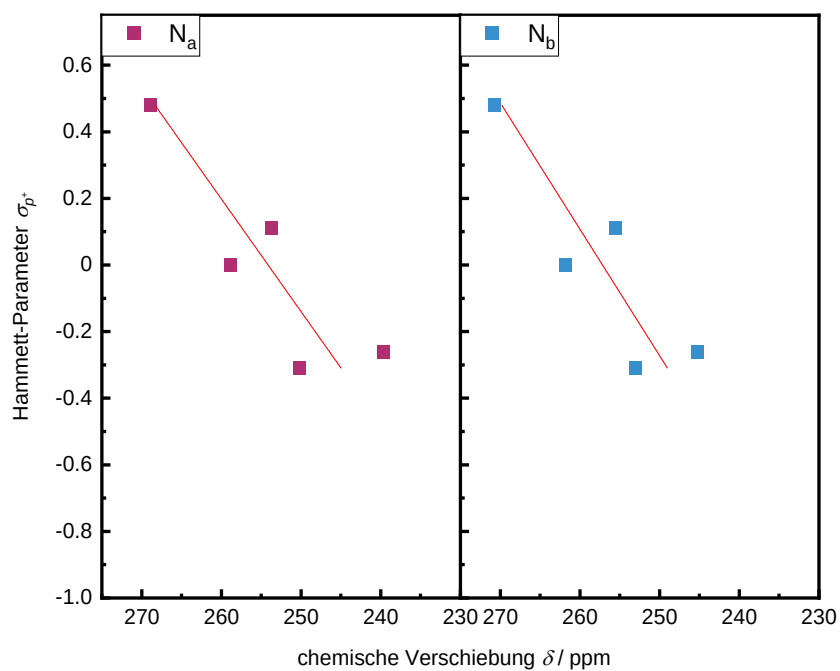


**Abbildung 3.50:** Vergleich der  $^{15}\text{N}$ -Signale der 2,2'-Bipyridinliganden in der Serie **KX.2** mit den Hammett-Parametern  $\sigma_p^+$ .

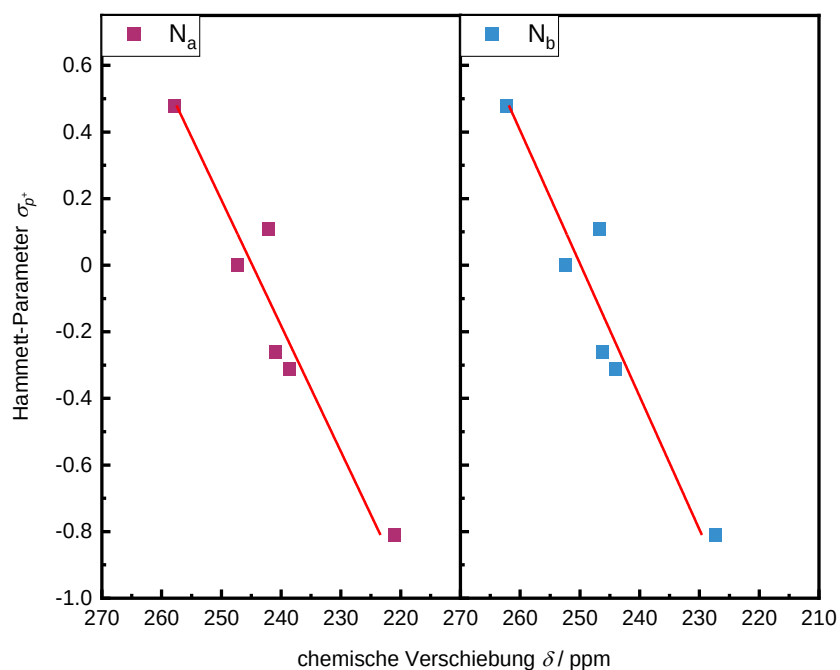


**Abbildung 3.51:** Vergleich der  $^{15}\text{N}$ -Signale der 2,2'-Bipyridinliganden in der Serie **KX.3** mit den Hammett-Parametern  $\sigma_p^+$ .

Die graphische Auftragung (Abbildung 3.50 und Abbildung 3.51) zeigt eine Korrelation zwischen der chemischen Verschiebung, also der elektronischen Konfiguration der

Heteroatome, und den Hammett-Parametern. Aufgrund mehrerer Versuche einen für die Röntgenstrukturaufklärung geeigneten Einkristall zu erhalten, war nicht mehr ausreichend Substanz von Verbindung **K7.2** ( $X = \text{OEt}$ ,  $Z = \text{H}$ ) für ein  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum vorhanden. Alle vier Geraden verlaufen mit einer negativen Steigung. Damit werden die bisherigen Ergebnisse weiter bestätigt: Elektronenziehende Gruppen verringern die Elektronendichte am Stickstoff und senken dessen Donorstärke. Den umgekehrten Effekt lösen elektronenschiebende Gruppen aus, welche die Elektronendichte erhöhen und die Donorstärke steigern.

Auffällig ist, dass die Stickstoffatome der Serie **KX.2** ( $Z = \text{H}$ ) stärker entschirmt sind als die Stickstoffatome der analogen Komplexe der Reihe **KX.3** ( $Z = \text{F}$ ). Der Elektronen zug des  $\text{F}_6\text{acac}$ -Liganden ist stärker als der des Acetylacetonats, wodurch das Ruthenium vom Acetylacetonatderivat in der Serie **KX.3** ( $Z = \text{F}$ ) weniger negative Ladungsdichte zur Verfügung hat als bei den Verbindungen **KX.2** ( $Z = \text{H}$ ). Der so entstandene Elektronenmangel am Zentralatom wird laut der chemischen Verschiebung der Stickstoffdonoren von selbigen aufgefüllt. Diese Überlegung wäre kongruent mit den Ergebnissen aus Kapitel 3.4.3. Dort wurde festgestellt, dass Elektronen zug am Pyridinliganden eine Erhöhung der Ladungsdichte an dem 2,2'-Bipyridinligand auslöst.

Bei diesen beiden Reihen war es möglich die Festkörperstruktur der Stoffe **K7.2** ( $X = \text{OEt}$ ,  $Z = \text{H}$ ) und **K7.3** ( $X = \text{OEt}$ ,  $Z = \text{F}$ ) aufzuklären. Diese Kristallstrukturen sind in Abbildung 3.52 und Abbildung 3.53 veranschaulicht. Eindiffundieren von Diethylether in eine gesättigte Lösung aus Komplex **K7.2** in Acetonitril lieferte röntgenstrukturaugliche, violette Einkristalle. Auf analoge Weise ist die Kristallisation von **K7.3** geglückt, bei der die Verbindung in Form von orangeroten Kristallen vorlag. Es wurde jedoch 1,2-Dichlorethan als Lösungsmittel eingesetzt. Beide Festkörperstrukturen liegen, wie auch schon Komplex **K3** (vgl. Kapitel 3.2.6), in der triklinen Raumgruppe P-1 vor. Aufgrund der starren Chelatliganden entstehen bei beiden Verbindungen Lücken in der Festkörperstruktur, wobei diese mit dem Gegenion und Lösungsmittelmolekülen aufgefüllt werden. So kristallisierte der Stoff **K7.2** mit zwei äquivalenten Acetonitril aus, während das Gegenion fehlgeordnet vorliegt. Die Molekülstruktur von **K7.3** wurde mit zwei äquivalenten 1,2-Dichlorethan erhalten, wovon eins fehlgeordnet ist. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde in den Abbildungen auf die Darstellung der Wasserstoffatome, der Gegenionen und der Lösungsmittelmoleküle verzichtet.

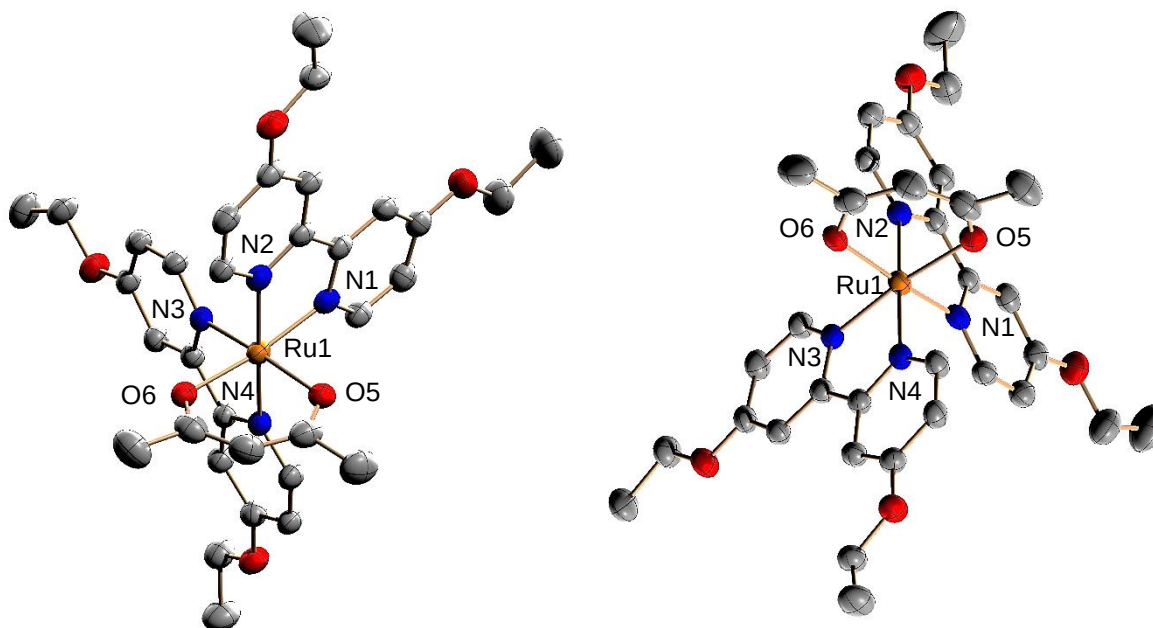


Abbildung 3.52: Molekülstruktur von **K7.2** im Festkörper.

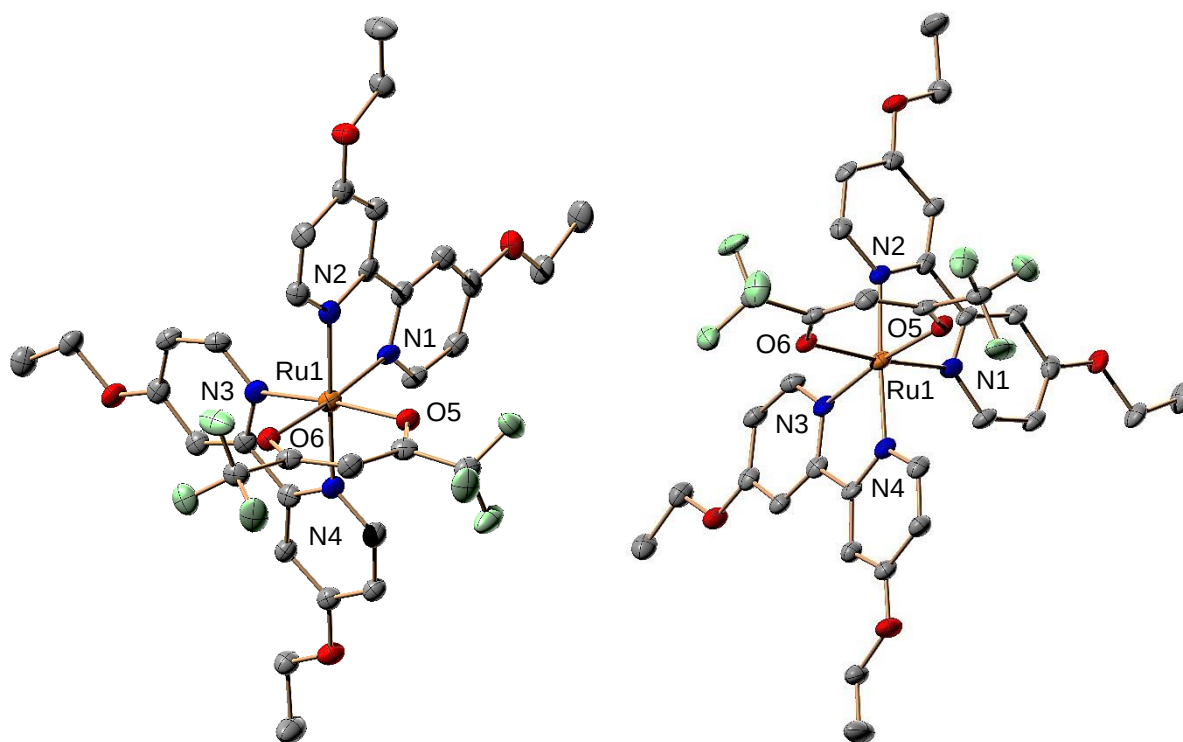


Abbildung 3.53: Festkörperstruktur von **K7.3**.

Die Reihe **KX.2** kristallisierte meist in größeren Festkörpern als die Serie **KX.3** aus, diese wurden oft als kleine nadelförmige Kristalle erhalten. Dementsprechend unterscheiden sich die Größen der vermessenen Kristalle mit  $5.1 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$  ( $0.226 \times 0.178 \times 0.128 \text{ mm}^3$ ) für **K7.2** und  $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3$  ( $0.155 \times 0.068 \times 0.024 \text{ mm}^3$ )

für **K7.3**. Aus diesem Grund wurden die Verbindungen an verschiedenen Geräten gemessen, was allerdings einen Vergleich erschwert. Die Daten der Bindungslängen zwischen Ruthenium und Ligand sind in Tabelle 3.8 aufgeführt.

**Tabelle 3.8:** Ausgewählte Röntgenstrukturparameter der Komplexe **K7.2**, **K7.3**, **K3** und **K3.1**.

|        | <b>K7.2</b>       | <b>K7.3</b> | <b>K3</b> | <b>K3.1</b>        |
|--------|-------------------|-------------|-----------|--------------------|
|        | Bindungslänge / Å |             |           |                    |
| Ru1-N1 | 2.046(4)          | 2.043(4)    | 2.029(3)  | 2.073 <sup>a</sup> |
| Ru1-N2 | 2.059(4)          | 2.070(4)    | 2.051(3)  | 2.097 <sup>a</sup> |
| Ru1-N3 | 2.031(4)          | 2.028(4)    | 2.021(3)  | -                  |
| Ru1-N4 | 2.052(4)          | 2.066(4)    | 2.045(3)  | -                  |
| Ru1-O5 | 2.112(4)          | 2.070(3)    | -         | -                  |
| Ru1-O6 | 2.108(4)          | 2.049(3)    | -         | -                  |

<sup>a</sup> Aufgrund einer Fehlordnung gemittelte Werte.

Den Werten der Tabelle ist zu entnehmen, dass die Diiminliganden bei beiden Komplexen mit Acetylacetonatderivaten als Liganden eine ähnliche Bindung zum Ruthenium ausbilden, da sich die Zahlenwerte nur minimal unterscheiden. Selbst der Vergleich mit den Komplexen **K3** und **K3.1** zeigt keine deutliche Bindungslängenänderung der Diazadienliganden, weder für eine 2,2'-Bipyridinfunktionalisierung noch für die Änderung der *trans*-Liganden. Ergo wird die Bindungslänge trotz der stark unterschiedlichen elektronischen Effekte davon nicht beeinflusst.

Ein größerer Unterschied ist dagegen bei der Bindung zwischen den Dicarboxylatliganden und dem Ruthenium zu erkennen. Diese Änderung der Bindungslänge könnte auf die elektronischen Effekte des Acetylacetonatrückgrats zurückzuführen sein. Jedoch ist nicht ersichtlich, warum ein elektronischer Effekt die Bindungslänge zwischen Acetylacetonatderivat und Zentralatom beeinflusst, nicht aber die Bindung zwischen Ruthenium und 4,4'-X,X'-2,2'-Bipyridinligand. Eine bessere  $\pi$ -Rückbindung zwischen F<sub>6</sub>acac-Ligand und Ruthenium könnte eine mögliche Begründung dafür sein. Dieser Ligand wäre somit der bessere  $\pi$ -Akzeptor, aufgrund mangelnder Elektronendichte im delokalisierten  $\pi$ -System, wobei der Elektronenmangel auf dem Elektronen-

zug der fluorierten Methylgruppen beruht. Drei ähnliche Kristallstrukturen zeigen einen Ruthenium-Sauerstoff-Abstand in dem Bereich der Daten von **K7.3**. Diese Strukturen haben allerdings keine Trifluormethylgruppen an den zur Carbonylgruppe  $\beta$ -ständigen Kohlenstoffatome sondern Methyl- resp. Phenylgruppen.<sup>[181,182]</sup> Einerseits widerlegen diese Ergebnisse die aufgestellte Theorie nicht, andererseits stützen sie diese auch nicht. Jedoch stellt sich die Frage, warum die hier bestimmte Ruthenium-Sauerstoff-Bindungslänge in **K7.2** größer ist als die in der Literatur dargestellten Bindungen. Womöglich ist das auf den *trans*-Effekt der Bipyridinliganden zurückzuführen, diese sollten mit dem Elektronenschub im Ligandrückgrat stärkere  $\sigma$ -Donoren als die in der Literatur verwendeten, unfunktionalisierten bzw. 6,6'-dichlorfunktionalisierten 2,2'-Bipyridinliganden sein.

### 3.5.4 Rekapitulation

Einige Komplexsynthesen in diesem Kapitel sind ohne Silber(I)hexafluorophosphat ausgekommen. Diese Verbindungen konnten über die günstigere Route A hergestellt werden, bei der die Chloride zuerst gegen ein Lösungsmittelmolekül ausgetauscht wurden. Wegen der besseren Donoreigenschaften und dem anionischen Charakter der Acetylacetonatverbindungen, konnten die Lösungsmittelliganden gegen die Chelatliganden ausgetauscht werden. Diese Methode war jedoch nur für die Komplexe **K2.3** ( $X = \text{COOEt}$ ,  $Z = \text{F}$ ), **K4.10** ( $X = \text{H}$ ,  $Z = \text{F}$ ) sowie **K5.2** ( $X = \text{Me}$ ,  $Z = \text{H}$ ) anwendbar, eine Begründung dafür konnte nicht gefunden werden.

Die anderen Komplexe in diesem Kapitel wurden nach Methode B hergestellt. Dabei wurde Silber(I)hexafluorophosphat eingesetzt, um dem Ruthenium die Chloride zu entreißen. Danach komplexiert das Ruthenium die verfügbaren Lösungsmittelmoleküle und es wird ein oktaedrischer 18 VE-Komplex gebildet. Aufgrund der labilen Bindung zwischen Solventmolekül und Ruthenium können diese zwei Liganden leicht durch Acetylacetonat und dessen Derivate ersetzt werden. Mit der Methode B konnten die beiden Serien der Rutheniumkomplexe mit acac und  $\text{F}_6\text{acac}$  dargestellt werden. Beide Methoden zeichnen sich durch eine sehr gute Ausbeute und eine gute Reinheit aus.

Die Synthese der Komplexreihen zeigt keine bemerkenswerten Unterschiede in Bezug auf die funktionellen Gruppen. Im Gegensatz dazu zeigt die Charakterisierung den

elektronischen Einfluss, der von der Ligandsubstitution hervorgerufen wird, deutlich auf. Die Komplexlösungen der Reihe mit acac als Ligand sind rötlich-violettfarben („**KX.2**“) und die Serie, die F<sub>6</sub>acac als anionischen Liganden komplexiert hat („**KX.3**“), ist gelb bis rot gefärbt.

Die UV/Vis-Spektren zeigen einen Unterschied zwischen dem elektronischen Einfluss der anionischen Acetylacetonatderivaten. Der acac-Ligand löst eine deutliche Verschiebung der beiden LC-Banden aus. Anders die Serie mit dem fluorierten Acetylacetonatanion, bei der die LC-Anregung, mit der Ausnahme von zwei Ausreißern, in einem einheitlichen Wellenlängenbereich auftritt. Der <sup>3</sup>MLCT-Bereich beider Serien wird durch zwei Faktoren stark beeinflusst. Die Lage der Energien scheint sich durch elektronenziehende Reste am 2,2'-Bipyridinligand anzunähern. Elektronenzug am Acetylacetonat hingegen lässt die Banden auseinanderdriften. Außerdem beeinflussen die elektronischen Effekte am Dicarbonylliganden die Intensität der Absorptionsbanden, wodurch der erste MLCT-Übergang in der Reihe **KX.2** (Z = H) die größere Intensität aufweist. In der Serie **KX.3** (Z = F) sind die zweiten Banden der MLCT-Anregung intensiver. Mit diesen Ergebnissen konnte das photochemische Konfigurieren deutlich gezeigt werden.

Bei der graphischen Auftragung der Absorptionsbanden gegen die Hammett-Parameter zeigt der erste LC-Übergang keine lineare Abhängigkeit. Diese Beobachtung wurde für beide Komplexserien gemacht. Im Vergleich dazu ist ein Einfluss auf die zweite LC- sowie die erste und zweite MLCT-Transition beobachtbar und wurde mit Hilfe der Regressionsgeraden bestimmt, wobei die Steigung der linearen Anpassung der beiden MLCT-Banden gegenläufig ist.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie zeigt den Einfluss der (*M*)- und (*I*)-Effekte der Substituenten auf die Lage des Methinprotons der acac-Einheit über den *trans*-Effekt. Jedoch ist dieser Effekt schwach im Gegensatz zum Einfluss der elektronischen Struktur der direkten Umgebung, der die chemische Verschiebung größtenteils bestimmt.

Auch die graphische Auftragung der chemischen Verschiebung der Bipyridinprotonensignale gegen die Hammett-Parameter verdeutlicht die Korrelation zwischen Substituenteneffekt und elektronischer Konfiguration der Verbindung. Demnach bewirken elektronenziehende Reste, wie beispielsweise Estergruppen einen Elektronenmangel im  $\pi$ -System des Aromaten, der anhand der NMR-Spektroskopie gezeigt werden

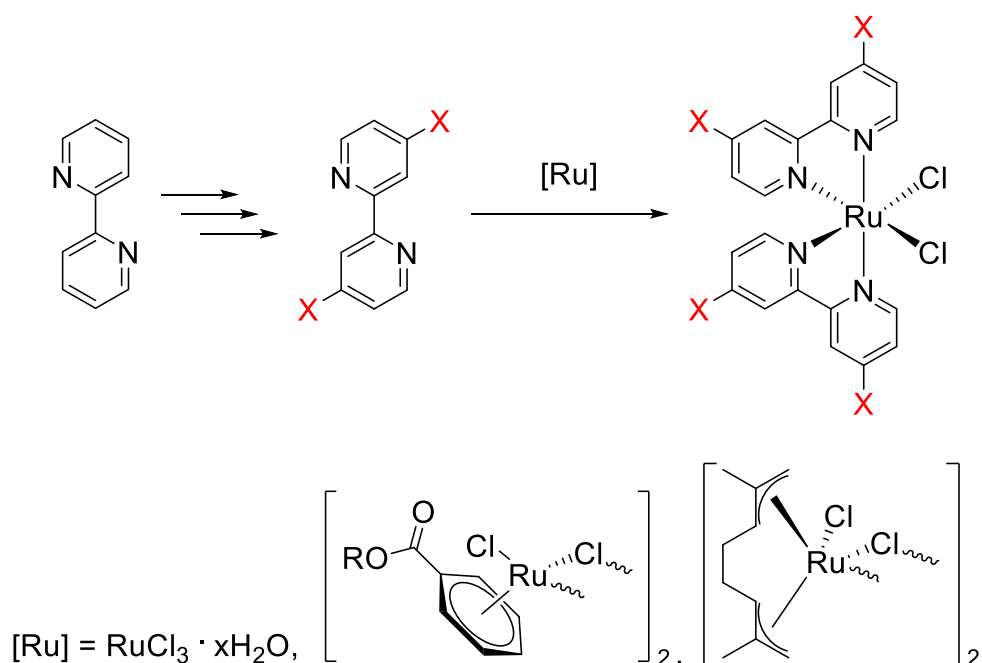
konnte. Dadurch ist der Aromat für eine Elektronenaufnahme stabilisiert. Der MLCT-Übergang, bei dem ein Elektron vom Metallzentrum auf den Liganden übertragen wird, sollte somit energetisch begünstigt sein. Der entgegengesetzte Fall liegt bei elektronenschiebenden Resten wie Alkyl- resp. Alkoxygruppen vor. Der Elektronenüberschuss wurde durch die Hochfeldverschiebung der Protonensignale beobachtet. Diese hohe Elektronendichte am Aromaten destabilisiert die Elektronenmigration vom Metallzentrum auf den Liganden, wodurch der metallzentrierte dd-Übergang wahrscheinlicher wird.

Die  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie bestätigt die vorherigen Ergebnisse und zeigt die Auswirkung der Substituenten auf die Stickstoffdonoratome. Der Elektronenzug der Estergruppe konnte mit einer Entschirmung der Signale nachgewiesen werden. Elektronenschiebende Alkoxy- oder Alkylgruppen dagegen haben eine Hochfeldverschiebung zur Folge, wodurch die Elektronenkonfiguration des Rutheniums geändert werden könnte. Der Effekt der elektronenziehenden Gruppen ist bei Elektronenzug des *trans*-Liganden schwächer, was durch den Vergleich der Reihen **KX.2** und **KX.3** demonstriert werden konnte.

Abschließend konnten noch zwei Einkristalle röntgendiffraktometrisch vermessen und anhand der Daten die zugehörigen Festkörperstrukturen aufgeklärt werden. Der Vergleich zu den zuvor gelösten Strukturen zeigt trotz starker Unterschiede in dem Substitutionsmuster der 2,2'-Bipyridine keine Bindungslängenänderung zwischen Ruthenium und Diiminligand. Zudem führt die Substitution des *trans*-Liganden zu keiner Änderung der Bindungslänge.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Zuge dieser Arbeit wurden verschiedene Ruthenium(II)bipyridylkomplexe synthetisiert, charakterisiert und so auf ihre photochemische Konfiguration untersucht, mit dem Ziel photochemischen Eigenschaften dieser Komplexe vorhersagen zu können. Zuerst wurden die zentralen Rutheniumkomplexe mit leicht austauschbaren Chloridoliganden synthetisiert. Ausgehend von 2,2'-Bipyridin konnten vier 4,4'-X,X'-2,2'-Bipyridinliganden hergestellt werden. Neben diesen Verbindungen konnten zusätzlich die kommerziell erhältlichen 4,4'-Di-*tert*-butyl- und 4,4'-Dimethyl-2,2'-Bipyridinliganden zu den heteroleptischen Komplexen der Reihe Bis(4,4'-X,X'-2,2'-Bipyridin)ruthenium(II)dichlorid **KX** umgesetzt werden.

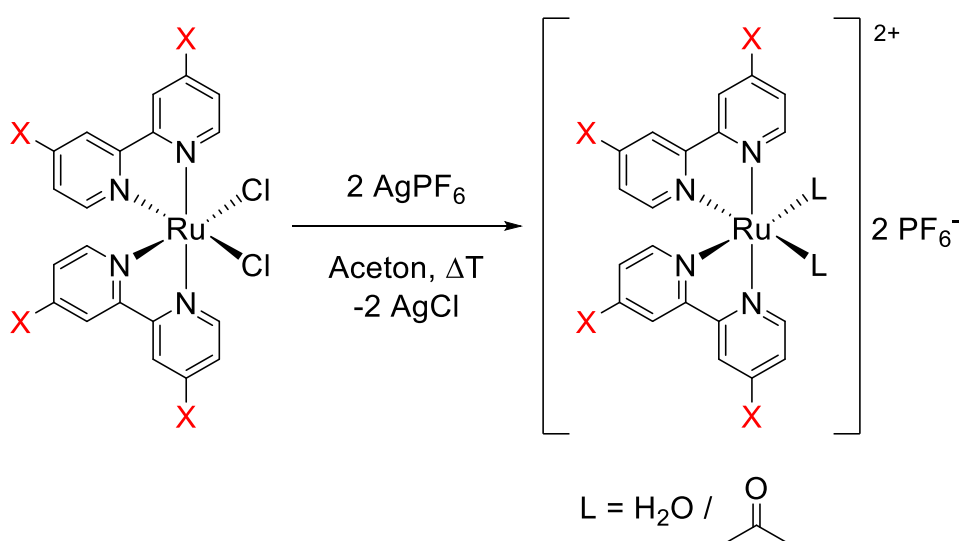


**Schema 4.1:** Allgemeine Synthese der Bis((4,4'-X,X'-2,2'-Bipyridin)ruthenium(II)dichloridkomplexe

Schema 4.1 deutet durch die verschiedenen Rutheniumquellen schon die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen an. Das in Elektronik und Löslichkeit divergierte Verhalten der Komplexe wird durch den Einfluss der Ligandsubstitution begründet. Dementsprechend musste die Komplexierung der einzelnen 2,2'-Bipyridine mit einer individuell auf die Liganden angepassten Synthese durchgeführt werden. Dadurch konnte die für diese Arbeit zentrale Komplexreihe **KX** für alle Funktionalisierungen, mit der Ausnahme des nitrofunktionalisierten Komplexes, in guten Ausbeuten und hervorragender Reinheit erhalten werden.

Anschließend wurden die synthetisierten Komplexe mit Hilfe der UV/Vis-Absorptions- und der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie auf die photochemische Konfiguration untersucht. Mit der Auftragung der experimentellen Daten gegen die korrigierten Hammett-Parameter  $\sigma_p^+$  konnte eine lineare Abhängigkeit bewiesen werden. Außerdem zeigt die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie neben dem Einfluss des *trans*-Effektes auch die Wechselwirkung des Stickstoffheteroatoms auf das  $\pi$ -System. Gleichzeitig konnte die Einflussnahme der elektronischen Effekte ((*M*)- und (*I*)-Effekt) der Substituenten auf das aromatische System bestimmt werden. Diese Änderungen haben direkten Einfluss auf die Absorptionsspektren, was auch durch die verschiedenen Farben der Komplexlösungen ersichtlich ist. Erste chemische Eigenschaften wurden detektiert, die zeigten, dass der Komplex mit dem größten Elektronenschub in koordinierenden Lösungsmitteln nicht stabil war. Damit konnten erste Hinweise auf das photochemische Konfigurieren festgestellt werden.

Danach wurden labile Rutheniumkomplexe hergestellt, um den photochemischen Einfluss der Ligandsubstitution auf die  $^3\text{MLCT}$ - und  $^3\text{MC}$ -Energieniveaus zu bestimmen. Diese beiden Übergänge spielen eine zentrale Rolle bei der Anwendung der Komplexe. Dazu wurden die Komplexe **KX** einer Ligandaustauschreaktion unterzogen (Schema 4.2), wodurch die Chloridoliganden gegen ein angepasstes Pyridinderivat ersetzt wurden. Als Pyridinderivat wurde *N*-Nicotinoylpyrrolidin **L8** eingesetzt, das eine IR-Markierung besitzt und eine labile Metall-Stickstoff-Bindung sowie verbesserte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln verspricht.



**Schema 4.2:** Erster Schritt der Ligandaustauschreaktion.

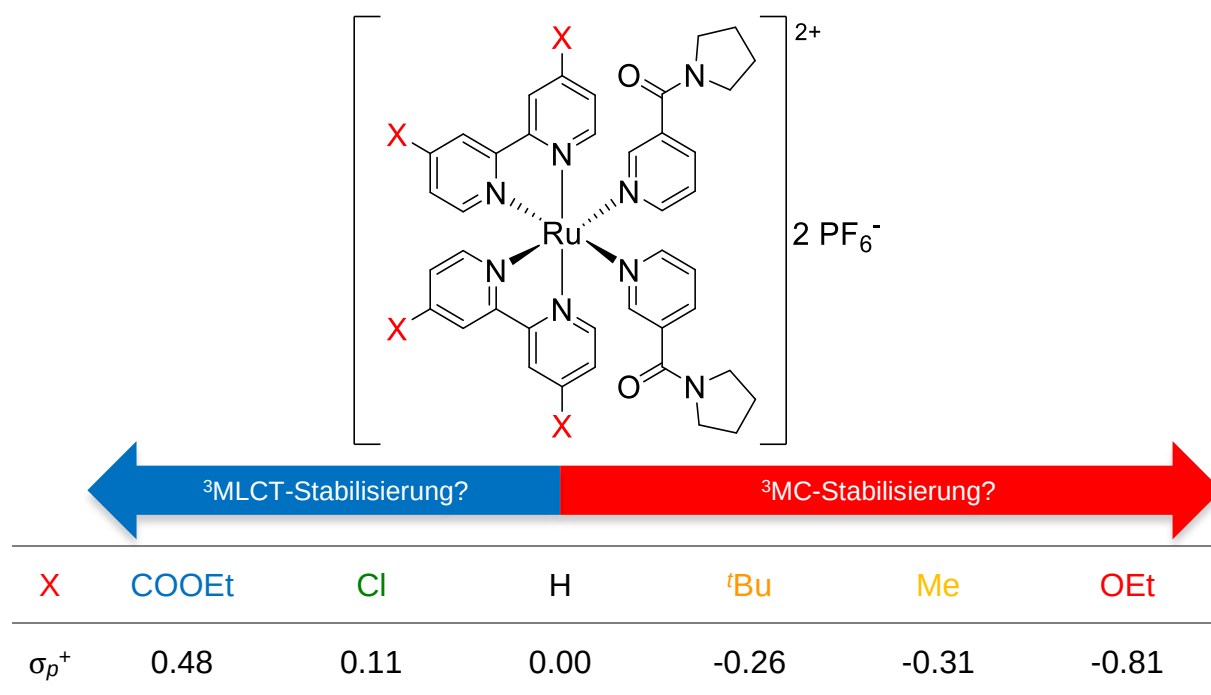


**Abbildung 4.1:** Untersuchte Komplexe der Reihe **KX.1** mit dazugehörigen korrigierten Hammett-Parametern  $\sigma_p^+$ .

Ein Elektronenzug der Substituenten sollte durch Absenken der  $\pi^*$ -Orbitale des Liganden den <sup>3</sup>MLCT-Zustand stabilisieren (vgl. Kapitel 1.2). Außerdem erschwert der elektronenziehende Effekt das Entfernen der negativ geladenen Chloride, was bei der Synthese festgestellt werden konnte. Die Darstellung der Reihe Bis(4,4'-X,X'-2,2'-Bipyridin)bis(N-(Nicotinoyl)pyrrolidin)ruthenium(II)dihexafluorophosphat **KX.1** konnte nur in Anwesenheit von Silber(I)hexafluorophosphat durchgeführt werden. Mit dem unlöslichen Silber(I)chlorid wird das dynamische Gleichgewicht nach dem Prinzip von *Le Chatelier* auf die Seite des Produktes verschoben und die Reaktion erfährt die dringend benötigte Triebkraft. Damit konnten die Komplexe mit Chlor-, Methyl-, *tert*-Butyl- und Ethoxygruppe am 2,2'-Bipyridin sowie der Komplex ohne Funktionalisierung elementaranalysenrein hergestellt werden. Der am Diazadienliganden mit einer Estergruppe funktionalisierte Komplex erfordert weiteren Optimierungsbedarf. Diese Synthese wurde nur im kleinen Testmaßstab von 51.0  $\mu$ mol durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass die Entfernung des Chlorids nicht vollständig durchgeführt werden konnte. Deshalb sollte eine Verlängerung der Reaktionszeit getestet werden. Falls dies nicht zielführend ist kann auch eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur in Betracht gezogen werden. Die Synthese in Wasser zeigte Vorteile gegenüber den Synthesen in einem Wasser/Ethanol-Gemisch.

Danach erfolgte die Untersuchung der elektronischen Konfiguration in Bezug auf die Substituenten. Sowohl makroskopisch als auch mikroskopisch konnte die photochemische Variation festgestellt werden. Dies konnte im Fall der UV/Vis-Spektroskopie durch die Abhängigkeit der Banden von den Hammett-Parametern bewiesen werden. Außerdem ist die Verschiebung der Bandenlage der Grund für die Farbunterschiede der Komplexlösungen.

Ferner korreliert die chemische Verschiebung der Signale der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie mit den elektronischen Effekten der Substituenten, womit eine Aussage auf die Elektronenkonfiguration des  $\pi$ -Systems getroffen werden kann. Die elektronischen Auswirkungen der funktionellen Gruppen übertragen sich direkt auf das aromatische System. Diese Konfiguration ist wiederum ein Indiz auf die energetische Lage der CT-Übergänge. Elektronenreiche Aromaten sollten aufgrund von Coulomb-Wechselwirkungen für eine Elektronenaufnahme (MLCT-Übergang) eher destabilisierend wirken. Hier wird der  $^3\text{MC}$ -Zustand stabilisiert, wodurch der Ligandenaustausch ermöglicht wird. Elektronenzug stabilisiert den MLCT-Prozess, weshalb Ligandenaustauschreaktionen bei Verbindungen mit elektronenziehenden Gruppen schwieriger sind.

Die Elektronendichte des Stickstoffs enthält Informationen über die Elektronenwolke des Rutheniums, da der Donor einen Teil seiner Elektronen mit dem Metall teilt. Die durchgeführten  $2\text{D-}^1\text{H},^{15}\text{N}$ -HMBC-NMR-Experimente lieferten Daten über die elektronische Konfiguration des Stickstoffdonors, denn auch diese korrelieren mit den Hammett-Parametern  $\sigma_p^+$ . Negative (*M*)- und (*I*)-Effekte der Substituenten verursachen einen Elektronenmangel, wohingegen positive Effekte einen Elektronenüberschuss im  $\pi$ -System des Aromaten bewirken. Der Elektronenschub destabilisiert nicht nur die Migration von Metallelektronen auf die Liganden, sondern erhöht auch die Elektronendichte am Ruthenium. Bei Elektronenüberschuss sollte das Elektronenloch am Ruthenium eines fünffach koordinierten 16 VE-Komplexes ausgeglichen werden. Dieser Komplex wird über den  $^3\text{MC}$ -Zustand erreicht, wodurch der Ladungsausgleich den Prozess stabilisiert. Demgegenüber steht der Elektronenzug, der die Aufnahme von Elektronen auf dem Liganden stabilisiert und gleichzeitig ein Elektronenloch am Ruthenium hinterlässt, wodurch die Wahrscheinlichkeit auf einen unterkoordinierten 16 VE-Komplex sinkt.

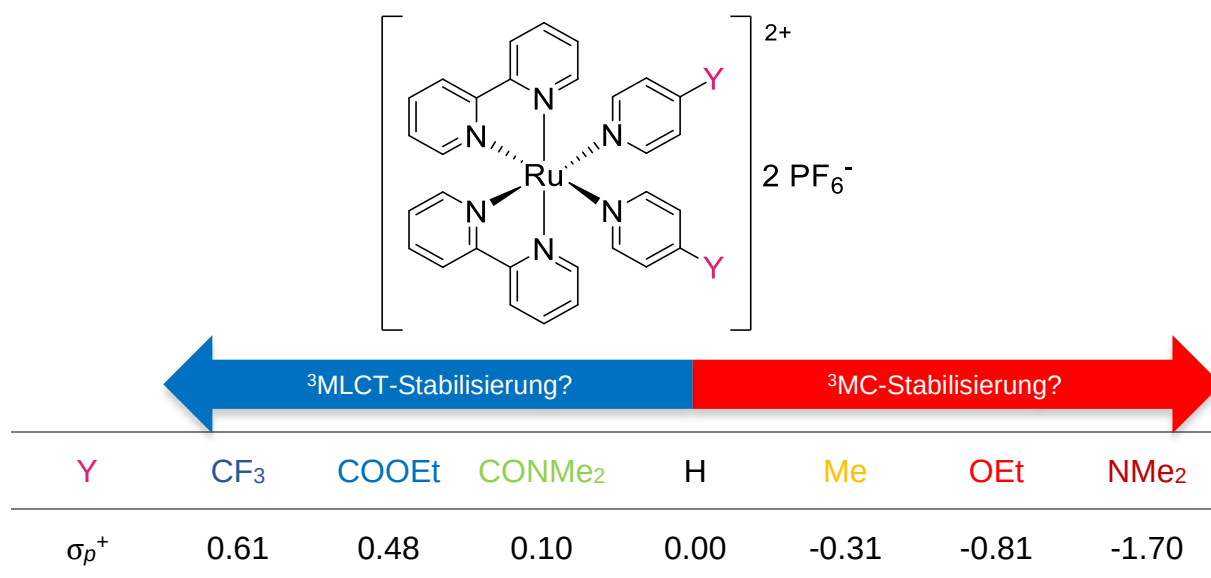
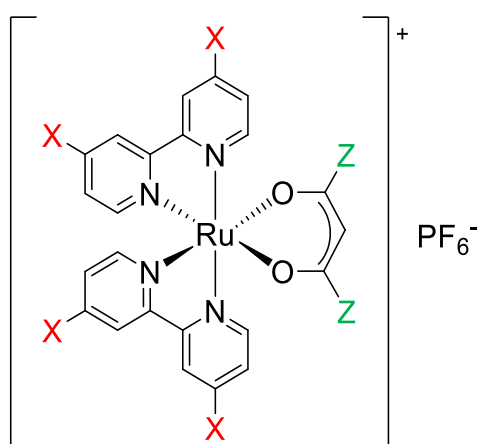


**Abbildung 4.2:** Untersuchte Komplexe der Reihe **K4.Y** mit dazugehörigen korrigierten Hammett-Parametern  $\sigma_p^+$ .

Neben den Effekten der 2,2'-Bipyridinfunktionalisierung in 4,4'-Position wurde auch der Einfluss einer Substitution der Pyridinliganden untersucht. Dazu wurde in Anlehnung an die Synthese der Reihe **KX.1** die Komplexserie Bis(2,2'-Bipyridin)bis(4-X-pyridin)-ruthenium(II)dihexafluorophosphat **K4.Y** hergestellt. Diese Verbindungen wurden mittels UV/Vis-Spektroskopie, <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>15</sup>N-NMR-Spektroskopie untersucht. Die Lage der MLCT-Banden ist stark abhängig von den elektronischen Wechselwirkungen der Substituenten. So bewirkten elektronenschiebende Gruppen ein Auseinanderdriften der beiden Maxima. Ferner scheinen diese Gruppen die Intensität abzuschwächen. Bei dem Komplex mit einer Dimethylaminofunktion im Pyridinrückgrat deutet das Spektrum darauf hin, dass der MLCT-Zustand verboten ist, da diese Banden maximal als Schultern zu identifizieren sind. Die MLCT-Übergänge werden durch Elektronenzug immer weiter zusammengeschoben und erfahren eine scheinbare Intensitätssteigerung. Ferner deuten die NMR-Daten darauf hin, dass MLCT-Zustände durch elektronenziehende Gruppen und MC-Zustände von elektronenschiebenden Substituenten stabilisiert werden.

Weitere Untersuchungen dieser Verbindungen werden in Gasphase und in Lösung von den Kooperationspartnern *Diller* (TUK, FB Physik) und *Riehn* (TUK, FB Chemie) im Rahmen des DFG-Projektes durchgeführt. Dort werden die Komplexe auf die ISC- und IC-Prozesse sowie die Lebensdauer der angeregten CT-Zustände weiterführend charakterisiert.

Im Rahmen nachfolgender Arbeiten könnten stark elektronenziehende Substituenten am Diazadienliganden mit stark elektronenschiebenden Resten am Pyridinligand kombiniert werden, um das  $^3\text{MLCT}$ -Niveau auf ein Minimum zu senken. Der Elektronenzug würde ein Elektronenloch am Diiminliganden hinterlassen, sodass die Migration eines Metallelektrons dorthin stark stabilisiert werden könnte. Der Elektronenschub an der Pyridineinheit könnte dem Ruthenium dann Elektronendichte abgeben, um den entstandenen Elektronenmangel auszugleichen. Für eine starke Begünstigung der  $^3\text{MC}$ -Energie sollten Komplexe hergestellt werden, die aus Liganden bestehen, bei denen elektronenschiebende Alkoxy- oder Aminogruppen eingeführt worden sind.



| X / Z        | $\text{CF}_3^{\text{a}}$ | $\text{COOEt}^{\text{c}}$ | $\text{Cl}^{\text{c}}$ | $\text{H}^{\text{c}}$ | $\text{Me}^{\text{b}}$ | $\text{tBu}^{\text{c}}$ | $\text{OEt}^{\text{c}}$ |
|--------------|--------------------------|---------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| $\sigma_p^+$ | 0.61                     | 0.48                      | 0.11                   | 0.00                  | -0.31                  | -0.26                   | -0.81                   |

<sup>a</sup> Funktionelle Gruppe ausschließlich am Acetylacetonatligand. <sup>b</sup> Funktionelle Gruppe sowohl am Acetylacetonat- als auch am 2,2'-Bipyridinligand. <sup>c</sup> Substituent ausschließlich am 2,2'-Bipyridinligand.

**Abbildung 4.3:** Untersuchte Komplexe der Reihe **KX.2** und **KX.3** mit dazugehörigen korrigierten Hammett-Parametern  $\sigma_p^+$ .

Ergänzend zu den photochemisch labilen Rutheniumkomplexen wurden Komplexe hergestellt, die drei Chelatliganden koordinieren. Neben den funktionalisierten 2,2'-Bipyridinliganden wurden zwei Acetylacetonatderivate komplexiert, wodurch diese Verbindungen inert gegenüber der Photoreaktion sind. Der  $^3\text{MC}$ -Übergang hat eine Dissoziation einer koordinativen Bindung zur Folge, womit die Photoreaktion eingeleitet wird. Geht der Komplex in diesen Zustand über, ist der bidentate Ligand mit einem Donoratom am Zentralatom gebunden und das zweite Donoratom bleibt in direkter Umgebung des Metalls. Damit wird sichergestellt, dass das Photoprodukt mit

großer Wahrscheinlichkeit dem Edukt entspricht. Acetylacetonat und Hexafluoroacetylacetonat wurden als supplementäre Chelatliganden ausgewählt. Der erste Schritt der Synthese beinhaltete das Entfernen der Chloride nach Schema 4.2. Danach wurden die Ligandvorstufen mit der Base Kalium-*tert*-butoxid deprotoniert, wodurch die anionischen bidentaten Liganden komplexiert werden konnten. Die Darstellung der beiden Komplexreihen (Acetylacetonat)bis(4,4'-X,X'-2,2'-bipyridin)ruthenium(II)hexafluorophosphat **KX.2** und (Hexafluoroacetylacetonat)bis(4,4'-X,X'-2,2'-bipyridin)ruthenium(II)hexafluorophosphat **KX.3** lieferte gute Ausbeuten sowie eine gute Reinheit.

Sowohl die Elektronik der bidentaten Diiminliganden als auch die der anionischen Dicarboxylliganden bewirken eine Verschiebung der Bandenlage und eine Intensitätsänderung der UV/Vis-Spektren. Elektronenzug am Acetylacetonatliganden bewirkt ein Auseinanderstreben der MLCT-Banden. Anders verhält sich die Lage der Banden bei elektronenziehenden Gruppen am 2,2'-Bipyridin. Die Estergruppe am Diazadienliganden lässt die Maxima des MLCT-Übergangs bei beiden Spektren überlappen. Soll die MLCT-Energie gesenkt werden sind also elektronenziehende Substituenten am 2,2'-Bipyridin und elektronenschiebende Gruppen am zweiten Liganden von Vorteil. Diese Elektronendonoriganden könnten somit das Elektronenloch am Ruthenium stabilisieren, indem Elektronendichte auf das Metall verschoben wird.

Mit der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie konnte anhand der chemischen Verschiebung des Methinprotons der elektronische Einfluss gezeigt werden, welcher von den 2,2'-Bipyridinsubstituenten ausgeübt wird. Hintergrund dieser Wechselwirkung ist der *trans*-Effekt. Dagegen ist die Beeinflussung des  $\pi$ -Systems durch die Acetylacetonatderivate viel schwächer als die Wechselwirkung der funktionellen Gruppen in 4,4'-Position. Deshalb konnte der Effekt der Acetylacetonateinheit auf das aromatische System der Diiminliganden nicht eindeutig nachgewiesen werden. Ferner zeigt die  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie die elektronische Situation der Stickstoffdonoratome. Dabei wurde der Einfluss der *trans*-Liganden dargelegt. Mit elektronenschiebendem Acetylacetonat wird die elektronenziehende Wirkung der 2,2'-Bipyridinfunktionalisierung auf das Stickstoffdonoratom verstärkt. In späteren Arbeiten könnte das Gerüst des Acetylacetonatliganden um Funktionalisierungen erweitert werden. Hierzu könnten anstelle der Methyl- bzw. der Trifluormethylgruppe eine Phenylgruppe eingeführt werden. Stärkere Elektronendonoren, wie beispielsweise Alkoxy- oder Aminogruppen, sind wahrscheinlich während der Komplexbildung nicht inert. Allerdings könnten diese als

Substituenten an einer Phenylgruppe angebracht werden. Eine weitere Möglichkeit dafür, diese Komplexe zu variieren, könnte die Einführung von Phosphan- bzw. Phosphitliganden sein. Diese zeichnen sich sowohl als starke  $\sigma$ -Donoren als auch gute  $\pi$ -Akzeptoren aus<sup>[8,183]</sup> und können durch substituierbare Alkyl- oder Alkoxyketten elektronisch variiert werden.<sup>[132,184]</sup>

Die Ergebnisse der untersuchten Komplexreihen zeigen deutlich, dass sich die Ligand-funktionalisierung durch den elektronischen Einfluss der (*M*)- und (*I*)-Effekte auf die Eigenschaften der Ruthenium(II)komplexe auswirkt. Hierbei dienen die Hammett-Parameter  $\sigma_p^+$  als Werkzeuge für die elektronische Situation der Ligandorbitale und folglich das photochemische Tuning der resultierenden Rutheniumkomplexe vorherzusagen. Zusammengefasst können die Substituenten in 4,4'-Position und die damit verbundenen Hammett-Parameter genutzt werden, um neue Rutheniumverbindungen gezielt zu manipulieren und infolgedessen speziell für die Anwendung einen maßgeschneiderten Komplex zu entwerfen.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeine Anmerkungen

In diesem Teil der Arbeit sind die Synthesevorschriften aller hergestellten Verbindungen mit dazugehöriger Charakterisierung aufgeführt. Ferner sind die verwendeten Analysemethoden, Chemikalien, Programme und Arbeitstechniken dargestellt. Einen weiteren Bestandteil dieses Abschnitts bildet die Reinigung der Lösungsmittel.

Wegen feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlicher Substanzen erforderten einige Synthesen das Arbeiten unter einer Inertgasatmosphäre. Als Gas wurde dafür Stickstoff der Firma Alphagaz<sup>TM</sup> eingesetzt. Um unter Inertgasbedingungen zu arbeiten, fanden Schlenk- und Kanülentechniken Anwendung.<sup>[185,186]</sup> Der erste Schritt das sog. „Sekurieren“<sup>[186]</sup> erfolgte durch Evakuieren (Ölpumpenvakuum,  $10^{-3}$  mbar) bei gleichzeitigem Erhitzen der Glasgeräte mit einem Heißluftföhn. Nach dem Abkühlen erfolgte der zweite Schritt, in dem das Glasgerät mit Stickstoff geflutet wurde. Teilweise wurden auch lichtempfindliche Verbindungen hergestellt oder verwendet. Dabei wurden alle Arbeitsschritte zusätzlich unter Lichtausschluss durchgeführt. Diese Reaktionen sind nachfolgend gekennzeichnet.

Die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden bei den Unternehmen ABCR GmbH, Acros Organics, Alfa Aesar, Carbolution, Fisher Scientific, Fluorchem, Merck / Sigma Aldrich, Strem Chemicals, TCI Chemicals und VWR erworben und ohne weitere Reinigung direkt zur Synthese eingesetzt. Falls Reaktionen es erforderten, wurden Chemikalien und Lösungsmittel durch Standardverfahren<sup>[159]</sup> aufgereinigt. Molsieb ( $3 \text{ \AA}$  und  $4 \text{ \AA}$ ) wurde im Ölpumpenvakuum ( $2 - 5 \cdot 10^{-3}$  mbar) bei  $250 \text{ °C}$  über 24 h getrocknet. Dichlormethan, Diethylether, *n*-Pentan und Toluol wurden einer MB-SPS-800 Trocknungsanlage der Firma M. Braun (Garching, Deutschland) entnommen. Acetonitril wurde mit Calciumhydrid versetzt und mehrere Stunden bis zum Rückfluss erhitzt und anschließend durch Destillation abgetrennt. Methanol und Ethanol wurden für mehrere Stunden durch Erhitzen unter Rückfluss mit Magnesium und Iod, mit anschließender Destillation getrocknet. Nitromethan wurde getrocknet, indem es mit Calciumchlorid für 72 h bei  $25 \text{ °C}$  gerührt und der Feststoff anschließend durch Filtration abgetrennt wurde. Alle Lösungsmittel wurden über geeignetem<sup>[159]</sup> Molsieb gelagert. Das verwendete Wasser wurde vor der Benutzung deionisiert. 2-Propanol

und Chloroform wurden durch Lagern über Molsieb (4 Å) getrocknet. Die Lösungsmittel wurden durch Einleiten von Stickstoff über eine Edelstahlkanüle für 15 – 60 min entgast.

Zur Anfertigung des Manuskriptes wurde *Microsoft® Office 365* © Microsoft Corporation (Redmond / USA) verwendet. Die Molekülstrukturen, Reaktionsgleichungen, wie auch sonstige chemische Abbildungen und Schemata wurden mit *ChemBioDraw Ultra 12.0* © CambridgeSoft (Cambridge / USA) erstellt. *Origin® 2020* © OriginLab (Northampton / USA) wurde zur Auftragung, Bearbeitung und Auswertung experimentell erhaltener Daten und Graphen eingesetzt.

## 5.2 Analytische Methoden

### 5.2.1 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Die Experimente der Kernspinresonanzspektroskopie (engl. *nuclear magnetic resonance*) wurden an den Fourier-Transformation-NMR-Spektrometern (FT-NMR-Spektrometern) *Avance 400* sowie *Avance 600* der Firma Bruker (Billerica / USA) durchgeführt. Es wurden  $^1\text{H}$ -NMR-, breitbandentkoppelte  $^{13}\text{C}$ -NMR-,  $^{19}\text{F}$ -NMR- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren sowie verschiedene 2D-NMR-Experimente ( $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY,  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC,  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMQC,  $^1\text{H}, ^{15}\text{N}$ -HMBC) vermessen. Außerdem wurden  $^{13}\text{C}$ -NMR-Experimente als APT (engl. *attached proton test*) durchgeführt, hierfür wurde ein spezielles Pulsprogramm angewendet. Am Gerät *Avance 600* wurden die Messungen von Christiane Müller oder Dr. Harald Kelm durchgeführt. Die Messfrequenz  $\nu$  des jeweiligen Geräts für die Experimente ist in Tabelle 5.1 aufgeführt.

**Tabelle 5.1:** Messfrequenzen der verwendeten FT-NMR-Spektrometer.

|            | $\nu(^1\text{H}) /$<br>MHz | $\nu(^{13}\text{C}) /$<br>MHz | $\nu(^{15}\text{N}) /$<br>MHz | $\nu(^{19}\text{F}) /$<br>MHz | $\nu(^{31}\text{P}) /$<br>MHz |
|------------|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Avance 400 | 400.1                      | 100.6                         | -                             | 376.5                         | 162.0                         |
| Avance 600 | 600.1                      | 150.9                         | 60.8                          | 564.6                         | 242.9                         |

Die Spektren wurden in Lösung mit deuterierten Lösungsmitteln der Firma Euroisotop (Saint Aubin Cedex / Frankreich) bzw. Sigma-Aldrich (St. Louis / USA) aufgenommen.

Die chemische Verschiebung wird nach der  $\delta$ -Skala in ppm angegeben und je nach Kern auf ein oder zwei Nachkommastellen gerundet. Die Kopplungskonstante  $J$  wird in Hertz, auf eine Nachkommastelle gerundet wiedergegeben. Zur Auswertung und Bearbeitung der Spektren wurde die Software *MestReNova 6.0.2* © Mestrelab Research S.L Corporation (Santiago de Compostela / Spanien) sowie *Topspin 4.0.6*© Bruker (Billerica / USA) genutzt. Trideuteronitromethan wurde mit Tetramethylsilan (TMS) als Standard gemessen. Die Protonensignale des TMS wurden auf  $\delta = 0.00$  ppm gesetzt. Dabei wurde die chemische Verschiebung der Protonen von  $d_2$ -Nitromethan zu Tetramethylsilan bei  $\delta = 4.33$  ppm bestimmt. Die aufgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden durch die Signale nicht deuterierter Moleküle normiert. Bei  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden die Signale des Lösungsmittels als Normierung verwendet.

Bei einigen Komplexen wurde ein  $^1\text{H},^{15}\text{N}$ -HMBC-Experiment durchgeführt, um die chemische Verschiebung der Stickstoffdonoratome zu bestimmen. Das  $^{15}\text{N}$ -Signal von Ammoniak wird als Nullpunkt  $\delta = 0.00$  ppm gewählt.<sup>[187,188]</sup> Ein weiterer Standard bei diesen Experimenten ist Nitromethan, welches eine Verschiebung von  $\delta = 380.2$  ppm gegen Ammoniak als Standard hat.<sup>[187,188,189]</sup> Als Lösungsmittel wurden bei diesen Experimenten Trideuteronitromethan und Trideuteroacetonitril eingesetzt. Um die chemische Verschiebung von diesen beiden Lösungsmitteln gegen Ammoniak zu bestimmen, wurde eine Kapillare mit Nitromethan hergestellt. Diese wurde zu den Lösungsmitteln gegeben und auf  $\delta = 380.20$  ppm normiert. So konnte die chemische Verschiebung des  $^{15}\text{N}$ -Atoms von  $d_2$ -Nitromethan auf  $\delta = 380.16$  ppm und von  $d_2$ -Acetonitril  $\delta = 243.82$  ppm gegen Ammoniak bestimmt werden. Diese Werte sind in der Tabelle 5.2 aufgeführt. Die Signale des  $^{15}\text{N}$ -Atoms des  $d_3$ -Nitromethans und  $d_3$ -Acetonitrils werden in diesem Experiment nicht aufgenommen, da keine Kopplung zwischen  $^1\text{H}$ -Atom und  $^{15}\text{N}$ -Atom möglich ist.

Alle für die NMR-Experimente verwendeten Lösungsmittel mit Referenzwerten sind in Tabelle 5.2 aufgelistet.

**Tabelle 5.2:** Verwendete deuterierte Lösungsmittel mit  $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{13}\text{C}$ -NMR- und  $^{15}\text{N}$ -NMR-Referenzwert.<sup>[190]</sup>

| Lösungsmittel              | $\delta(^1\text{H})$ / ppm | $\delta(^{13}\text{C})$ / ppm | $\delta(^{15}\text{N})$ / ppm |
|----------------------------|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| $\text{CDCl}_3$            | 7.26                       | 77.16                         | -                             |
| $\text{CD}_2\text{Cl}_2$   | 5.32                       | 53.84                         | -                             |
| $\text{CD}_3\text{CN}$     | 1.95                       | 1.32 / 118.26                 | 243.82                        |
| $\text{CD}_3\text{NO}_2$   | 4.33                       | 60.55                         | 380.16                        |
| $\text{CD}_3\text{OD}$     | 3.31                       | 49.00                         | -                             |
| $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ | 2.05                       | 39.52                         | -                             |
| $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ | 2.50                       | 29.84 / 206.26                | -                             |
| $\text{D}_2\text{O}$       | 4.79                       | -                             | -                             |

Bei einigen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren konnte trotz Breitbandentkopplung die Kopplung zwischen  $^1\text{H}$ -Kernen und  $^{13}\text{C}$ -Kernen nicht unterdrückt werden. Das hat zur Folge, dass einige Signale als Dubletts, Triplets etc. vorliegen. Die Signale wurden mit der auftretenden Multiplizität gekennzeichnet, jedoch wurden diese wie Singulets behandelt. Auf die Angabe der Kopplungskonstanten wurde verzichtet, da kein eindeutiger Vergleich mit dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum möglich ist.

### 5.2.2 Elementaranalysen (CHNS)

Die Bestimmung der gewichtsprozentualen Anteile an Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff sowie Schwefel der dargestellten Verbindungen wurde in der Analytikabteilung des Fachbereichs Chemie durchgeführt. Dazu wurden die Proben an dem Gerät Elementaranalysator *vario Micro cube* der Firma Elementar Analysensysteme GmbH (Langenselbold / Deutschland) von Frau Birgit Dusch und Frau Jana Ellmer vermessen.

### 5.2.3 Elektronenabsorptionsspektroskopie (UV/Vis)

Die Untersuchungen durch die Elektronenabsorptionsspektroskopie (engl. *ultraviolet / visible spectroscopy*) wurden mit dem UV/Vis-Spektrometer *AvaSpec-2048L* der Firma Avantes (Apeldoorn / Niederlande) aufgenommen. Hierzu wurde die zu vermessende Substanz (10  $\mu\text{mol}$ ) in Acetonitril oder Dichlormethan (10 mL) gelöst. Diese Lösung (200  $\mu\text{L}$ ) wurde mit Acetonitril bzw. Dichlormethan (1.8 mL) verdünnt. Nach der Messung eines Dunkelspektrums (leere Küvette, ohne Lichtquelle) und eines Referenzspektrums (Lösungsmittel, mit Lichtquelle) wurde das Absorptionsspektrum der hergestellten Lösungen ( $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) in dem Messbereich von 200 nm bis 800 nm gemessen. Die Bearbeitung und Auswertung der Spektren erfolgte mit den Programmen *AvaSoft 8.2* © Avantes (Apeldoorn / Niederlande) und *Origin® 2020* © OriginLab (Northampton / USA).

### 5.2.4 Infrarotspektroskopie (ATR-IR)

Die Infrarotspektroskopie wurde mit dem Spektrometer *FT-IR Spektrum 100*, ausgestattet mit einer ATR-Messzelle mit einem diamantbeschichteten Zinkselenidfenster, der Firma Perkin Elmer (Waltham / USA) durchgeführt. Die Substanzen (flüssig / fest) wurden auf die ATR-Messzelle gegeben und vermessen. Alle Spektren wurden in einem Messbereich von  $4000 \text{ cm}^{-1}$  bis  $650 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Die Signale sind jeweils in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) und die Intensität der beobachteten Banden mit m (engl. *medium*), s (engl. *strong*), und w (engl. *weak*) angegeben. Verbreiterte Signale werden zusätzlich mit br (engl. *broad*) bezeichnet. Zusätzlich können außergewöhnlich schwache resp. starke Banden mit v (engl. *very*) vermerkt sein. Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit dem Programm *Spectrum6.3.5* © Perkin Elmer (Waltham / USA) und die Bearbeitung erfolgte mit *Origin® 2020* © OriginLab (Northampton / USA).

### 5.2.5 Electrospray Ionization Mass Spectrometry (ESI-MS)

Die Aufnahme der ESI-MS-Spektren erfolgte an einem Quadrupol-Ionenfalleninstrument *amaZon ETD* der Firma Bruker (Billerica / USA) in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Dr. Gereon Niedner-Schatteburg durch Dr. Dimitri Imanbaew, Roumany Israil, Max Huber und Marcel Schmitt. Untersuchte Verbindungen wurden in Methanol, Acetonitril oder Dichlormethan gelöst und verdünnt. Anschließend wurden die Lösungen

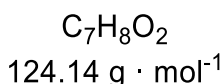
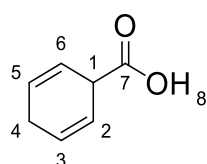
( $10^{-3} - 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) mit Hilfe einer Spritzenpumpe (Flussgeschwindigkeit  $2 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ ) in die ESI-Kammer eingeleitet und sowohl im positiven als auch im negativen Ionisationsmodus vermessen. Zur Steuerung des Instruments wurde die Software *trapControl 7.2* © Bruker (Billerica / USA) und zur Datenauswertung das Programm *Data Analysis 4.0* © Bruker (Billerica / USA) sowie *Origin® 2020* © OriginLab (Northampton / USA) verwendet.

### 5.2.6 Röntgenstrukturanalyse (RSA)

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden an einem Röntgendiffraktometer *Oxford Diffraction Gemini S Ultra* der Firma Rigaku (Tokyo / Japan) von Dr. Yu Sun vermessen. Außerdem wurden auch Einkristalle an dem Röntgendiffraktometer *D8 Venture* der Firma Bruker (Billerica / USA) von Dr. Jonathan Becker (JLU Gießen) vermessen. Die nachfolgende Auswertung der Daten bzw. Strukturaufklärung und -verfeinerung erfolgte durch Dr. Yu Sun und Jun.-Prof. Dr. Sabine Becker mit den Softwarepaketen *ShelXT-2018* sowie *ShelXL-2018*. Mit der Software *Diamond 4.4.1* © Crystal Impact GbR (Bonn / Deutschland) wurden die daraus resultierenden Kristallstrukturen schließlich bearbeitet und abgebildet.

## 5.3 Synthese der verwendeten Metallvorstufen

### 5.3.1 Synthese von 1,4-Dihydrobenzoesäure



Die Synthese der 1,4-Dihydrobenzoesäure erfolgte in Anlehnung an *Birch*<sup>[116]</sup> sowie *Parson et al.*<sup>[117]</sup> und an die Bachelorarbeit von *Simon*.<sup>[118]</sup>

Benzoesäure (10.0 g, 82.0 mmol) wurde in Ethanol (100 mL) vorgelegt. In diese Lösung wurde Ammoniak (600 mL) bei  $-70^\circ\text{C}$  einkondensiert. Anschließend wurde die Kühlung entfernt und Natrium (6.00 g, 270 mmol) in kleinen Stücken über eine Stunde

zugegeben. Nach jeder Natriumzugabe färbte sich die Suspension blau. Nach 1 h wurde Ammoniumchlorid (14.6 g, 0.27 mmol) in kleinen Portionen zugegeben und für eine weitere Stunde gerührt. Der flüssige Ammoniak wurde über 18 h abgedampft. Danach wurde der Rückstand in Wasser (300 mL) aufgenommen und auf Eis (200 g) gegeben. Anschließend wurde der pH-Wert der Lösung mit Salzsäure (~70 mL, 4 N) auf pH = 3 eingestellt. Die wässrige Suspension wurde mit Diethylether (4 · 100 mL) extrahiert. Nachfolgend wurden die vereinten organischen Phasen mit gesättigter Natriumchloridlösung (100 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck destillativ entfernt.

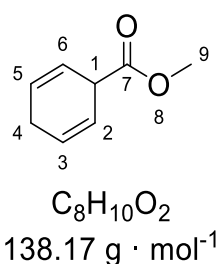
**Ausbeute:** 7.50 g (60.4 mmol, 74 %)

**Aussehen/Konsistenz:** farbloses Öl

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.92 (dtd,  $^3J_{\text{HH}} = 10.5$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 3.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz, 2H, H-2, H-6), 5.79 (ddt,  $^3J_{\text{HH}} = 10.4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 3.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz, 2H, H-3, H-5), 3.84 - 3.73 (m, 1H, H-1), 2.73 - 2.67 (m, 2H, H-4) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3037 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 2877 (w,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 2819 (w,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1698 (s,  $\nu(\text{C}_{\text{ester}}=\text{O})$ ), 1640 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{olef}}=\text{C})$ ), 1412 (m,  $\delta(\text{C-CCH}_2\text{-H-C})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.3.2 Synthese von Methyl-1,4-dihydrobenzoat



Die Synthese des Methyl-1,4-dihydrobenzoats erfolgte in Anlehnung an die Vorschriften von *Parson et al.*<sup>[117]</sup> und *Simon*<sup>[118]</sup>.

1,4-Dihydrobenzoesäure (7.50 g, 60.4 mmol) wurde in Methanol (20 mL) vorgelegt. Dazu wurde konzentrierte Schwefelsäure (2 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch

wurde für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf Wasser (50 mL) gegeben. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (100 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde zuerst mit Wasser (50 mL) und anschließend mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (50 mL) gewaschen. Danach wurde die organische Phase mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels konnte das Produkt als farbloses Öl erhalten werden.

**Ausbeute:** 8.00 g (58.9 mmol, 96 %)

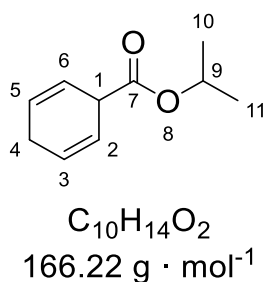
**Aussehen/Konsistenz:** farbloses Öl

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.87 - 5.81 (m, 2H, H-2, H-6), 5.79 - 5.74 (m, 2H, H-3, H-5), 3.73 - 3.67 (m, 1H, H-1), 3.67 (s, 3H, H-9), 2.67 - 2.61 (m, 2H, H-4) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 173.0 (s, C-7), 126.4 (s, C-2, C-6), 122.1 (s, C-3, C-5), 52.1 (s, C-9), 41.7 (s, C-1), 25.8 (s, C-4) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3039 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 2954 (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 2873 (w,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 2821 (w,  $\nu(\text{O-C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1732 (s,  $\nu(\text{C}_{\text{ester}}=\text{O})$ ), 1640 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{olef}}=\text{C})$ ), 1435 (m,  $\delta(\text{O-CCH}_3\text{-H})$ ), 1409 (m,  $\delta(\text{C-CCH}_2\text{-H-C})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.3.3 Synthese von *iso*-Propyl-1,4-dihydrobenzoat



*iso*-Propyl-1,4-dihydrobenzoat wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von Simon<sup>[118]</sup> nach Vorschriften von Parson *et al.*<sup>[117]</sup> bereits synthetisiert.

1,4-Dihydrobenzoesäure (7.61 g, 61.3 mmol) wurde in 2-Propanol (20 mL) vorgelegt. Dazu wurde konzentrierte Schwefelsäure (1 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch

wurde für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch zu Wasser (100 mL) gegeben und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 · 250 mL) extrahiert. Nach der Trocknung der organischen Phasen über Natriumsulfat, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt.

**Ausbeute:** 10.0 g (60.1 mmol, 98 %)

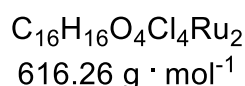
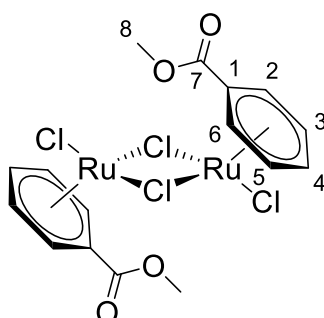
**Aussehen/Konsistenz:** farbloses Öl

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.87 (dtd,  $^3J_{\text{HH}} = 10.4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 3.2$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 2H, H-2, H-6), 5.80 (ddt,  $^3J_{\text{HH}} = 10.4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 3.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 2H, H-3, H-5), 5.02 (hept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz, 1H, H-9), 3.70 - 3.64 (m, 1H, H-1), 2.71 - 2.65 (m, 2H, H-4), 1.24 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz, 6H, H-10, H-11) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 172.3 (s, C-7), 126.4 (s, C-2, C-6), 122.5 (s, C-3, C-5), 68.3 (s, C-9), 42.1 (s, C-1), 26.0 (s, C-4), 21.9 (s, C-10, C-11) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3039 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 2981 (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 2935 (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 2875 (w,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1728 (s,  $\nu(\text{C}_{\text{ester}}=\text{O})$ ), 1639 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{olef}}=\text{C})$ ), 1425 (w,  $\delta(\text{C-CCH}_2\text{-H-C})$ ), 1375 (m,  $\nu(\text{C-C})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.3.4 Synthese von $\eta^6$ -Methylbenzoatruthenium(II)dichlorid-Dimer **P1**



Die Synthese des  $\eta^6$ -Methylbenzoatruthenium(II)dichlorid-Dimer **P1** erfolgte nach Literaturvorschriften.<sup>[117,119,120]</sup>

Rutheniumtrichlorid Hydrat (4.50 g, 19.9 mmol) und Methyl-1,4-dihydrobenzoat (7.45 g, 53.9 mmol) wurden in Methanol (40 mL) für 18 h bis zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der ausgefallene orangefarbene Feststoff durch Filtration abgetrennt. Der Filterkuchen wurde mit Methanol (20 mL) und Diethylether (20 mL) gewaschen und der Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 5.51 g (8.94 mmol, 90 %)

**Aussehen/Konsistenz:** orangefarbener Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 6.45 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.9 Hz, 4H, H-2, H-6), 6.04 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.7 Hz, 2H, H-4), 5.81 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.1 Hz, 4H, H-3, H-5), 3.93 (s, 6H, H-8) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (100.6 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 166.3 (s, C-7), 130.1 (s, C-2), 129.5 (s, C-6), 90.7 (s, C-3), 89.4 (s, C-5), 82.9 (s, C-4), 81.4 (s, C-1), 53.9 (s, C-8) ppm.

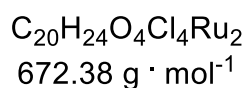
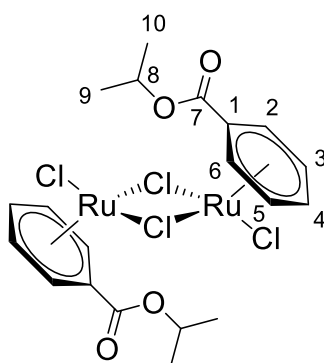
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3085 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 3075 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 2955 (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1725 (s,  $\nu(\text{C=O})$ ), 1514 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1467 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1430 (w,  $\delta(\text{O-C}_{\text{CH}_3}\text{-H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Cl}_4\text{Ru}_2$  (616.26  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 31.18 % H 2.62 %

Exp.: C 31.07 % H 2.71 %

### 5.3.5 Synthese von $\eta^6$ -*iso*-Propylbenzoatruthenium(II)dichlorid-Dimer **P2**



Die Synthese des  $\eta^6$ -*iso*-Propylbenzoatruthenium(II)dichlorid-Dimer **P2** erfolgte in Anlehnung an die Literatur<sup>[117,119,120]</sup> und an die Bachelorarbeit von *Simon*<sup>[118]</sup>.

Rutheniumtrichlorid Hydrat (2.80 g, 10.7 mmol) und Isopropyl-1,4-dihydrobenzoat (4.82 g, 29.0 mmol) wurden in 2-Propanol (20 mL) für 18 h bis zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der ausgefallene orangefarbene Feststoff durch Filtration abgetrennt. Der Filterkuchen wurde mit 2-Propanol (20 mL) und Diethylether (20 mL) gewaschen und der Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 3.11 g (4.63 mmol, 87 %)

**Aussehen/Konsistenz:** orangefarbener Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  = 6.68 - 6.66 (m, 4H, H-2, H-6), 6.28 - 6.25 (m, 2H, H-4), 6.05 - 6.02 (m, 4H, H-3, H-5), 5.13 (hept,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.2 Hz, 2H, H-8), 1.32 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.2 Hz, 12H, H-9, H-10) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (100.6 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  = 163.4 (s, C-7), 92.3 (s, C-2, C-6), 91.7 (s, C-4), 85.4 (s, C-3, C-5), 82.5 (s, C-1), 70.1 (s, C-8), 21.8 (s, C-9, C-10) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3046 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 2982 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1729 (s,  $\nu(\text{C=O})$ ), 1488 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1462 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1430 (m,  $\delta(\text{O-C}_{\text{CH}_3}\text{-H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

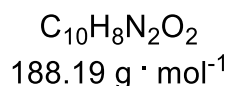
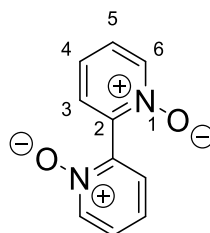
**Elementaranalyse:**  $C_{20}H_{24}O_4Cl_4Ru_2$  ( $672.38 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 35.73 % H 3.60 %

Exp.: C 35.64 % H 3.76 %

## 5.4 Synthese der Bipyridinliganden

### 5.4.1 Synthese von 2,2'-Bipyridin-*N,N'*-dioxid



Die Synthese des 2,2'-Bipyridin-*N,N'*-dioxid erfolgte in Anlehnung an die Vorschriften von *Maerker und Case*<sup>[73,191,104]</sup> und an die Diplomarbeit von *Leist*<sup>[81]</sup>.

2,2'-Bipyridin (30.0 g, 192 mmol) wurde in Essigsäure (300 mL) gelöst. Anschließend wurde Wasserstoffperoxidlösung (41.2 mL, 45.7 g, 30 w/w-%, 403 mmol) zugegeben und für 3 h auf 80 °C erhitzt. Danach wurde erneut Wasserstoffperoxidlösung (29.4 mL, 32.6 g, 30 w/w-%, 288 mmol) zugegeben und für 18 h auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch zu Aceton (750 mL) geben. Zur Lösung wurde Diethylether (100 mL) zugegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt und mit Aceton (100 mL) und Diethylether (500 mL) gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus Wasser (150 mL), Aceton (1.35 L) und Diethylether (500 mL) umkristallisiert. Der Feststoff wurde für 18 h bei 100 °C getrocknet.

**Ausbeute:** 29.0 g (154 mmol, 80 %)

**Aussehen/Konsistenz:** farbloser, kristalliner Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta = 8.34$  (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.0$  Hz,  $^5J_{\text{HH}} = 0.6$  Hz, 2H, H-6), 7.63 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.2$  Hz,  $^5J_{\text{HH}} = 0.6$  Hz, 2H, H-3), 7.52 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.2$  Hz, 2H, H-4), 7.41 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz, 2H, H-5) ppm.

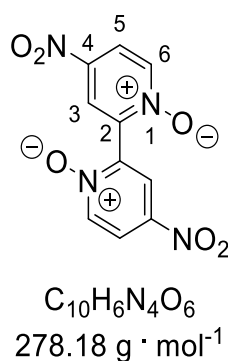
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3039$  (w,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 3012 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 1475 (s,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1425 (s,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{N})$ ), 1249 (vs,  $\nu(\text{N}^+\text{-O}^-)$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$  (188.19  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 63.83 % H 4.28 % N 14.89 %

Exp.: C 63.53 % H 4.10 % N 14.85 %

#### 5.4.2 Synthese von 4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin-*N,N'*-dioxid



Die Synthese des 4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin-*N,N'*-dioxid erfolgte in Anlehnung an die Vorschriften von *Maerker und Case*<sup>[73,191,104]</sup> und an die Diplomarbeit von *Leist*<sup>[81]</sup>.

2,2'-Bipyridin-*N,N'*-dioxid (29.0 g, 154 mmol) wurde in konzentrierter Schwefelsäure (140 mL) vorgelegt. Bei 0 °C wurde rauchende Salpetersäure (100 %, 48 mL) zugegeben und für 18 h auf 110 °C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch auf -40 °C gekühltes Eis gegeben. Der dabei entstandene Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt und mit Wasser (2 L), Aceton (200 mL) und Diethylether (200 mL) gewaschen. Abschließend wurde der Feststoff im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 23.6 g (83.7 mmol, 54 %)

**Aussehen/Konsistenz:** blassgelber Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  = 8.68 (d,  $^4J_{\text{HH}}$  = 3.3 Hz, 2H, H-3), 8.59 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.2 Hz, 2H, H-6), 8.37 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.3 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 3.3 Hz, 2H, H-5) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (100.6 MHz, APT,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  = 142.2 (s, C-4), 141.3 (s, C-2), 140.6 (s, C-6), 123.9 (s, C-5), 122.0 (s, C-3) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3106 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 3088 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 3072 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 1602 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1573 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1484 (br, s,  $\nu_{\text{as}}(\text{NNO}_2\text{-O})$ ), 1336 (br, s,  $\nu_{\text{s}}(\text{NNO}_2\text{-O})$ ), 1286 (vs,  $\nu(\text{N}^+\text{-O}^-)$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_6$  (278.18  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

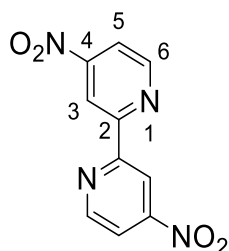
Ber.: C 43.18 % H 2.17 % N 20.14 % S 0.00 %

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_6 \cdot 0.2 \text{ Äq. H}_2\text{O}$  (281.78  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 42.62 % H 2.29 % N 19.88 % S 0.00 %

Exp.: C 42.45 % H 2.24 % N 20.01 % S 0.00 %

#### 5.4.3 Synthese von 4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin **L1**



$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$   
246.18  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Die Synthese des 4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin **L1** ist literaturbekannt.<sup>[73,191,104,81]</sup>

4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin-*N,N'*-dioxid (3.15 g, 11.3 mmol) wurde mit Phosphortrichlorid (7.00 mL, 11.0 g, 80.0 mmol) in Chloroform (10 mL) für 18 h bis zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Eiswasser (100 g) gegeben und mit Natronlauge auf pH = 14 eingestellt. Die wässrige Phase wurde mit Chloroform

(4 · 100 mL) extrahiert. Danach wurden die vereinten organischen Phasen mit gesättigter Natriumchloridlösung (50 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt aus Chloroform umkristallisiert.

**Ausbeute:** 1.77 g (7.19 mmol, 64 %)

**Aussehen/Konsistenz:** gelber, kristalliner Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CD<sub>3</sub>Cl):  $\delta$  = 9.21 (d,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.1 Hz, 2H, H-3), 9.03 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.3 Hz, 2H, H-6), 8.12 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.3 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.1 Hz, 2H, H-5) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR {<sup>1</sup>H}** (100.6 MHz, CD<sub>3</sub>Cl):  $\delta$  = 157.3 (s, C-4), 155.3 (s, C-2), 151.9 (d, C-6), 117.2 (d, C-3), 114.4 (d, C-5) ppm.

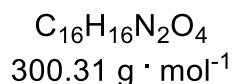
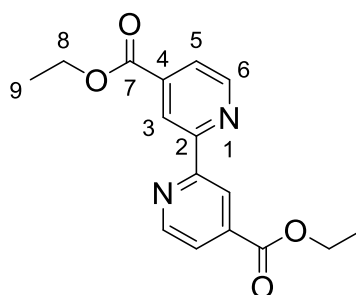
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3103 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 1563 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1523 (br, m,  $\nu(\text{NNO}_2\text{-O})$ ), 1353 (s,  $\nu(\text{NNO}_2\text{-O})$ ) cm<sup>-1</sup>.

**Elementaranalyse:** C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (246.18 g · mol<sup>-1</sup>)

Ber.: C 48.79 % H 2.46 % N 22.76 %

Exp.: C 48.64 % H 2.46 % N 22.52 %

#### 5.4.4 Synthese von 4,4'-Diethoxycarbonyl-2,2'-bipyridin L2



4,4'-Diethoxycarbonyl-2,2'-bipyridin **L2** wurde im Rahmen der Diplomarbeit von Leist<sup>[81]</sup> nach Vorschriften von Maerker und Case<sup>[73]</sup> bereits synthetisiert.

2,2'-Bipyridin-4,4'-dicarbonsäure (1.00 g, 4.11 mmol) wurde mit Ethanol (30 mL) und Schwefelsäure (98 %, 12 mL) für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch auf Eis gegeben (100 g) und der so entstandene Feststoff durch Filtration abgetrennt. Der Filterkuchen wurde mit einem Ethanol/Wasser-Gemisch (1:10, 100 mL) gewaschen und bei 100 °C für 18 h getrocknet.

**Ausbeute:** 815 mg (2.72 mmol, 66 %)

**Aussehen/Konsistenz:** farbloser Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.95 (s, 2H, H-3), 8.87 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.9 Hz, <sup>5</sup>J<sub>HH</sub> = 0.9 Hz, 2H, H-6), 7.91 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 2H, H-5), 4.46 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 4H, H-8), 1.44 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 6H, H-9) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR {<sup>1</sup>H}** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 165.3 (s, C-7), 156.6 (s, C-2), 150.2 (d, C-6), 139.1 (s, C-4), 123.4 (d, C-5), 120.7 (d, C-3), 62.1 (s, C-8), 14.4 (d, C-9) ppm.

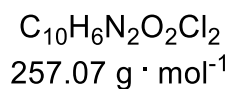
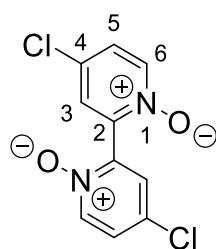
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2994 (w,  $\nu$ (C<sub>sp</sub><sup>2</sup>-H)), 2978 (w,  $\nu$ <sub>as</sub>(C<sub>sp</sub><sup>3</sup>-H)), 1724 (vs,  $\nu$ (C<sub>ester</sub>=O)), 1598 (w,  $\nu$ (C<sub>arom</sub>=C)), 1557 (s,  $\nu$ (C<sub>arom</sub>=N)), 1286 (vs,  $\delta$ <sub>as</sub>(C<sub>ester</sub>-O)), 1249 (vs,  $\delta$ <sub>as</sub>(C<sub>ester</sub>-O)), 1136 (vs,  $\delta$ <sub>s</sub>(C<sub>ester</sub>-O)), 1017 (vs,  $\delta$ <sub>s</sub>(C<sub>ester</sub>-O)) cm<sup>-1</sup>.

**Elementaranalyse:** C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (300.31 g · mol<sup>-1</sup>)

Ber.: C 63.99 % H 5.37 % N 9.33 %

Exp.: C 63.70 % H 5.15 % N 9.30 %

### 5.4.5 Synthese von 4,4'-Dichloro-2,2'-bipyridin-*N,N'*-dioxid



Die Synthese des 4,4'-Dichloro-2,2'-bipyridin-*N,N'*-dioxid erfolgte nach Literaturvorschriften.<sup>[73,81]</sup>

4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin-*N,N'*-dioxid (4.00 g, 14.4 mmol) wurde in Essigsäure (200 mL) vorgelegt, mit Acetylchlorid (44.0 mL, 48.4 g, 604 mmol) versetzt und 72 h unter Rückfluss erhitzt. Nach der Reaktion wurde das Gemisch auf Eis (350 g) gegeben und mit Natronlauge auf pH = 14 eingestellt. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt und mit Wasser (400 mL) und Diethylether (1 L) gewaschen. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 2.84 g (11.0 mmol, 77 %)

**Aussehen/Konsistenz:** farbloser Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):  $\delta$  = 8.37 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 2H, H-6), 7.94 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 3.0 Hz, 2H, H-3), 7.68 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 3.1 Hz, 2H, H-5) ppm.

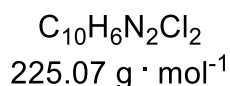
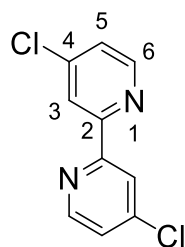
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3094 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 3070 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 3039 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 3031 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 1600 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1450 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{N})$ ), 1241 (s,  $\nu(\text{N-O}^+)$ ) cm<sup>-1</sup>.

**Elementaranalyse:** C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (257.07 g · mol<sup>-1</sup>)

Ber.: C 46.72 % H 2.35 % N 10.90 %

Exp.: C 46.60 % H 2.44 % N 10.91 %

### 5.4.6 Synthese von 4,4'-Dichloro-2,2'-bipyridin L3



Die Synthese des 4,4'-Dichloro-2,2'-bipyridin **L3** erfolgte in Anlehnung an die Vorschriften von *Maerker und Case*<sup>[73,191,104]</sup> und an die Diplomarbeit von *Leist*<sup>[81]</sup>.

4,4'-Dichloro-2,2'-bipyridin-*N,N'*-dioxid (2.00 g, 7.77 mmol) wurde in Acetonitril (150 mL) mit Phosphortrichlorid (14.0 mL, 22.0 g, 160 mmol) versetzt und 4 h bis zum Rückfluss erhitzt. Nach der Reaktion wurde die Lösung auf Eis (100 g) gegeben und mit Natronlauge auf pH = 14 eingestellt. Anschließend wurde die wässrige Phase mit Chloroform (200 mL) extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinten organischen Phasen über Natriumsulfat, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Ethanol umkristallisiert.

**Ausbeute:** 1.66 g (7.37 mmol, 95 %)

**Aussehen/Konsistenz:** farbloser, kristalliner Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.51 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.2 Hz, 2H, H-6), 8.39 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, 2H, H-3), 7.29 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, 2H, H-5) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR {<sup>1</sup>H}** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 156.4 (s, C-4), 150.1 (d, C-6), 145.4 (s, C-2), 124.5 (d, C-5), 121.8 (d, C-3) ppm.

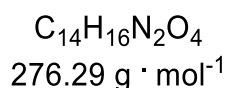
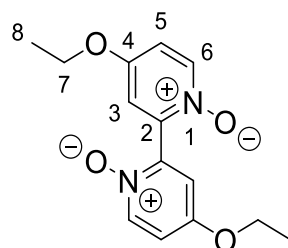
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3074 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 3049 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 1569 (s,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1539 (vs,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1450 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{N})$ ) cm<sup>-1</sup>.

**Elementaranalyse:** C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (225.07 g · mol<sup>-1</sup>)

Ber.: C 53.36 % H 2.69 % N 12.45 %

Exp.: C 53.21 % H 2.90 % N 12.49 %

#### 5.4.7 Synthese von 4,4'-Diethoxy-2,2'-bipyridin-*N,N'*-dioxid



4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin-*N,N'*-dioxid (1.00 g, 3.59 mmol) und Natriumhydroxid (0.57 g, 14.0 mmol) wurden in Ethanol (30 mL) vorgelegt und für 24 h auf 30 °C erhitzt. Danach wurde der pH-Wert der Lösung mit Schwefelsäure (98 %, 1 mL) auf pH = 1 eingestellt. Durch Filtration wurde der ausgefallene Feststoff abgetrennt und verworfen. Zum Filtrat wurde Wasser (10 mL) gegeben und die wässrige Phase wurde mit Chlorform (4 · 40 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und anschließend mit Aktivkohle versetzt. Das Gemisch wurde für 1 h bis zum Rückfluss erhitzt. Danach wurde der Feststoff durch Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Abschließend wurde das Produkt aus Ethanol und Petrolether kristallisiert.

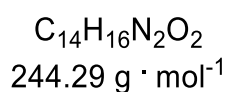
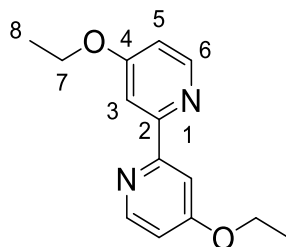
**Ausbeute:** 0.71 g (2.57 mmol, 72 %)

**Aussehen/Konsistenz:** gelber Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.20 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 2H, H-6), 7.38 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 3.5 Hz, 2H, H-3), 6.88 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 3.5 Hz, 2H, H-5), 4.10 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 4H, H-7), 1.43 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 6H, H-8) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3094 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 2987 (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1624 (s,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1472 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{N})$ ), 1228 (s,  $\nu(\text{C}_{\text{ether}}\text{-O})$ ), 1209 (s,  $\nu(\text{N-O}^+)$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 5.4.8 Synthese von 4,4'-Diethoxy-2,2'-bipyridin L7



4,4'-Diethoxy-2,2'-bipyridin-*N,N'*-dioxid (700 mg, 2.53 mmol) wurde in Chloroform (70 mL) vorgelegt. Phosphortrichlorid (4.43 mL, 6.95 g, 50.6 mmol) wurde zugegeben. Die Lösung wurde für 6 h auf 60 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung auf Eis (100 g) gegeben. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Chloroform (2 · 100 mL) gewaschen. Die organischen Phasen wurden verworfen. Dann wurde die wässrige Phase mit Natronlauge auf pH = 14 eingestellt. Anschließend wurde der entstandene Feststoff mit Chloroform (3 · 100 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und abschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt.

**Ausbeute:** 329 mg (1.35 mmol, 53 %)

**Aussehen/Konsistenz:** gelber Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.45 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.6 Hz, 2H, H-6), 7.95 (d,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.5 Hz, 2H, H-3), 6.82 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.7 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.5 Hz, 2H, H-5), 4.20 (q,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.0 Hz, 4H, H-7), 1.45 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.0 Hz, 6H, H-8) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 166.2 (s, C-4), 157.9 (s, C-2), 150.1 (s, C-6), 111.6 (s, C-5), 106.8 (s, C-3), 63.8 (s, C-7), 14.7 (s, C-8) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2982 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 2938 (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 2882 (w,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1581 (s,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1559 (s,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1456 (s,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{N})$ ), 1242 (s,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{ether}}\text{-O})$ ), 1036 (s,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{ether}}\text{-O})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

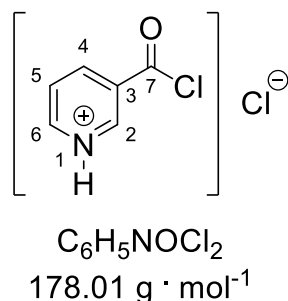
**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$  (244.29  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 68.83 % H 6.60 % N 11.47 %

Exp.: C 68.89 % H 6.67 % N 11.45 %

## 5.5 Synthese der Pyridinliganden

### 5.5.1 Synthese von Nicotinsäurechlorid-Hydrochlorid



Die Synthese des Nicotinsäurechlorid-Hydrochlorid erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von *Wingfield, Harlan und Hanmer*.<sup>[169,98]</sup>

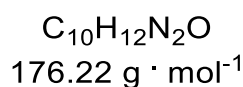
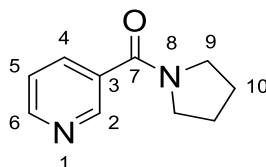
Nicotinsäure (4.54 g, 36.9 mmol) wurde in Toluol (80 mL) vorgelegt. Zu der Suspension wurde Oxalylchlorid (14 mL, 18.8 g, 148 mmol) in Toluol (20 mL) bei 0 °C zugegeben und für 1 h auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 3 h auf 85 °C erhitzt. Der Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt und mit Dichlormethan (100 mL) gewaschen. Zum Schluss wurde der Feststoff im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 5.61 g (31.5 mmol, 85 %)

**Aussehen/Konsistenz:** farbloser, kristalliner Feststoff

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3146 (m,  $\nu(\text{N}^+_{\text{arom-H}})$ ), 3119 (m,  $\nu(\text{N}^+_{\text{arom-H}})$ ), 3095 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2-\text{H}})$ ), 3058 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2-\text{H}})$ ), 2346 (m, br,  $\nu(\text{N}^+_{\text{arom-H}})$ ), 1713 (vs,  $\nu(\text{C}_{\text{säurechlorid=O}}$ ), 1602 (s,  $\nu(\text{C}_{\text{arom=C}}$ ), 1527 (s,  $\nu(\text{C}_{\text{arom=N}}$ ), 1466 (s,  $\nu(\text{C}_{\text{arom=N}}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.5.2 Synthese von *N*-(Nicotinoyl)pyrrolidin L8



Nicotinsäurechlorid-Hydrochlorid (5.61 g, 31.5 mmol) wurde in Toluol (80 mL) vorgelegt. Zur Suspension wurde eine Lösung aus Pyrrolidin (2.90 mL, 2.49 g, 34.7 mmol) in Toluol (20 mL) bei 0 °C zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h auf 0 °C gekühlt. Danach wurde das Reaktionsgemisch für 18 h auf 85 °C erhitzt. Anschließend wurde das Gemisch auf Eis (100 g) gegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und verworfen. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (50 mL) gewaschen und anschließend mit DCM (3 · 80 mL) extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinigten Dichloromethanphasen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt.

**Ausbeute:** 5.00 g (27.1 mmol, 86 %)

**Aussehen/Konsistenz:** orangefarbenes Öl

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.76 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.2 \text{ Hz}$ , 1H, H-1), 8.64 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 4.9 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7 \text{ Hz}$ , 1H, H-6), 7.84 (dt,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 2.0 \text{ Hz}$ , 1H, H-4), 7.33 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 4.9 \text{ Hz}$ , 1H, H-5), 3.64 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$ , 2H, H-9), 3.44 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz}$ , 2H, H-9), 2.01 - 1.86 (m, 4H, H-10) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 166.8 (s, C-7), 150.5 (s, C-6), 147.8 (d, C-2), 134.7 (d, C-4), 132.7 (s, C-5), 123.1 (d, C-3), 49.4 (t, C-9), 46.3 (t, C-9), 26.2 (m, C-10), 24.1 (m, C-10) ppm.

**IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 2972 (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 2878 (w,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1612 (s,  $\nu(\text{C}_{\text{Amid}}=\text{O})$ ), 1593 (s,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1573 (s,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{N})$ ), 1436 (s,  $\delta_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1408 (s,  $\delta_{\text{s}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$  (176.22  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

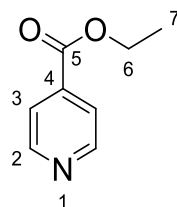
Ber.: C 68.16 % H 6.86 % N 15.90 %

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O} \cdot 0.4 \text{ Äq. H}_2\text{O}$  (183.43  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 65.48 % H 7.03 % N 15.27 %

Exp.: C 65.41 % H 6.86 % N 15.50 %

### 5.5.3 Synthese von *iso*-Nicotinsäureethylester L10



$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$   
151.17  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Die Synthese des *iso*-Nicotinsäureethylesters **L10** erfolgte in Anlehnung an die Literatur.<sup>[192]</sup>

*Iso*-Nicotinsäure (1.23 g, 10.0 mmol) wurde in Ethanol (20 mL) vorgelegt. Dazu wurde Schwefelsäure (98 %, 0.5 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bis zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Der Rückstand wurde mit Wasser (2 mL) versetzt und der pH-Wert der Lösung mit Natriumhydrogencarbonatlösung auf pH = 7 eingestellt. Daraufhin wurde die wässrige Phase mit Diethylether (4 · 30 mL) extrahiert. Abschließend wurden die vereinten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt.

**Ausbeute:** 1.09 g (7.21 mmol, 72 %)

**Aussehen/Konsistenz:** blassgelbe Flüssigkeit

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.77 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 4.9$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, 2H, H-2), 7.84 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 4.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, 2H, H-3), 4.41 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 2H, H-6), 1.41 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 3H, H-7) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 165.2 (s, C-5), 150.6 (d, C-2), 137.8 (s, C-4), 122.9 (s, C-3), 61.9 (t, C-6), 14.3 (d, C-7) ppm.

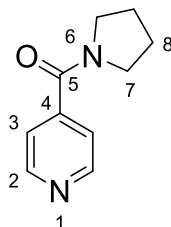
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3002 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 2986 (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 2974 (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1722 (vs,  $\nu(\text{C}_{\text{ester}}=\text{O})$ ), 1598 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1563 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{N})$ ), 1409 (m,  $\delta(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1276 (vs,  $\delta_{\text{as}}(\text{C}_{\text{ester}}\text{-O})$ ), 1115 (vs,  $\delta_{\text{s}}(\text{C}_{\text{ester}}\text{-O})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$  (151.17  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 63.56 % H 6.00 % N 9.27 %

Exp.: C 63.34 % H 6.15 % N 9.32 %

#### 5.5.4 Synthese von *N*-(*iso*-Nicotinoyl)pyrrolidin L11



$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$   
176.22  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Der erste Schritt der Synthese erfolgte nach Literaturvorschrift.<sup>[165,164]</sup>

*iso*-Nicotinsäure (2.50 g, 20.3 mmol) wurde in DCM (20 mL) und DMF (0.1 mL) vorgelegt. Zu der Suspension wurde Oxalylchlorid (2.31 mL, 3.09 g, 24.4 mmol) in DCM (10 mL) bei 0 °C zugegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel destillativ im Vakuum entfernt. Anschließend wurde der Rückstand in Diethylether (30 mL) suspendiert und der Feststoff durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wurde verworfen und der

Filterkuchen wurde mit Diethylether (20 mL) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Dann wurde der farblose Feststoff in Toluol (40 mL) vorgelegt. Zu dieser Suspension wurde eine Lösung aus Pyrrolidin (1.87 mL, 1.60 g, 22.3 mmol) in Toluol (10 mL) bei 0 °C zugegeben und für 1 h auf 0 °C gekühlt. Danach wurde das Reaktionsgemisch mit THF (10 mL) versetzt und für 18 h auf 85 °C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch auf Eis gegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und verworfen. Als nächstes wurde die wässrige Phase mit Diethylether (2 · 50 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Natriumhydrogencarbonat auf pH = 7 eingestellt und mit DCM (3 · 200 mL) extrahiert. Nach der Trocknung über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel der organischen Phase unter vermindertem Druck destillativ entfernt.

**Ausbeute:** 1.90 g (10.8 mmol, 53 %)

**Aussehen/Konsistenz:** braunes Öl

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.68 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 2H, H-2), 7.37 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 2H, H-3), 3.64 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 2H, H-7), 3.37 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 2H, H-7), 2.01 - 1.86 (m, 4H, H-8) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 167.3 (s, C-5), 150.3 (d, C-2), 144.6 (s, C-4), 121.3 (d, C-3), 132.7 (s, C-3), 49.4 (s, C-7), 46.4 (s, C-7), 26.5 (s, C-8), 24.5 (s, C-8) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2973 (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 2882 (w,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1619 (vs,  $\nu(\text{C}_{\text{Amid}}=\text{O})$ ), 1600 (s,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1549 (s,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{N})$ ), 1427 (vs,  $\delta_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1408 (s,  $\delta_{\text{s}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ) cm<sup>-1</sup>.

**Elementaranalyse:** C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O (176.22 g · mol<sup>-1</sup>)

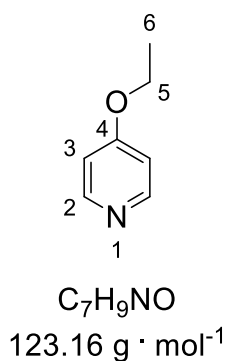
Ber.: C 68.16 % H 6.86 % N 15.90 %

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O · 0.5 Äq. H<sub>2</sub>O (185.23 g · mol<sup>-1</sup>)

Ber.: C 64.85 % H 7.07 % N 15.29 %

Exp.: C 64.99 % H 6.93 % N 15.12 %

### 5.5.5 Synthese von 4-(Ethoxy)pyridin L14



Die Synthese des 4-Ethoxypyridins **L11** erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von Williams.<sup>[166]</sup>

4-Chlorpyridin-Hydrochlorid (2.30 g, 15.3 mmol), Zinknitrat Hexahydrat (114 mg, 383  $\mu\text{mol}$ ) und Natriumcarbonat (1.62 g, 15.3 mmol) wurden in Ethanol (15.3 mL, 12.1 mg, 263 mmol) für 24 h auf 75 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Der Rückstand wurde mit Wasser (20 mL) versetzt. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (2 · 30 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck destillativ entfernt.

**Ausbeute:** 523 mg (3.35 mmol, 22 %)

**Aussehen/Konsistenz:** bernsteinfarbenes Öl

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.38 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 4.9 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.5 Hz, 2H, H-2), 6.76 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 4.8 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.5 Hz, 2H, H-3), 4.05 (q,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.0 Hz, 2H, H-5), 1.40 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.0 Hz, 3H, H-6) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  { $^1\text{H}$ }** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 165.0 (s, C-4), 151.1 (s, C-2), 110.3 (s, C-3), 63.5 (s, C-5), 14.5 (s, C-6) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2980 (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 2930 (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1592 (s,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1567 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{N})$ ), 1285 (s,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{ether}}\text{-O})$ ), 1039 (s,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{ether}}\text{-O})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse:** C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>NO (123.15 g · mol<sup>-1</sup>)

Ber.: C 68.27 % H 7.37 % N 11.37 %

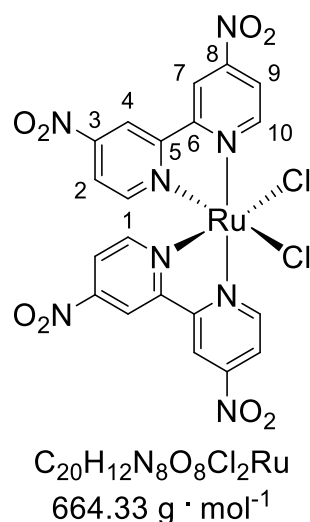
C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>NO · 0.6 Äq. H<sub>2</sub>O (141.17 g · mol<sup>-1</sup>)

Ber.: C 62.76 % H 7.67 % N 10.46 %

Exp.: C 62.62 % H 7.41 % N 10.45 %

**5.6 Synthese der Bis(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)dichloridkomplexe**

Aufgrund der schlechten Löslichkeit einiger Komplexe lieferten die <sup>13</sup>C-NMR-Experimente keine Ergebnisse. Komplexe mit größeren organischen Resten konnten durch <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Wegen schneller Zersetzung in deuteriertem DMSO wurde der Komplex **K7** nicht mittels <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Liganden 2,2'-Bipyridin **L4**, 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin **L5** und 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin **L6** sind kommerziell erhältlich.

**5.6.1 Synthese von Bis(4,4'-dinitro-2,2'-bipyridin)ruthenium(II)dichlorid K1**

Es wurden **L1** (86.2 mg, 350 μmol), Lithiumchlorid (51.9 mg, 1.23 mmol) und η<sup>3</sup>,η<sup>3</sup>-2,7-Dimethylocta-2,6-dienruthenium(II)dichlorid-Dimer (54.3 mg, 175 μmol) in Nitromethan (1 mL) für 1 h auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde zum Reaktionsgemisch Aceton (25 mL) gegeben. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration über Kieselgel abgetrennt. Danach wurde der Filterkuchen mit Aceton

(100 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde destillativ unter vermindertem Druck abgetrennt. Anschließend wurde das Rohprodukt in Chloroform (10 mL) suspendiert und für 4 h bis zum Rückfluss erhitzt. Das Produkt wurde durch Filtration in der Siedehitze abgetrennt und im Ölpumpenvakuum bei 100 °C getrocknet.

**Ausbeute:** 65.0 mg (97.8  $\mu\text{mol}$ , 56 %)

**Aussehen/Konsistenz:** schwarzer Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  = 10.20 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.4 Hz, 2H, H-10), 9.91 (d,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.4 Hz, 2H, H-7), 9.72 (d,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.4 Hz, 2H, H-4), 8.67 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.4 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.3 Hz, 2H, H-9), 8.01 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.4 Hz, 2H, H-1), 7.79 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.4 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.4 Hz, 2H, H-2) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3101 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 1591 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1573 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{N})$ ), 1518 (s,  $\nu_{\text{as}}(\text{NNO}_2\text{-O})$ ), 1353 (vs,  $\nu_{\text{s}}(\text{NNO}_2\text{-O})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda$  = 238 (s), 293 (s), 388 (br, w), 567 (w), 643 (w), 664 (w) nm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_8\text{O}_8\text{Cl}_2\text{Ru}$  (664.33  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

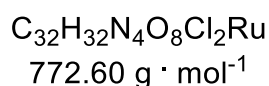
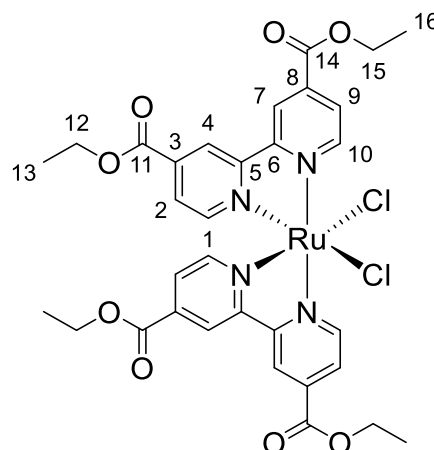
Ber.: C 36.16 % H 1.82 % N 16.87 %

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_8\text{O}_8\text{Ru} \cdot 0.5 \text{ Äq. H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{ Äq. (CH}_3)_2\text{CO}$  (702.38  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 36.77 % H 2.30 % N 15.95 %

Exp.: C 36.49 % H 2.37 % N 15.95 %

### 5.6.2 Synthese von Bis(4,4'-diethoxycarbonyl-2,2'-bipyridin)ruthenium(II)-dichlorid K2



**P2** (311 mg, 462  $\mu\text{mol}$ ), **L2** (555 mg, 1.85  $\text{mmol}$ ) und Lithiumchlorid (392 mg, 9.24  $\text{mmol}$ ) wurden in DMF (4 mL) für 30 min auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde Wasser (18 mL) zum Reaktionsgemisch gegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt, mit Wasser (250 mL) und Diethylether (500 mL) gewaschen. Das Produkt wurde im Vakuum bei 100 °C getrocknet.

**Ausbeute:** 617 mg (789  $\mu\text{mol}$ , 85 %)

**Aussehen/Konsistenz:** schwarzer Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  = 10.11 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.0 Hz, 2H, H-10), 9.13 (d,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.8 Hz, 2H, H-7), 8.95 (d,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.9 Hz, 2H, H-4), 8.26 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.9 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.8 Hz, 2H, H-9), 7.76 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.0 Hz, 2H, H-1), 7.49 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.0 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.8 Hz, 2H, H-2), 4.52 (q,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.0 Hz, 4H, H-15), 4.36 (q,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.1 Hz, 4H, H-12), 1.45 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.1 Hz, 6H, H-16), 1.30 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.1 Hz, 6H, H-13) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2981 (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1711 (vs,  $\nu(\text{C}_{\text{ester}}=\text{O})$ ), 1604 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1544 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{N})$ ), 1464 (m,  $\delta_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1404 (m,  $\delta_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1367 (m,  $\delta_{\text{s}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1260 (vs,  $\delta_{\text{as}}(\text{C}_{\text{ester}}\text{-O})$ ), 1236 (vs,  $\delta_{\text{as}}(\text{C}_{\text{ester}}\text{-O})$ ), 1120 (vs,  $\delta_{\text{s}}(\text{C}_{\text{ester}}\text{-O})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda$  = 240 (s), 318 (m), 438 (br, w), 567 (br, w) nm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_8\text{Cl}_2\text{Ru}$  ( $772.60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 49.75 % H 4.17 % N 7.25 %

$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_8\text{Cl}_2\text{Ru} \cdot 0.5 \text{ Äq. H}_2\text{O}$  ( $781.61 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 48.93 % H 4.26 % N 7.17 %

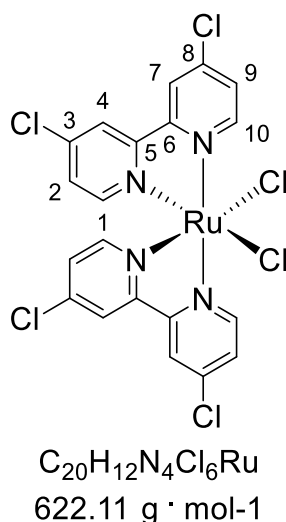
Exp.: C 48.92 % H 4.15 % N 7.36 %

**ESI-MS** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $[\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_8\text{Cl}_2\text{Ru}]^+$

Ber.: 772.06 m/z

Exp.: 772.12 m/z

### 5.6.3 Synthese von Bis(4,4'-dichloro-2,2'-bipyridin)ruthenium(II)dichlorid K3



**P1** (500 mg, 811  $\mu\text{mol}$ ), **L3** (734 mg, 3.26 mmol) und Lithiumchlorid (691 mg, 16.3 mmol) wurden in DMF (5 mL) für 2 h auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde Wasser (15 mL) zum Reaktionsgemisch gegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt und das Filtrat wurde verworfen. Dann wurde der Filterkuchen mit Wasser (250 mL) und Diethylether (150 mL) gewaschen und für 8 h bei 100 °C getrocknet. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete braune Kristalle konnten aus Acetonitril mittels Gasphasenetherdiffusion erhalten werden.

**Ausbeute:** 910 mg (1.46 mmol, 90 %)

**Aussehen/Konsistenz:** braune Kristalle

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  = 9.83 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.2 Hz, 2H, H-10), 8.98 (d,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.3 Hz, 2H, H-7), 8.84 (d,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.4 Hz, 2H, H-4), 7.98 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.2 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.2 Hz, 2H, H-9), 7.59 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.3 Hz, 2H, H-1), 7.26 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.3 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.3 Hz, 2H, H-2) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (100.6 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  = 160.5 (s, C-6), 158.8 (s, C-5), 154.2 (s, C-10), 153.5 (s, C-1), 141.6 (s, C-8), 140.2 (s, C-3), 126.1 (s, C-7), 125.8 (s, C-4), 123.9 (s, C-9), 123.5 (s, C-2) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3026 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2-\text{H}})$ ), 2982 (m,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3-\text{H}})$ ), 1586 (s,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}=\text{C}})$ ), 1543 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}=\text{N}})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda$  = 240 (s), 295 (s), 391 (br, w), 563 (br, w), 590 (br, w), 645 (br, w), 668 (br, w) nm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{Cl}_6\text{Ru}$  ( $622.11 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 38.61 % H 1.94 % N 9.01 %

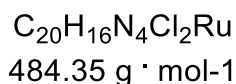
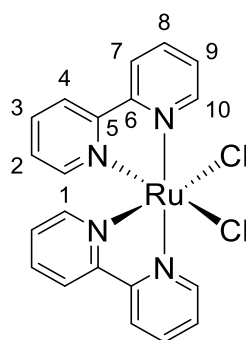
Exp.: C 38.50 % H 2.05 % N 8.99 %

**ESI-MS** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $[\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{Cl}_6\text{Ru}]^+$   $[\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{Cl}_5(\text{OH})\text{RuCH}_3\text{CN}]^+$

Ber.: 621.82 m/z 644.88 m/z

Exp.: 621.87 m/z 644.85 m/z

#### 5.6.4 Synthese von Bis(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)dichlorid **K4**



Die Synthese des Bis(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)dichlorid **K4** erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von *Whitten*<sup>[122]</sup>, *Meyer*<sup>[123]</sup> und *Leist*<sup>[81]</sup>.

Rutheniumtrichlorid Hydrat (1.00 g, 3.82 mmol), **L4** (1.20 g, 7.68 mmol) und Lithiumchlorid (1.08 g, 25.4 mmol) wurden in DMF (10 mL) vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde für 8 h bis zum Rückfluss erhitzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, Aceton zugefügt (35 mL) und auf -18 °C gekühlt. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt, mit Wasser (100 mL) und Diethylether (250 mL) gewaschen. Abschließend wurde das Produkt für 18 h bei 100 °C getrocknet

**Ausbeute:** 1.67 g (3.21 μmol, 84 %)

**Aussehen/Konsistenz:** schwarzer Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): δ = 9.97 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.5 Hz, 2H, H-10), 8.64 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, 2H, H-7), 8.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 2H, H-4), 8.08 - 8.04 (m, 2H, H-8), 7.78 - 7.75 (m, 2H, H-9), 7.72 - 7.63 (m, 2H, H-3), 7.50 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.7 Hz, 2H, H-1), 7.12 - 7.08 (m, 2H, H-2) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3045 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 1595 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1559 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{N})$ ) cm<sup>-1</sup>.

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ = 237 (s), 292 (s), 385 (br, w), 558 (br, w), 644 (br, w), 667 (br, w) nm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Ru}$  ( $484.35 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 49.60 % H 3.33 % N 11.57 %

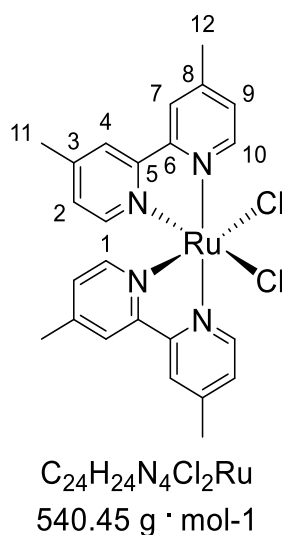
Exp.: C 46.40 % H 3.21 % N 11.64%

**ESI-MS** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Ru}]^+$

Ber.: 483.98 m/z

Exp.: 483.99 m/z

### 5.6.5 Synthese von Bis(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridin)ruthenium(II)dichlorid **K5**



Die Synthese des Bis(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridin)ruthenium(II)dichlorid **K5** ist literaturbekannt.<sup>[81,139]</sup>

$\eta^2, \eta^2$ -1,5-Cyclooctadienylruthenium(II)chloridpolymer (200 mg, 715  $\mu\text{mol}$ ) und **L5** (263 mg, 1.43 mmol) wurden in 1,2-Dichlorbenzol (10 mL) für 1 h bis zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden Wasser (10 mL) und Aceton (0.5 mL) zugegeben und stark durchmischt. Durch Filtration wurde der entstandene Feststoff abgetrennt und das Filtrat wurde verworfen. Dann wurde der Feststoff mit Wasser (250 mL) gewaschen. Der Filterkuchen wurde mit DCM (500 mL) extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels der organischen Phase, wurde das Rohprodukt mit Toluol (200 mL) versetzt und für 4 h bis zum Rückfluss erhitzt. Der Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt und das Filtrat wurde verworfen. Anschließend wurde der

Filterkuchen mit Diethylether (200 mL) gewaschen. Der Feststoff wurde für 8 h bei 100 °C getrocknet.

**Ausbeute:** 258 mg (477  $\mu$ mol, 67 %)

**Aussehen/Konsistenz:** schwarzer Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  = 9.77 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.8 Hz, 2H, H-10), 8.46 (s, 2H, H-7), 8.31 (s, 2H, H-4), 7.59 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.7 Hz, 2H, H-9), 7.31 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.9 Hz, 2H, H-1), 6.92 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.1 Hz, 2H, H-2), 2.61 (s, 6H, H-12), 2.33 (s, 6H, H-11) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (100.6 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  = 159.8 (s, C-6), 157.9 (s, C-5), 152.5 (s, C-10), 151.2 (s, C-1), 145.5 (s, C-8), 144.3 (s, C-3), 126.1 (s, C-7), 126.1 (s, C-4), 123.4 (s, C-9), 123.0 (s, C-2) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3043 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 2984 (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1614 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1542 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{N})$ ), 1446 (s,  $\delta_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1362 (s,  $\delta_{\text{s}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda$  = 237 (s), 291 (s), 383 (br, w), 563 (br, w), 643 (br, w), 665 (br, w) nm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Ru}$  (540.45  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 53.34 % H 4.48 % N 10.37 %

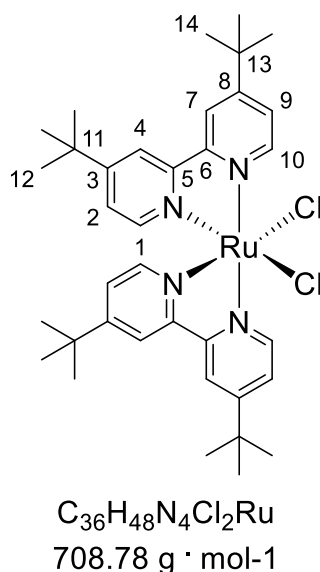
Exp.: C 53.60 % H 4.44 % N 9.99%

**ESI-MS** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $[\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Ru}]^+$

Ber.: 540.04 m/z

Exp.: 540.08 m/z

### 5.6.6 Synthese von Bis(4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin)ruthenium(II)dichlorid **K6**



Die Synthese des Bis(4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin)ruthenium(II)dichlorid **K6** erfolgte durch Modifikation der Vorschrift von *Rau*<sup>[135,136]</sup>.

**P2** (99.5 mg, 148 µmol), **L6** (159 mg, 592 µmol) und Lithiumchlorid (125 mg, 2.96 mmol) wurden in DMF (1 mL) für 30 min auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde Wasser (10 mL) zum Gemisch gegeben. Der Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt und das gelbe Filtrat verworfen. Der Filterkuchen wurde mit Wasser (100 mL) und kaltem Diethylether (25 mL) gewaschen. Das Produkt wurde für 18 h bei 100 °C getrocknet.

**Ausbeute:** 325 mg (459 µmol, 28 %)

**Aussehen/Konsistenz:** schwarzer Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR** (600.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 9.94 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.1 Hz, 2H, H-10), 8.15 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, 2H, H-7), 8.03 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, 2H, H-4), 7.60 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, 2H, H-9), 7.46 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.9 Hz, 2H, H-1), 6.99 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.1 Hz, 2H, H-2), 1.52 (s, 18H, H-14), 1.32 (s, 18H, H-12) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR  $\{^1\text{H}\}$**  (150.9 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 161.0 (s, C-5), 158.8 (s, C-8), 158.3 (s, C-3), 158.1 (s, C-6), 153.8 (s, C-10), 152.9 (s, C-1), 123.6 (s, C-9), 122.5 (s, C-2), 119.1 (s, C-4), 119.0 (s, C-7), 35.6 (s, C-13), 35.1 (s, C-11), 30.9 (s, C-14), 30.8 (s, C-12) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2953 (s,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 2904 (m,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 2872 (m,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1610 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1536 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{N})$ ), 1469 (s,  $\delta_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1363 (s,  $\delta_{\text{s}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda$  = 237 (s), 290 (s), 384 (br, w), 558 (br, w), 644 (br, w) nm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Ru}$  (708.78  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 61.01 % H 6.83 % N 7.90 %

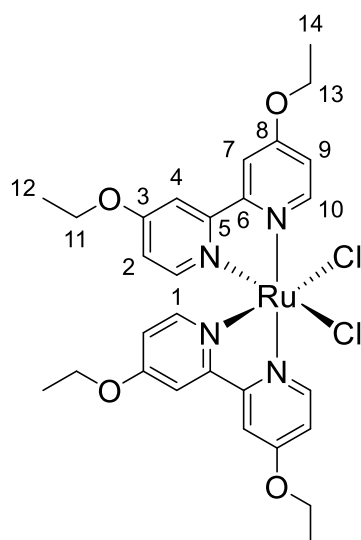
Exp.: C 61.26 % H 6.54 % N 7.78%

**ESI-MS** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $[\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Ru}]^+$

Ber.: 708.23 m/z

Exp.: 708.28 m/z

### 5.6.7 Synthese von Bis(4,4'-ethoxy-2,2'-bipyridin)ruthenium(II)dichlorid K7



$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Ru}$   
660.56  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

**P2** (231 mg, 343  $\mu\text{mol}$ ), **L7** (335 mg, 1.37 mmol) und Lithiumchlorid (204 mg, 4.80 mmol) wurden in DMF (2 mL) für 2 h auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde Wasser (15 mL) zugegeben und der ausgefallene Feststoff wurde durch

Filtration abgetrennt. Das Filtrat wurde verworfen. Nachdem der Feststoff mit Wasser (100 mL) und Diethylether (250 mL) gewaschen wurde, konnte das Produkt nach einer Trocknung von 18 h bei 100 °C erhalten werden.

**Ausbeute:** 386 mg (584  $\mu$ mol, 85 %)

**Aussehen/Konsistenz:** dunkelroter Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  = 9.69 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.5 Hz, 2H, H-10), 8.26 (d,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.7 Hz, 2H, H-7), 8.11 (d,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.8 Hz, 2H, H-4), 7.40 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.7 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.6 Hz, 2H, H-9), 7.26 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.7 Hz, 2H, H-1), 6.77 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.7 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.7 Hz, 2H, H-2), 4.37 (q,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.9 Hz, 4H, H-13), 4.15 (q,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.9 Hz, 4H, H-11), 1.47 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.0 Hz, 6H, H-14), 1.31 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.0 Hz, 6H, H-12) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3043 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 2982 (m,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 2935 (m,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 2889 (w,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 2877 (w,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1607 (vs,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1544 (s,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{N})$ ), 1439 (vs,  $\delta_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1396 (vs,  $\delta_{\text{s}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1240 (vs,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{ether}}\text{-O})$ ), 1198 (vs,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{ether}}\text{-O})$ ), 1035 (vs,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{ether}}\text{-O})$ ), 1012 (s,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{ether}}\text{-O})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda$  = 239 (s), 270 (s), 385 (br, w), 559 (br, w), 642 (br, w) nm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Ru}$  (660.56  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 50.91 % H 4.88 % N 8.48 %

Exp.: C 50.64 % H 4.68 % N 8.47%

**ESI-MS** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $[\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Ru}]^+$   $[\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}(\text{OH})\text{RuCH}_3\text{CN}]^+$

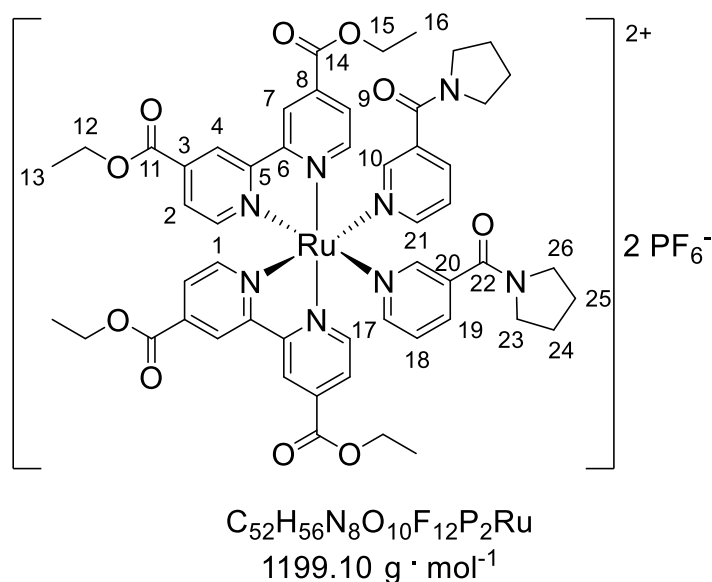
Ber.: 660.08 m/z 683.14 m/z

Exp.: 660.12 m/z 683.11 m/z

## 5.7 Synthese der Bis(bipyridin)bis(*N*-nicotinoylpyrrolidin)-ruthenium(II)komplexe

Aufgrund der photolabilen Ruthenium-Stickstoff-Bindung der Pyridinliganden wurden die Reaktionen unter Lichtausschluss durchgeführt. *Sullivan, Salmon und Meyer*<sup>[123,193]</sup> nutzten für Ligandaustauschreaktionen Silber(I)salze, um die Chloride auszutauschen. Diese Idee fand Anwendung in den Synthesen mit Silber(I)hexafluorophosphat. Die Synthesen in diesem Abschnitt erfolgten durch Modifikation der Vorschrift von *Sadler et al.*<sup>[17,162,163]</sup>.

### 5.7.1 Synthese von Bis(4,4'-diethoxycarbonyl-2,2'-bipyridin)bis(*N*-nicotinoylpyrrolidin)ruthenium(II)bishexafluorophosphat K2.1



**L8** (183 mg, 1.04 mmol), **K2** (200 mg, 259  $\mu\text{mol}$ ) und Silber(I)hexafluorophosphat (196 mg, 777  $\mu\text{mol}$ ) wurden in Wasser (10 mL) für 2 h auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der ausgefallene Feststoff durch Filtration abgetrennt und mit Wasser (150 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde verworfen. Nach dem Extrahieren des Filterkuchens mit DCM (150 mL), wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Das Nebenprodukt konnte als Feststoff durch eine Gasphasenetherdiffusion mit DCM als Lösungsmittel und Diethylether als Diffusionsmittel entfernt werden. Abschließend wurde das Lösungsmittel der organischen Phase unter vermindertem Druck destillativ entfernt und der Feststoff für 24 h bei 100 °C im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 71.3 mg (51.0  $\mu\text{mol}$ , 20 %)

**Aussehen/Konsistenz:** dunkelvioletter Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta$  = 9.68 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.8 Hz, 2H, H-10), 9.18 (d,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.7 Hz, 2H, H-7), 9.11 (d,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.7 Hz, 2H, H-4), 8.82 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.7 Hz, 2H, H-17), 8.78 (s, 2H, H-21), 8.56 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.9 Hz, 2H, H-1), 8.35 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.8 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.8 Hz, 2H, H-9), 8.07 (dt,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.0 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.6 Hz, 2H, H-19), 7.91 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.9 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.7 Hz, 2H, H-2), 7.55 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.9 Hz,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.7 Hz, 2H, H-18), 4.51 (q,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.0 Hz, 8H, H-15), 4.42 (q,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.1 Hz, 8H, H-12), 3.39 - 3.33 (m, 4H, H-23), 3.06 - 2.97 (m, 2H, H-26), 2.92 - 2.85 (m, 2H, H-26), 1.85 - 1.75 (m, 4H, H-24), 1.75 - 1.63 (m, 4H, H-25), 1.42 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.1 Hz, 12H, H-16), 1.34 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.1 Hz, 12H, H-13) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (242.9 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta$  = -144.8 (hept,  $^2J_{\text{PF}}$  = 707 Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3006 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 2983 (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 2889 (w,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1721 (vs,  $\nu(\text{C}_{\text{ester}}=\text{O})$ ), 1627 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1554 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{N})$ ), 1408 (m,  $\delta_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1368 (m,  $\delta_{\text{s}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1247 (vs,  $\delta_{\text{as}}(\text{C}_{\text{ester}}\text{-O})$ ), 1230 (vs,  $\delta_{\text{as}}(\text{C}_{\text{ester}}\text{-O})$ ), 1113 (vs,  $\delta_{\text{s}}(\text{C}_{\text{ester}}\text{-O})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda$  = 238 (s), 313 (s), 388 (br, w), 426 (br, w), 471 (br, w), 529 (br, w), 644 (br, w) nm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{52}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{O}_{10}\text{F}_{12}\text{P}_2\text{Ru}$  (1344.06  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 50.91 % H 4.88 % N 8.48 %

$\text{C}_{52}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{O}_{10}\text{F}_{12}\text{P}_2\text{Ru} \cdot 1 \text{ Äq. H}_2\text{O} \cdot 0.5 \text{ Äq. } (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$

(1399.12  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 46.36 % H 4.54 % N 8.01 %

Exp.: C 46.63 % H 4.14 % N 7.61%

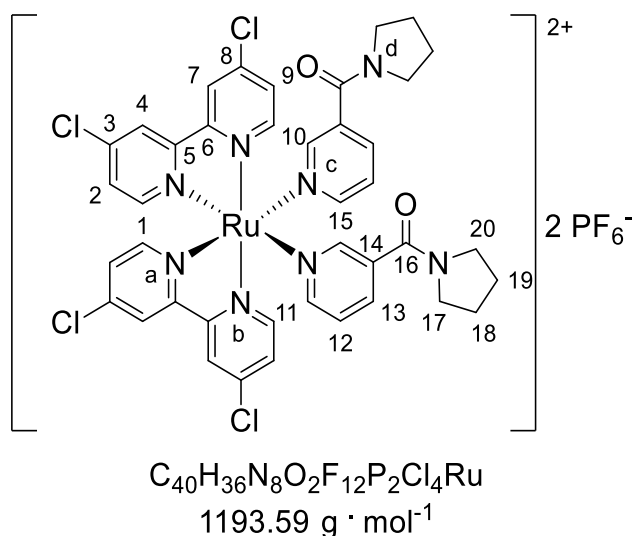
**ESI-MS** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $[\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{O}_9\text{RuCH}_3\text{CN}]^{2+}$   $[\text{C}_{52}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{O}_{10}\text{Ru}]^{2+}$

Ber.: 459.62 m/z 527.19 m/z

Exp.: 459.65 m/z 527.16 m/z

|       |                                                                              |                                                                 |
|-------|------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
|       | $[\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_8\text{ClRuCH}_3\text{CN}]^+$ | $[\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{O}_9\text{RuCl}]^+$ |
| Ber.: | 778.12 m/z                                                                   | 913.19 m/z                                                      |
| Exp.: | 778.18 m/z                                                                   | 913.26 m/z                                                      |

### 5.7.2 Synthese von Bis(4,4'-dichloro-2,2'-bipyridin)bis(*N*-nicotinoylpyrrolidin)-ruthenium(II)bishexafluorophosphat **K3.1**



**K3** (300 mg, 482  $\mu\text{mol}$ ) und Silber(I)hexafluorophosphat (244 mg, 964  $\mu\text{mol}$ ) wurden in Aceton (5 mL) bei 25 °C für 24 h gerührt. Nach Entfernen des ausgefallenen Feststoffs per Filtration, wurde das Lösungsmittel des Filtrats destillativ im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser (1.5 mL) und Ethanol (1.5 mL) aufgenommen. Zur Lösung wurde **L8** (170 mg, 964  $\mu\text{mol}$ ) gegeben und für 4 h auf 75 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der ausgefallene Feststoff durch Filtration abgetrennt und mit Wasser (200 mL) und Diethylether (500 mL) gewaschen. Der Feststoff wurde mehrere Stunden bei 100 °C im Vakuum getrocknet. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete rote Kristalle konnten aus Nitromethan mittels Gasphasenetherdiffusion erhalten werden.

**Ausbeute:** 212 mg (178  $\mu\text{mol}$ , 37 %)

**Aussehen/Konsistenz:** rote Kristalle

**$^1\text{H-NMR}$**  (600.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  = 9.07 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz, 2H, H-10), 8.48 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.8$  Hz, 2H, H-11), 8.44 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, 4H, H-7, H-15), 8.39 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.2$  Hz, 2H, H-4), 8.09 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz, 2H, H-1), 7.98 (dt,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, 2H, H-13), 7.92 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, 2H, H-9), 7.53 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.2$  Hz, 2H, H-2), 7.46 (dt,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 5.8$  Hz, 2H, H-12), 3.39 - 3.34 (m, 4H, H-17), 2.97 (dt,  $^3J_{\text{HH}} = 9.7$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3$  Hz, 2H, H-20), 2.86 - 2.79 (m, 2H, H-20), 1.91 - 1.82 (m, 4H, H-18), 1.81 - 1.76 (m, 4H, H-19) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (150.9 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  = 163.2 (s, C-16), 157.7 (s, C-5, C-6), 153.4 (s, C-11), 152.7 (s, C-1), 152.1 (s, C-10), 150.1 (s, C-15), 145.7 (s, C-8), 145.3 (s, C-3), 136.4 (s, C-13), 135.5 (s, C-14), 127.9 (s, C-9), 127.5 (s, C-2), 125.7 (s, C-12), 124.2 (s, C-4), 123.8 (s, C-7), 47.9 (s, C-20), 45.1 (s, C-17), 25.0 (s, C-19), 22.9 (s, C-18) ppm.

**$^{15}\text{N-HMBC}$**  (600.1 MHz, 60.8 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  = 244.7 (N-b), 243.2 (N-c), 242.8 (N-a), 130.5 (N-d) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (242.9 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  = -144.8 (hept,  $^2J_{\text{PF}} = 708$  Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3062 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 2979 (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 2888 (w,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1621 (vs,  $\nu(\text{C}_{\text{amid}}=\text{O})$ ), 1579 (vs,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1448 (s,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{N})$ ), 1405 (s,  $\delta_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1344 (w,  $\delta_{\text{s}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1231 (vs,  $\delta_{\text{as}}(\text{C}_{\text{amid}}\text{-N})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{NO}_2$  (10:1)):  $\lambda$  = 249 (m), 310 (s), 468 (br, w) nm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{O}_2\text{F}_{12}\text{P}_2\text{Cl}_4\text{Ru}$  (1193.59  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 50.91 % H 4.88 % N 8.48 %

Exp.: C 50.64 % H 4.68 % N 8.47%

**ESI-MS** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $[\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{OCl}_4\text{Ru}]^{2+}$   $[\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{OCl}_4\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$

Ber.: 363.99 m/z 384.50 m/z

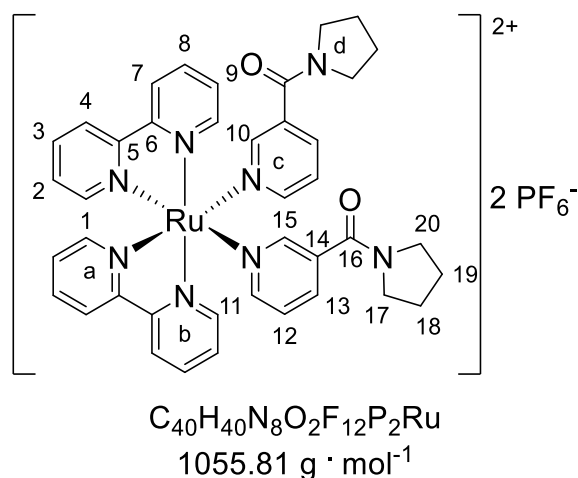
Exp.: 364.01 m/z 384.53 m/z

$[\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{O}_2\text{Cl}_4\text{Ru}]^{2+}$

Ber.: 452.04 m/z

Exp.: 452.07 m/z

### 5.7.3 Synthese von Bis(2,2'-bipyridin)bis(*N*-nicotinoylpyrrolidin)ruthenium(II)-bishexafluorophosphat K4.1



**K4** (320 mg, 615  $\mu\text{mol}$ ) wurde in Wasser (50 mL) für 15 min auf 80 °C erhitzt. Nach der Abtrennung des Feststoffes per Filtration wurde die rötliche Lösung zu **L8** (650 mg, 3.69 mmol) gegeben und für 2 h auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der entstandene Feststoff durch Filtration abgetrennt und die Lösung zu Natriumhexafluorophosphat (679 mg, 3.69 mmol) gegeben. Die Suspension wurde für 48 h auf 5 °C gekühlt. Der ausgefallene Feststoff wurde mit Hilfe einer Filtration isoliert und mit Wasser (25 mL) und Diethylether (250 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde verworfen. Anschließend wurde das Produkt aus Nitromethan und THF mittels Gasphasendiffusion umkristallisiert. Das Produkt wurde bei 100 °C im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 261 mg (247  $\mu\text{mol}$ , 40 %)

**Aussehen/Konsistenz:** orangeroter Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$**  (600.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  = 9.16 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.7 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.5 Hz, 2H, H-10), 8.56 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.7 Hz, 2H, H-11), 8.54 (s, 2H, H-15), 8.45 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.2 Hz, 2H, H-7), 8.38 (td,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.2 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.0 Hz, 2H, H-4), 8.21 (dt,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.9 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.4 Hz, 2H, H-8), 8.10 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.6 Hz, 2H, H-1), 8.00 (dt,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.9 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.5 Hz, 2H, H-3), 7.95 (td,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.9 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.6 Hz, 2H, H-13), 7.86 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.4 Hz,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.6 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.3 Hz, 2H, H-9), 7.44 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.5 Hz,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.6 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.3 Hz, 4H, H-2, H-12), 3.38 (dt,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.9 Hz,  $^3J_{\text{HH}}$  = 2.4 Hz, 4H, H-17), 2.92 (dt,  $^3J_{\text{HH}}$  = 9.7 Hz,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.4 Hz, 2H, H-20), 2.79 - 2.71 (m, 2H, H-20), 1.92 - 1.77 (m, 4H, H-18), 1.77 - 1.68 (m, 4H, H-19) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR  $\{^1\text{H}\}$**  (150.9 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  = 163.3 (s, C-16), 157.0 (s, C-5), 156.9 (s, C-6), 153.4 (s, C-1), 151.7 (s, C-15), 151.3 (s, C-10), 150.2 (s, C-11), 137.3 (s, C-8), 136.9 (s, C-3), 136.0 (s, C-13), 135.1 (s, C-14), 127.2 (s, C-9), 126.8 (s, C-2), 125.3 (s, C-12), 123.1 (s, C-7), 122.8 (s, C-4), 47.8 (s, C-20), 45.1 (s, C-17), 24.8 (s, C-19), 22.9 (s, C-18) ppm.

**$^{15}\text{N}$ -HMBC** (600.1 MHz, 60.8 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  = 250.9 (N-b), 248.4 (N-a), 246.7 (N-c), 130.3 (N-d) ppm.

**$^{31}\text{P}$ -NMR  $\{^1\text{H}\}$**  (242.9 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  = -144.76 (hept,  $^2J_{\text{PF}} = 708$  Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2990 (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 2888 (w,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1629 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{amid}}=\text{O})$ ), 1579 (s,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1431 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{N})$ ), 1340 (w,  $\delta_{\text{s}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1228 (w,  $\delta_{\text{as}}(\text{C}_{\text{amid}}\text{-N})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV/Vis** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda$  = 240 (s), 286 (s), 346 (w), 454 (br, w) nm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{O}_2\text{F}_{12}\text{P}_2\text{Ru}$  (1055.81  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 45.50 % H 3.82 % N 10.61 %

Exp.: C 45.20 % H 3.94 % N 10.40 %

**ESI-MS** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $[\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{ORu}]^{2+}$   $[\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{O}_2\text{Ru}]^{2+}$

Ber.: 295.07 m/z 383.12 m/z

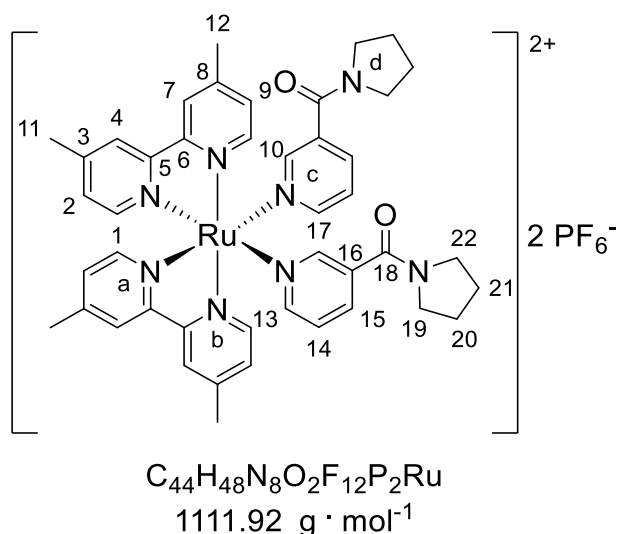
Exp.: 295.03 m/z 383.08 m/z

$[\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{O}_2\text{F}_6\text{PRu}]^+$

Ber.: 911.20 m/z

Exp.: 911.14 m/z

#### 5.7.4 Synthese von Bis(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridin)bis(*N*-nicotinoylpyrrolidin)-ruthenium(II)bishexafluorophosphat K5.1



**K5** (240 mg, 444  $\mu\text{mol}$ ) und Silber(I)hexafluorophosphat (225 mg, 888  $\mu\text{mol}$ ) wurden in Aceton (3.6 mL) für 30 min auf 50 °C erhitzt. Nach Entfernen des ausgefallenen Feststoffs per Filtration, wurde das Lösungsmittel des Filtrats destillativ im Vakuum entfernt. Zum Rückstand wurde **L8** (156 mg, 888  $\mu\text{mol}$ ) gegeben. Dann wurde das Reaktionsgemisch in Wasser (2.4 mL) und Ethanol (0.24 mL) für 2 h auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde Wasser (15 mL) zugegeben. Das Gemisch wurde auf 8 °C gekühlt. Dabei entstand ein Feststoff, der durch Filtration abgetrennt wurde. Der Filterkuchen wurde mit Wasser (100 mL), Ethylacetat (25 mL) und Diethylether (100 mL) gewaschen und anschließend für 18 h bei 100 °C getrocknet. Nebenprodukte konnten mit Hilfe einer Filtration über Kieselgel und Aluminiumoxid entfernt werden, das Rohprodukt wurde dazu in Nitromethan (10 mL) gelöst. Abschließend konnte das Produkt mittels Gasphasenetherdiffusion aus Nitromethan mit Diethylether als Diffusionsmittel als kristalliner Feststoff gewonnen werden.

**Ausbeute:** 134 mg (119  $\mu\text{mol}$ , 27 %)

**Aussehen/Konsistenz:** orangeroter, kristalliner Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$**  (600.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  = 8.93 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.8 Hz, 2H, H-10), 8.52 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.7 Hz, 2H, H-13), 8.51 (s, 2H, H-17), 8.27 (s, 2H, H-7), 8.20 (s, 2H, H-4), 7.92 (td,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.9 Hz,  $^3J_{\text{HH}}$  = 1.6 Hz, 2H, H-15), 7.90 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.8 Hz, 2H, H-1), 7.67 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.8 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.9 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 0.9 Hz, 2H, H-9), 7.41 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.9 Hz,

$^3J_{\text{HH}} = 5.7 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 0.7 \text{ Hz}$ , 2H, H-14), 7.27 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 5.8 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 0.8 \text{ Hz}$ , 2H, H-2), 3.44 - 3.32 (m, 8H, H-19), 2.89 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 9.9 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4 \text{ Hz}$ , 4H, H-22), 2.76 - 2.70 (m, 8H, H-22), 2.62 (s, 12H, H-12), 2.49 (s, 12H, H-11), 1.89 - 1.79 (m, 8H, H-20), 1.77 - 1.70 (m, 8H, H-21) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (150.9 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 163.4$  (s, C-18), 156.5 (s, C-5), 156.4 (s, C-6), 153.6 (s, C-13), 150.8 (s, C-1), 150.4 (s, C-17), 150.3 (s, C-10), 150.0 (s, C-8), 149.6 (s, C-3), 135.7 (s, C-15), 135.0 (s, C-16), 127.8 (s, C-9), 127.5 (s, C-2), 125.2 (s, C-14), 123.8 (s, C-7), 123.4 (s, C-4), 47.8 (s, C-22), 45.1 (s, C-19), 24.9 (s, C-12), 22.9 (s, C-11), 19.1 (s, C-21), 19.0 (s, C-20) ppm.

**$^{15}\text{N-HMBC}$**  (600.1 MHz, 60.8 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 248.7$  (N-c), 242.3 (N-b), 240.4 (N-a), 130.5 (N-d) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (242.9 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = -144.8$  (hept,  $^2J_{\text{PF}} = 707 \text{ Hz}$ ,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2943$  (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 2882 (w,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1620 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{amid}}=\text{O})$ ), 1599 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1437 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{N})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda = 237$  (s), 251 (s), 283 (s), 352 (m), 453 (br, w) nm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{O}_2\text{F}_{12}\text{P}_2\text{Ru}$  (1111.92  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 47.53 % H 4.35 % N 10.08 %

$\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{O}_2\text{F}_{12}\text{P}_2\text{Ru} \cdot 1 \text{ Äq. H}_2\text{O}$  (1129.93  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 46.77 % H 4.46 % N 9.92 %

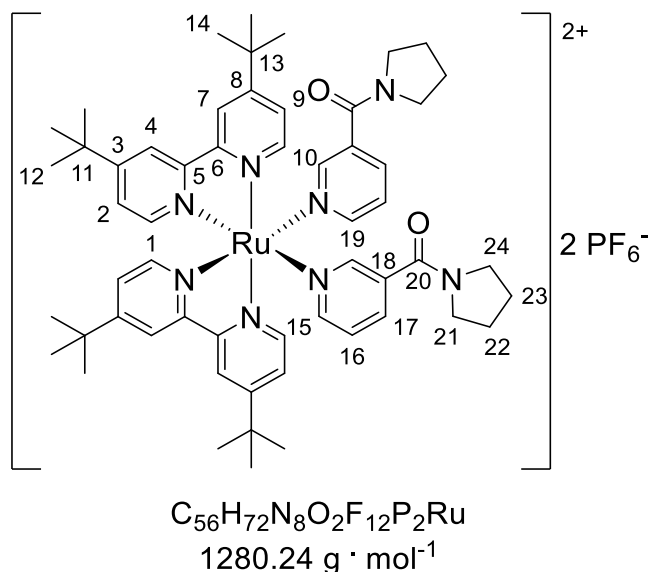
Exp.: C 46.66 % H 4.13 % N 9.93 %

**ESI-MS** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $[\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{ORu}]^{2+}$   $[\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{O}_2\text{Ru}]^{2+}$

Ber.: 323.10 m/z 411.15 m/z

Exp.: 323.10 m/z 411.12 m/z

### 5.7.5 Synthese von Bis(4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin)bis(*N*-nicotinoyl-pyrrolidin)ruthenium(II)bis(hexafluorophosphat) K6.1



**K6** (200 mg, 282  $\mu\text{mol}$ ) und Silber(I)hexafluorophosphat (143 mg, 564  $\mu\text{mol}$ ) wurden in Aceton (5 mL) für 1 h auf 50 °C erhitzt. Nach Entfernen des ausgefallenen Feststoffs per Filtration, wurde das Lösungsmittel des Filtrats destillativ im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in einem Wasser/Ethanol-Gemisch (1:1, 2 mL) vorgelegt. Zur Lösung wurde **L8** (99.4 mg, 564  $\mu\text{mol}$ ) gegeben und für 2 h auf 80 °C erhitzt. Der Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt und das Filtrat verworfen. Anschließend wurde der Filterkuchen mit Wasser (200 mL), Diethylether (50 mL) und Pentan (150 mL) gewaschen. Nach Trocknung des Feststoffes konnte das Produkt als feiner kristalliner Feststoff aus THF mittels Gasphasenetherdiffusion gewonnen werden.

**Ausbeute:** 95 mg (75.2  $\mu\text{mol}$ , 26 %)

**Aussehen/Konsistenz:** orangeroter, kristalliner Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$**  (600.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 8.80 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.0 Hz, 2H, H-10), 8.37 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.8 Hz, 2H, H-15), 8.30 (s, 2H, H-19), 8.15 (d,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.1 Hz, 2H, H-7), 8.05 (d,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.0 Hz, 2H, H-4), 7.91 (dt,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.0 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.6 Hz, 2H, H-17), 7.88 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.1 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.1 Hz, 2H, H-9), 7.77 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.1 Hz, 2H, H-1), 7.47 - 7.42 (m, 4H, H-2, H-16), 3.46 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.0 Hz, 4H, H-21), 3.17 - 3.14 (m, 2H, H-24), 3.06 - 3.02 (m, 2H, H-24), 1.92 - 1.87 (m, 4H, H-22), 1.83 - 1.79 (m, 4H, H-23) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR  $\{^1\text{H}\}$**  (150.9 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 164.4 (s, C-20), 163.6 (s, C-5), 163.1 (s, C-6), 157.7 (s, C-8), 157.5 (s, C-3), 154.7 (s, C-15), 152.8 (s, C-9), 151.9 (s, C-19), 151.8 (s, C-10), 137.1 (s, C-17), 136.4 (s, C-18), 126.9 (s, C-2), 126.8 (s, C-9), 126.1 (s, C-16), 121.1 (s, C-15), 120.6 (s, C-19), 49.6 (s, C-24), 47.0 (s, C-21), 36.1 (s, C-13), 35.9 (s, C-11), 30.6 (s, C-14), 30.5 (s, C-12), 26.9 (s, C-23), 24.6 (s, C-22) ppm.

**$^{15}\text{N}$ -HMBC** (600.1 MHz, 60.8 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  = 249.0 (N-c), 243.6 (N-b), 241.2 (N-a), 130.5 (N-d) ppm.

**$^{19}\text{F}$ -NMR  $\{^1\text{H}\}$**  (564.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = -72.7 (d,  $^2J_{\text{FP}}$  = 711 Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**$^{31}\text{P}$ -NMR  $\{^1\text{H}\}$**  (242.9 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = -144.5 (hept,  $^2J_{\text{PF}}$  = 711 Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2967 (m,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 2874 (m,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1628 (s,  $\nu(\text{C}_{\text{amid}}=\text{O})$ ), 1483 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda$  = 237 (s), 250 (s), 285 (s), 352 (m), 454 (br, w) nm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{48}\text{H}_{72}\text{N}_8\text{O}_2\text{F}_{12}\text{P}_2\text{Ru}$  (1280.28  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 52.54 % H 5.67 % N 8.75 %

Exp.: C 52.58 % H 5.60 % N 8.71 %

**ESI-MS** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $[\text{C}_{46}\text{H}_{60}\text{N}_6\text{ORu}]^{2+}$   $[\text{C}_{56}\text{H}_{72}\text{N}_8\text{O}_2\text{Ru}]^{2+}$

Ber.: 407.19 m/z 495.24 m/z

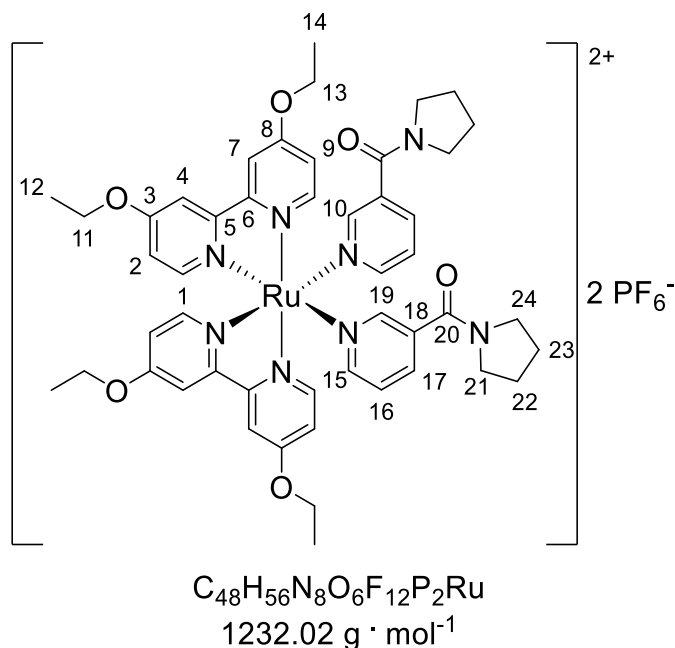
Exp.: 407.20 m/z 495.25 m/z

$[\text{C}_{56}\text{H}_{72}\text{N}_8\text{O}_2\text{F}_6\text{PRu}]^{2+}$

Ber.: 1135.45 m/z

Exp.: 1135.30 m/z

### 5.7.6 Synthese von Bis(4,4'-diethoxy-2,2'-bipyridin)bis(*N*-nicotinoylpyrrolidin)-ruthenium(II)bishexafluorophosphat K7.1



**K7** (187 mg, 283  $\mu\text{mol}$ ) und Silber(I)hexafluorophosphat (143 mg, 566  $\mu\text{mol}$ ) wurden in Aceton (8 mL) für 1 h auf 50 °C erhitzt. Nach dem Entfernen des ausgefallenen Feststoffs per Filtration, wurde das Lösungsmittel des Filtrats destillativ im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in einem Wasser/Ethanol-Gemisch (1:1, 2 mL) vorgelegt. Zur Lösung wurde **L8** (99.7 mg, 566  $\mu\text{mol}$ ) gegeben und die Lösung wurde für 4 h auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde Wasser (16 mL) zum Reaktionsgemisch gegeben. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt, das Filtrat wurde verworfen. Anschließend wurde der Filterkuchen mit Wasser (200 mL) und Diethylether (100 mL) gewaschen. Darauf erfolgte die Trocknung bei 100 °C für 18 h. Das Produkt wurde durch eine Gasphasenetherdiffusion aus DCM kristallisiert.

**Ausbeute:** 112 mg (90.9  $\mu\text{mol}$ , 32 %)

**Aussehen/Konsistenz:** dunkelroter, kristalliner Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$**  (600.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  = 8.85 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.5 Hz, 2H, H-10), 8.52 - 8.51 (m, 4H, H-15, H-19), 7.92 - 7.91 (m, 2H, H-17), 7.90 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.6 Hz, 2H, H-1), 7.83 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 2.7 Hz, 2H, H-7), 7.77 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 2.7 Hz, 2H, H-4), 7.40 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.9 Hz,

$^3J_{HH} = 5.8$  Hz, 2H, H-16), 7.35 (dd,  $^3J_{HH} = 6.5$  Hz,  $^4J_{HH} = 2.7$  Hz, 2H, H-9), 6.99 (dd,  $^3J_{HH} = 6.6$  Hz,  $^4J_{HH} = 2.7$  Hz, 2H, H-2), 4.36 - 4.34 (m, 2H, H-13), 4.36 - 4.34 (m, 2H, H-13), 4.26 - 4.20 (m, 2H, H-11), 3.39 (td,  $^3J_{HH} = 6.9$  Hz,  $^4J_{HH} = 2.4$  Hz, 4H, H-21), 2.95 (dt,  $^3J_{HH} = 9.8$  Hz,  $^3J_{HH} = 6.4$  Hz, 2H, H-24), 2.81 (dt,  $^3J_{HH} = 9.9$  Hz,  $^3J_{HH} = 6.9$  Hz, 2H, H-24), 1.89 - 1.81 (m, 4H, H-22), 1.78 - 1.72 (m, 4H, H-23), 1.48 (t,  $^3J_{HH} = 7.0$  Hz, 6H, H-14), 1.41 (t,  $^3J_{HH} = 7.0$  Hz, 6H, H-12) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (150.9 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 165.7$  (s, C-8), 165.5 (s, C-3), 163.5 (s, C-20), 158.0 (s, C-5, C-6), 154.0 (s, C-15), 152.3 (s, C-1), 152.0 (s, C-10), 150.7 (s, C-19), 135.3 (s, C-17), 134.9 (s, C-18), 125.0 (s, C-16), 113.1 (s, C-2), 113.0 (s, C-9), 110.1 (s, C-7), 109.5 (s, C-4), 64.7 (s, C-13), 64.6 (s, C-11), 47.8 (s, C-24), 45.1 (s, C-21), 24.9 (s, C-23), 23.0 (s, C-22), 12.5 (s, C-14), 12.4 (s, C-12) ppm.

**$^{15}\text{N-HMBC}$**  (600.1 MHz, 60.8 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 251.7$  (N-c), 225.1 (N-b), 223.8 (N-a), 130.4 (N-d) ppm.

**$^{19}\text{F-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (564.6 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = -73.5$  (d,  $^2J_{FP} = 707$  Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (242.9 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 144.8$  (hept,  $^2J_{PF} = 707$  Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2986$  (m,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 2881 (w,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1611 (s,  $\nu(\text{C}_{\text{amid}}=\text{O})$ ), 1552 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1472 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{N})$ ), 1436 (s,  $\delta_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1242 (s,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{ether}}\text{-O})$ ), 1208 (s,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{ether}}\text{-O})$ ), 1036 (s,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{ether}}\text{-O})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda = 239$  (s), 269 (s), 359 (w), 454 (br, w), 643 (br, w) nm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{O}_6\text{F}_{12}\text{P}_2\text{Ru}$  (1232.02  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 46.80 % H 4.58 % N 9.10 %

Exp.: C 46.59 % H 4.50 % N 9.06 %

**ESI-MS** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $[\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{O}_6\text{Ru}]^{2+}$

Ber.: 471.17 m/z

Exp.: 471.20 m/z

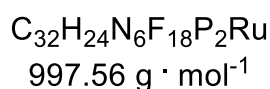
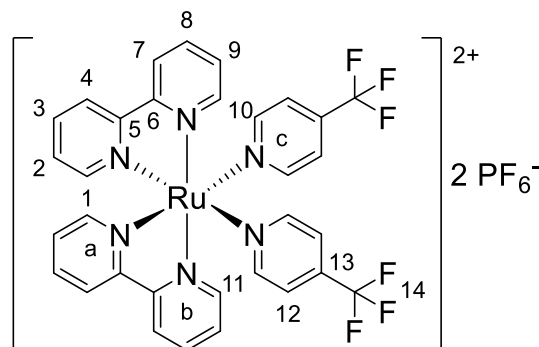
## 5.8 Synthese der Bis(2,2'-bipyridin)bis(pyridin)ruthenium(II)-komplexe

Aufgrund der photolabilen Rutheniumkomplexe sowie der photolabilen Silber(I)salze wurden die Reaktionen unter Lichtausschluss durchgeführt. Die Synthesen werden in Anlehnung an die Literaturvorschriften nach *Sullivan*, *Salmon* und *Meyer*<sup>[123,193]</sup> und *Sadler et al.*<sup>[17,162,163]</sup> vollzogen. Die Liganden 4-(Trifluormethyl)pyridin **L9**, Pyridin **L12**, 4-(Methyl)pyridin **L13** und 4-(*N,N*-Dimethylamino)pyridin **L15** sind kommerziell erhältlich.

Die Synthese der Bis(2,2'-bipyridin)bis(pyridin)ruthenium(II)komplexe erfolgten gemäß einer allgemeinen Arbeitsvorschrift:

**K4** (300 mg, 619 µmol) und Silber(I)hexafluorophosphat (313 mg, 1.24 mmol) wurden in Aceton (4 mL) für 1 h auf 50 °C erhitzt. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel des Filtrats wurde destillativ im Vakuum entfernt. Der Filterkuchen wurde verworfen. Der Rückstand wurde in Wasser (3 ml) und Ethanol (1 mL) aufgenommen. Dazu wurde der Pyridinligand (1.24 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch für 4 h auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde Wasser (15 mL) zugegeben und der entstandene Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wurde verworfen. Der Filterkuchen wurde mit Wasser (200 mL) und Diethylether (200 mL) gewaschen. Der Feststoff wurde bei 100 °C für 18 h getrocknet. Weitere Aufarbeitungsschritte sowie die Charakterisierung der Komplexe sind in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben.

### 5.8.1 Synthese von Bis(2,2'-bipyridin)bis(4-(trifluoromethyl)pyridin)-ruthenium(II)bishexafluorophosphat K4.2



Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift. Es wurde **L9** (0.14 mL, 182 mg, 1.24 mmol) eingesetzt. Nebenprodukte konnten mit Hilfe einer Filtration über Kieselgel entfernt werden, das Rohprodukt wurde dazu in Nitromethan (12 mL) gelöst. Das Produkt konnte aus Nitromethan und Diethylether durch eine Gasphasenetherdiffusion als orangefarbener Feststoff gewonnen werden.

**Ausbeute:** 297 mg (298  $\mu\text{mol}$ , 48 %)

**Aussehen/Konsistenz:** orangefarbener Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$**  (600.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  = 9.07 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.6 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.5 Hz,  $^5J_{\text{HH}}$  = 0.7 Hz, 2H, H-10), 8.75 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.9 Hz, 4H, H-11), 8.45 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.1 Hz, 2H, H-7), 8.37 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.2 Hz, 2H, H-4), 8.22 (td,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.9 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.4 Hz, 2H, H-8), 8.08 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.6 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.5 Hz,  $^5J_{\text{HH}}$  = 0.7 Hz, 2H, H-1), 8.00 (td,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.9 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.5 Hz, 2H, H-3), 7.87 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.7 Hz,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.6 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.4 Hz, 2H, H-9), 7.62 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.5 Hz, 4H, H-12), 7.45 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.6 Hz,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.7 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.3 Hz, 2H, H-2) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (150.9 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  = 156.9 (s, C-5), 156.8 (s, C-6), 154.2 (s, C-11), 151.5 (s, C-1), 150.9 (s, C-10), 137.8 (q,  $^3J_{\text{CF}}$  = 35 Hz, C-13), 137.4 (s, C-8), 137.2 (s, C-3), 127.4 (s, C-9), 126.9 (s, C-2), 123.2 (s, C-7), 122.9 (s, C-4), 121.7 (q,  $^2J_{\text{CF}}$  = 273 Hz, C-14), 121.2 (q,  $^4J_{\text{CF}}$  = 3.7 Hz, C-12) ppm.

**$^{15}\text{N}$ -HMBC** (600.1 MHz, 60.8 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  = 259.9 (N-c), 248.8 (N-b), 246.3 (N-a) ppm.

**$^{31}\text{P}$ -NMR  $\{^1\text{H}\}$**  (242.9 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  = -144.8 (hept,  $^2J_{\text{PF}} = 707$  Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 1606 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1469 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1447 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{N})$ ), 1420 (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1325 (s,  $\delta_{\text{as}}(\text{C-F})$ ), 827 (vs,  $\delta(\text{C}_{\text{arom}}\text{-H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV/Vis** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda$  = 222 (m), 248 (s), 286 (vs), 366 (br, w), 421 (br, w) nm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{F}_{18}\text{P}_2\text{Ru}$  (997.56  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 38.53 % H 2.42 % N 8.42 %

Exp.: C 38.31 % H 2.31 % N 8.42 %

**ESI-MS** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$   $[\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_5\text{F}_3\text{Ru}]^{2+}$

Ber.: 216.03 m/z 280.54 m/z

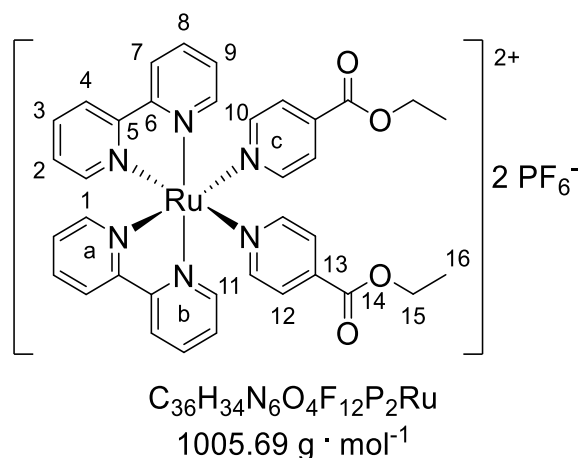
Exp.: 216.01 m/z 280.54 m/z

$[\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{F}_6\text{Ru}]^{2+}$

Ber.: 354.06 m/z

Exp.: 354.05 m/z

### 5.8.2 Synthese von Bis(2,2'-bipyridin)bis(*iso*-nicotinsäureethylester)-ruthenium(II)bishexafluorophosphat K4.3



Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift. Es wurde **L10** (187 mg, 1.24 mmol) eingesetzt. Nebenprodukte konnten mit Hilfe einer Filtration über Kieselgel entfernt werden, das Rohprodukt wurde hierbei in Nitromethan (12 mL) gelöst. Anschließend wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt. Das Produkt konnte durch eine Gasphasenetherdiffusion aus DCM und Diethylether als orangefarbener Feststoff gewonnen werden.

**Ausbeute:** 341 mg (339  $\mu\text{mol}$ , 26 %)

**Aussehen/Konsistenz:** orangefarbener Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$**  (600.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  = 9.07 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.7 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.5 Hz,  $^5J_{\text{HH}}$  = 0.7 Hz, 2H, H-10), 8.65 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz, 4H, H-11), 8.45 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.9 Hz, 2H, H-7), 8.37 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.1 Hz, 2H, H-4), 8.21 (td,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.9 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.4 Hz, 2H, H-8), 8.10 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.7 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.5 Hz,  $^5J_{\text{HH}}$  = 0.7 Hz, 2H, H-1), 8.00 (td,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.8 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.5 Hz, 2H, H-3), 7.86 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.6 Hz,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.6 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.4 Hz, 2H, H-9), 7.79 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.2 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.5 Hz, 4H, H-12), 7.45 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.7 Hz,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.7 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.3 Hz, 2H, H-2), 4.37 (q,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.1 Hz, 4H, H-15), 1.33 (t, 6H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.1 Hz, H-16) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (150.9 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  = 163.2 (s, C-14), 156.8 (s, C-5), 156.8 (s, C-6), 153.7 (s, C-11), 151.5 (s, C-1), 151.0 (s, C-10), 138.2 (s, C-13), 137.4 (s, C-8),

137.1 (s, C-3), 127.3 (s, C-9), 126.8 (s, C-2), 124.0 (s, C-12), 123.1 (s, C-7), 122.8 (s, C-4), 61.6 (s, C-15), 12.1 (s, C-16) ppm.

**<sup>15</sup>N-HMBC** (600.1 MHz, 60.8 MHz, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>):  $\delta$  = 259.5 (N-c), 249.4 (N-b), 247.5 (N-a) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR {<sup>1</sup>H}** (242.9 MHz, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>):  $\delta$  = -144.8 (hept, <sup>2</sup>J<sub>PF</sub> = 707 Hz, PF<sub>6</sub>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 1724 (s,  $\nu$ (C<sub>ester</sub>=O)), 1644 (w,  $\nu$ (C<sub>arom</sub>=C)), 1446 (w,  $\nu$ (C<sub>arom</sub>=N)), 1290 (s,  $\nu_{as}$ (C<sub>ester</sub>-O)), 1140 (m,  $\nu_s$ (C<sub>ester</sub>-O)), 825 (vs,  $\delta$ (C<sub>arom</sub>-H)) cm<sup>-1</sup>.

**UV/Vis** (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda$  = 226 (s), 238 (s), 285 (s), 387 (br, w), 424 (br, w) nm.

**Elementaranalyse:** C<sub>36</sub>H<sub>34</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>F<sub>12</sub>P<sub>2</sub>Ru (1005.69 g · mol<sup>-1</sup>)

Ber.: C 42.99 % H 3.41 % N 8.36 %

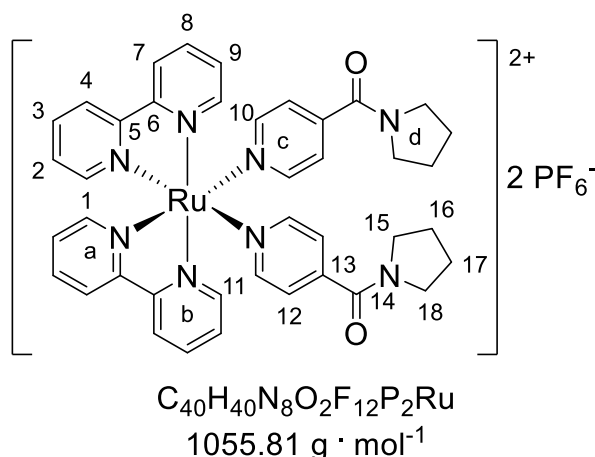
Exp.: C 42.77 % H 3.34 % N 8.26 %

**ESI-MS** (CH<sub>3</sub>CN): [C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Ru]<sup>2+</sup> [C<sub>36</sub>H<sub>34</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Ru]<sup>2+</sup>

Ber.: 282.55 m/z 358.08 m/z

Exp.: 282.56 m/z 358.09 m/z

### 5.8.3 Synthese von Bis(2,2'-bipyridin)bis(*N*-(*iso*-nicotinoyl)pyrrolidin)-ruthenium(II)bishexafluorophosphat K4.4



Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift. Es wurde **L11** (218 mg, 1.24 mmol) eingesetzt. Das Rohprodukt wurde in Nitromethan (12 mL) aufgenommen und Nebenprodukte wurden durch Filtration über Kieselgel und

Aluminiumoxid abgetrennt. Abschließend konnte das Produkt mit Hilfe einer Gasphasenetherdiffusion aus Nitromethan und Diethylether als roter Feststoff gewonnen werden.

**Ausbeute:** 103 mg (94.3  $\mu$ mol, 15 %)

**Aussehen/Konsistenz:** roter Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$**  (600.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  = 9.12 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.6 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.5 Hz,  $^5J_{\text{HH}}$  = 0.7 Hz, 2H, H-10), 8.59 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.4 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.1 Hz, 4H, H-11), 8.45 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.4 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.4 Hz,  $^5J_{\text{HH}}$  = 0.7 Hz, 2H, H-7), 8.37 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.4 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.3 Hz,  $^5J_{\text{HH}}$  = 0.7 Hz, 2H, H-4), 8.20 (td,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.9 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.4 Hz, 2H, H-8), 8.08 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.7 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.5 Hz,  $^5J_{\text{HH}}$  = 0.7 Hz, 2H, H-1), 7.98 (td,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.9 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.5 Hz, 2H, H-3), 7.86 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.7 Hz,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.6 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.4 Hz, 2H, H-9), 7.43 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.6 Hz,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.7 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.3 Hz, 2H, H-2), 7.40 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.2 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.5 Hz, 4H, H-12), 3.47 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.0 Hz, 4H, H-15), 3.28 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.6 Hz, 4H, H-18), 1.93 - 1.88 (m, 4H, H-16) 1.87 - 1.82 (m, 4H, H-17) ppm.

**$^3\text{C-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (150.9 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  = 164.3 (s, C-14), 156.9 (s, C-5), 156.9 (s, C-6), 153.1 (s, C-11), 151.4 (s, C-1), 151.1 (s, C-10), 145.4 (s, C-13), 137.2 (s, C-8), 136.8 (s, C-3), 127.2 (s, C-9), 126.7 (s, C-2), 123.0 (s, C-7), 122.8 (s, C-7), 122.7 (s, C-4), 47.8 (s, C-15), 45.1 (s, C-18), 24.9 (s, C-16), 22.9 (s, C-17) ppm.

**$^{15}\text{N-HMBC}$**  (600.1 MHz, 60.8 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  = 250.8 (N-b), 249.8 (N-c), 248.7 (N-a), 130.7 (N-d) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (242.9 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  = -144.8 (hept,  $^2J_{\text{PF}}$  = 707 Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3455 (br, w, ( $\text{H}_2\text{O}_{\text{intermol-H}}$ )), 2969 (m,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 2878 (m,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1623 (s,  $\nu(\text{C}_{\text{amid}}=\text{O})$ ), 1666 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1442 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{N})$ ), 1429 (m,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1231 (w,  $\delta_{\text{as}}(\text{C}_{\text{amid}}\text{-N})$ ), 1149 (w,  $\delta_{\text{s}}(\text{C}_{\text{amid}}\text{-N})$ ), 826 (vs,  $\delta(\text{C}_{\text{arom}}\text{-H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV/Vis** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda$  = 224 (m), 244 (s), 287 (vs), 351 (w), 442 (br, w) nm.

**Elementaranalyse:**  $C_{40}H_{40}N_8O_2F_{12}P_2Ru$  ( $1055.81 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 45.50 % H 3.82 % N 10.61 %

$C_{40}H_{40}N_8O_2F_{12}P_2Ru \cdot 2 \text{ Äq. } H_2O$  ( $1091.84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 44.00 % H 4.06 % N 10.26 %

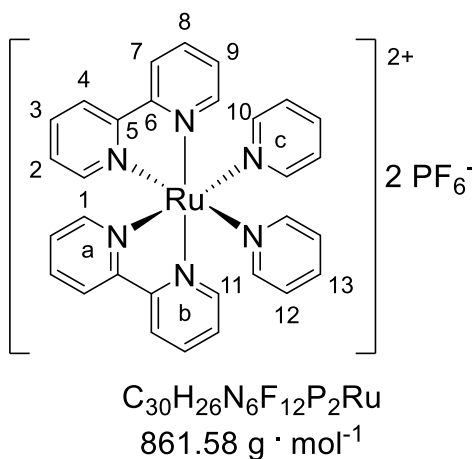
Exp.: C 43.89 % H 3.75 % N 10.39 %

**ESI-MS** ( $CH_3CN$ ):  $[C_{30}H_{28}N_6ORu]^{2+}$   $[C_{40}H_{40}N_8O_2Ru]^{2+}$

Ber.: 295.08 m/z 383.13 m/z

Exp.: 295.07 m/z 383.12 m/z

#### 5.8.4 Synthese von Bis(2,2'-bipyridin)bis(pyridin)ruthenium(II)bishexafluorophosphat K4.5



Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift. Es wurde **L12** (0.10 mL, 97.9 mg, 1.24 mmol) eingesetzt. Das Produkt konnte durch eine Gasphasenetherdiffusion aus Nitromethan und Diethylether als roter Feststoff gewonnen werden.

**Ausbeute:** 297 mg (298  $\mu\text{mol}$ , 48 %)

**Aussehen/Konsistenz:** roter Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$**  (600.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  = 9.10 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.6$  Hz, 2H, H-10), 8.47 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.6$  Hz, 4H, H-11), 8.44 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 2H, H-7), 8.36 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 2H, H-4), 8.19 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz, 2H, H-8), 8.08 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.5$  Hz, 2H, H-1), 7.97 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 2H, H-3), 7.89 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 2H, H-13), 7.84 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 5.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz, 2H, H-9), 7.41 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 5.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz, 2H, H-2), 7.36 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 4H, H-12) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (150.9 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  = 157.0 (s, C-5, C-6), 152.6 (s, C-11), 151.5 (s, C-1), 151.1 (s, C-10), 137.1 (s, C-8), 137.0 (s, C-13), 136.7 (s, C-3), 127.0 (s, C-9), 126.6 (s, C-2), 125.3 (s, C-12), 122.9 (s, C-7), 122.7 (s, C-4) ppm.

**$^{15}\text{N-HMBC}$**  (600.1 MHz, 60.8 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  = 251.9 (N-b), 249.7 (N-a), 246.8 (N-c) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (242.9 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  = -144.3 (hept,  $^2J_{\text{PF}} = 707$  Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3082 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 1604 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1467 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{N})$ ), 819 (vs,  $\delta(\text{C}_{\text{arom}}\text{-H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV/Vis** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda$  = 240 (s), 289 (vs), 341 (br, w), 456 (br, w) nm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{F}_{12}\text{P}_2\text{Ru}$  (861.58  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 41.82 % H 3.04 % N 9.75 %

Exp.: C 41.78 % H 3.03 % N 9.90 %

**ESI-MS** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $[\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{Ru}]^{2+}$   $[\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{Ru}]^{2+}$

Ber.: 246.54 m/z 286.06 m/z

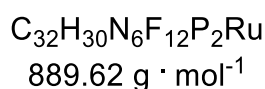
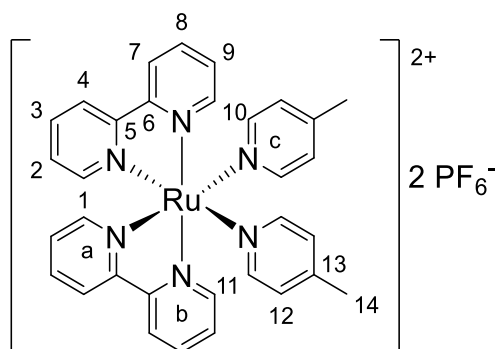
Exp.: 246.54 m/z 286.05 m/z

$[\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{F}_6\text{PRu}]^+$

Ber.: 717.09 m/z

Exp.: 717.12 m/z

### 5.8.5 Synthese von Bis(2,2'-bipyridin)bis(4-(methyl)pyridin)ruthenium(II)-bis-hexafluorophosphat K4.6



Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift. Es wurde **L13** (0.10 mL, 97.9 mg, 1.24 mmol) eingesetzt. Das Produkt konnte durch Eindiffusion von Diethylether in eine Lösung vom Rohprodukt in Nitromethan in Form roter Kristalle gewonnen werden.

**Ausbeute:** 417 mg (469  $\mu\text{mol}$ , 76 %)

**Aussehen/Konsistenz:** rote Kristalle

**$^1\text{H-NMR}$**  (600.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  = 9.08 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.7 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.5 Hz,  $^5J_{\text{HH}}$  = 0.7 Hz, 2H, H-10), 8.44 (dt,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.1 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.0 Hz, 2H, H-7), 8.35 (dt,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.1 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.0 Hz, 2H, H-4), 8.27 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.4 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.4 Hz, 4H, H-11), 8.18 (td,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.9 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.4 Hz, 2H, H-8), 8.08 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.5 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.5 Hz,  $^5J_{\text{HH}}$  = 0.7 Hz, 2H, H-1), 7.96 (td,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.9 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.5 Hz, 2H, H-3), 7.83 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.7 Hz,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.6 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.4 Hz, 2H, H-9), 7.39 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.4 Hz,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.7 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.3 Hz, 2H, H-2), 7.19 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.0 Hz, 4H, H-12), 2.35 (s, 6H, H-14) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (150.9 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  = 157.0 (s, C-5), 157.0 (s, C-6), 151.7 (s, C-11), 151.5 (s, C-1), 151.1 (s, C-10), 150.0 (s, C-13), 136.9 (s, C-8), 136.5 (s, C-3), 126.9 (s, C-9), 126.5 (s, C-2), 126.1 (s, C-12), 122.8 (s, C-7), 122.6 (s, C-4), 18.7 (s, C-14) ppm.

**$^{15}\text{N}$ -HMBC** (600.1 MHz, 60.8 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  = 252.9 (N-b), 250.6 (N-a), 237.0 (N-c) ppm.

**$^{31}\text{P}$ -NMR  $\{^1\text{H}\}$**  (242.9 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  = -144.8 (hept,  $^2J_{\text{PF}} = 707$  Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 1623 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1604 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1466 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{N})$ ), 1445 (m,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1425 (w,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 821 (vs,  $\delta(\text{C-H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV/Vis** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda$  = 239 (s), 289 (vs), 336 (br, w), 457 (br, w) nm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{F}_{12}\text{P}_2\text{Ru}$  (889.62  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 43.20 % H 3.40 % N 9.45 %

Exp.: C 42.97 % H 3.38 % N 9.39 %

**ESI-MS** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $[\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{Ru}]^{2+}$   $[\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{Ru}]^{2+}$

Ber.: 253.56 m/z 300.08 m/z

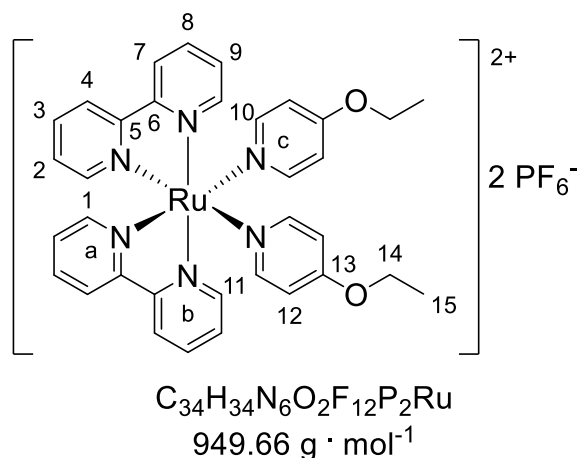
Exp.: 253.55 m/z 300.09 m/z

$[\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{F}_6\text{PRu}]^+$

Ber.: 745.12 m/z

Exp.: 745.15 m/z

### 5.8.6 Synthese von Bis(2,2'-bipyridin)bis(4-(ethoxy)pyridin)ruthenium(II)-bishexafluorophosphat K4.7



Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift. Es wurde **L14** (152 mg, 1.24 mmol) eingesetzt. Das Produkt konnte mit Hilfe einer Gasphasenetherdiffusion aus Nitromethan und Diethylether in Gestalt roter Kristalle gewonnen werden.

**Ausbeute:** 359 mg (378  $\mu\text{mol}$ , 61 %)

**Aussehen/Konsistenz:** rote Kristalle

**$^1\text{H-NMR}$**  (600.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  = 9.09 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.7 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.5 Hz,  $^5J_{\text{HH}}$  = 0.7 Hz, 2H, H-10), 8.44 (dt,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.1 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.0 Hz, 2H, H-7), 8.36 (dt,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.2 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.1 Hz, 2H, H-4), 8.21 - 8.16 (m, 6H, H-8, H-11), 8.05 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.7 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.5 Hz,  $^5J_{\text{HH}}$  = 0.7 Hz, 2H, H-1), 7.95 (td,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.8 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.5 Hz, 2H, H-3), 7.83 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.7 Hz,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.6 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.3 Hz, 2H, H-9), 7.38 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.2 Hz,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.6 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.3 Hz, 2H, H-2), 6.87 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.7 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.4 Hz, 4H, H-12), 4.12 (q,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.0 Hz, 6H, H-14), 1.36 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.0 Hz, 6H, H-15) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (150.9 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  = 165.7 (s, C-13), 157.2 (s, C-5), 157.1 (s, C-6), 153.0 (s, C-11), 151.6 (s, C-1), 151.1 (s, C-10), 136.7 (s, C-8), 136.3 (s, C-3), 126.8 (s, C-9), 126.4 (s, C-2), 122.8 (s, C-7), 122.6 (s, C-4), 111.9 (s, C-12), 64.0 (s, C-14), 12.3 (s, C-15) ppm.

**$^{15}\text{N-HMBC}$**  (600.1 MHz, 60.8 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  = 253.6 (N-b), 251.7 (N-a), 218.7 (N-c) ppm.

**$^{31}\text{P}$ -NMR  $\{^1\text{H}\}$**  (242.9 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = -144.7$  (hept,  $^2J_{\text{PF}} = 708$  Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 1614$  (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1500 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{N})$ ), 1302 (m,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{ether}}-\text{O})$ ), 1206 (m,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{ether}}-\text{O})$ ), 1037 (m,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{ether}}-\text{O})$ ), 827 (vs,  $\delta(\text{C}_{\text{arom}}-\text{H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV/Vis** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda = 235$  (vs), 288 (vs), 325 (br, w), 464 (br, w) nm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_2\text{F}_{12}\text{P}_2\text{Ru}$  ( $949.66 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 43.00 % H 3.61 % N 8.85 %

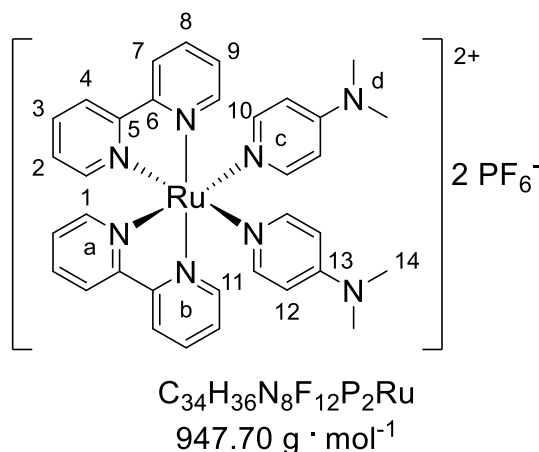
Exp.: C 42.71 % H 3.64 % N 8.80 %

**ESI-MS** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $[\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{ORu}]^{2+}$   $[\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_2\text{Ru}]^{2+}$

Ber.: 268.55 m/z 330.09 m/z

Exp.: 268.56 m/z 330.11 m/z

### 5.8.7 Synthese von Bis(2,2'-bipyridin)bis(4-(*N,N*-dimethylamin)pyridin)-ruthenium(II)bishexafluorophosphat K4.8



Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift. Es wurde **L15** (151 mg, 1.24 mmol) eingesetzt. Das Rohprodukt wurde in Nitromethan (12 mL) aufgenommen und Nebenprodukte wurden durch Filtration über Kieselgel abgetrennt. Das Produkt konnte aus DCM und Diethylether durch eine Gasphasenetherdiffusion als dunkelroter Feststoff gewonnen werden.

**Ausbeute:** 293 mg (306  $\mu\text{mol}$ , 49 %)

**Aussehen/Konsistenz:** dunkelroter Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$**  (600.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  = 9.12 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 5.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz,  $^5J_{\text{HH}} = 0.7$  Hz, 2H, H-10), 8.44 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz,  $^5J_{\text{HH}} = 0.7$  Hz, 2H, H-7), 8.35 (dt,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.0$  Hz, 2H, H-4), 8.16 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, H-8), 8.04 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 5.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz,  $^5J_{\text{HH}} = 0.7$  Hz, 2H, H-1), 7.92 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 2H, H-3), 7.85 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz, 2H, H-11), 7.82 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 5.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz, 2H, H-9), 7.35 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 5.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz, 2H, H-2), 6.50 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz, 4H, H-12), 2.98 (s, 12H, H-14) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (150.9 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  = 157.3 (s, C-5), 157.1 (s, C-6), 153.6 (s, C-13), 151.6 (s, C-1), 151.1 (s, C-10), 150.4 (s, C-11), 136.2 (s, C-8), 135.7 (s, C-3), 126.5 (s, C-9), 126.1 (s, C-2), 122.6 (s, C-7), 122.4 (s, C-4), 107.3 (s, C-12), 39.1 (s, C-14) ppm.

**$^{15}\text{N-HMBC}$**  (600.1 MHz, 60.8 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  = 256.5 (N-b), 254.7 (N-a), 195.2 (N-c), 96.0 (N-d) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (242.9 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  = -144.7 (hept,  $^2J_{\text{PF}} = 707$  Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3083 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 2929 (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1620 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1533 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{N})$ ), 1444 (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV/Vis** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda$  = 221 (m), 236 (m), 293 (s) nm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{F}_{12}\text{P}_2\text{Ru}$  (949.66  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 43.09 % H 3.83 % N 11.82 %

$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_2\text{F}_{12}\text{P}_2\text{Ru} \cdot 0.5 \text{ Äq. H}_2\text{O}$  (956.71  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 42.68 % H 3.90 % N 11.71 %

Exp.: C 42.43 % H 3.64 % N 11.74 %

**ESI-MS** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $[\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{ORu}]^{2+}$   $[\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{Ru}]^{2+}$

Ber.: 268.06 m/z 329.10 m/z

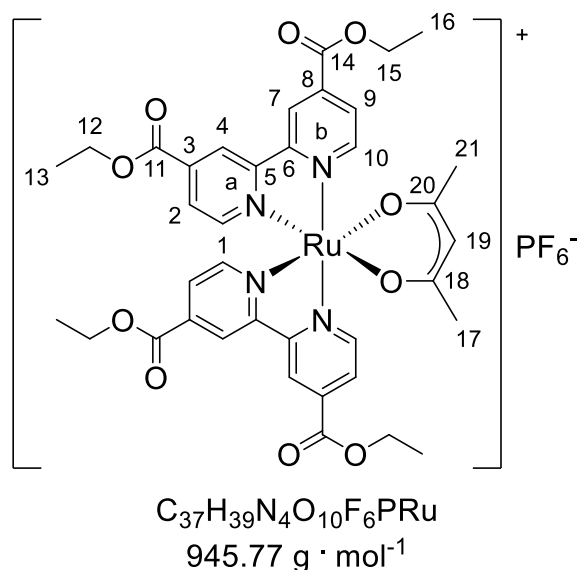
Exp.: 268.09 m/z 329.12 m/z

|       | $[\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{RuCl}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ | $[\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{F}_6\text{PRu}]^+$ |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| Ber.: | 747.21 m/z                                                                  | 803.17 m/z                                                     |
| Exp.: | 747.27 m/z                                                                  | 803.20 m/z                                                     |

## 5.9 Synthese der (Acetylacetonat)bis(bipyridin)ruthenium(II)-komplexe

Im Gegensatz zu den Bis(bipyridin)bis(pyridin)ruthenium(II)komplexen sind die Liganden der Komplexe, die in diesem Kapitel synthetisiert wurden, nicht labil gebunden. Somit wurde nur bei den Schritten mit Silber(I)salzen unter Lichtausschluss durchgeführt. *Sullivan*, *Salmon* und *Meyer*<sup>[123,193]</sup> nutzten für Ligandaustauschreaktionen Silber(I)salze, um die Chloride auszutauschen. Diese Idee fand in den Synthesen mit Silber(I)hexafluorophosphat Anwendung. Die Synthesen der folgenden Komplexe erfolgte in Anlehnung an die Vorschriften von *Chan* und *Wahl*<sup>[194]</sup>, *Al-Madfa et al.*<sup>[195]</sup>. Die Modifikation dieser Synthesen, sprich die Liganden mit Hilfe der Base Kalium-*tert*-butoxid zu deprotonieren, wurde durch die Publikation von *Bonvoisin*<sup>[182,178]</sup> inspiriert. Die eingesetzten, kommerziell erworbenen Ligandenvorstufen sind 2,4-Pentadion **Hacac**, und 1,6-Hexafluoro-2,4-pentadion **H(F<sub>6</sub>acac)**.

### 5.9.1 Synthese von (Acetylacetonat)bis(4,4'-diethoxycarbonyl-2,2'-bipyridin)-ruthenium(II)hexafluorophosphat K2.2



**K2** (195 mg, 252  $\mu\text{mol}$ ) und Silber(I)hexafluorophosphat (127 mg, 504  $\mu\text{mol}$ ) wurden in Aceton (5 mL) für 1 h auf 50 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der ausgefallene Feststoff durch Filtration abgetrennt und verworfen. Das Lösungsmittel des Filtrates wurde destillativ im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde in Wasser (2 mL) und Ethanol (1 mL) aufgenommen. Dazu wurden Kalium-*tert*-butoxid (29.8 mg, 252  $\mu\text{mol}$ ) und **Hacac** (25.2 mg, 252  $\mu\text{mol}$ ) gegeben und für 3 h auf 75 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde Wasser (15 mL) zugegeben und der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt. Nachdem der Filterkuchen mit Wasser (50 mL) und Diethylether (200 mL) gewaschen wurde, konnte die Trocknung über 6 h bei 100 °C durchgeführt werden. Schließlich konnte das Produkt infolge einer Gasphasenetherdiffusion aus Acetonitril in Form eines feinen kristallinen Feststoffes gewonnen werden.

**Ausbeute:** 191 mg (202  $\mu\text{mol}$ , 80 %)

**Aussehen/Konsistenz:** dunkelvioletter, kristalliner Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 9.01 (d,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.7 Hz, 2H, H-7), 8.88 (d,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.8 Hz, 2H, H-4), 8.85 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.8 Hz, 2H, H-10), 8.11 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.8 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.6 Hz, 2H, H-9), 7.89 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.0 Hz, 2H, H-1), 7.55 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.0 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.7 Hz, 2H, H-2), 5.45 (s, 1H, H-19), 4.52 (q,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.1 Hz, 4H, H-15), 4.39 (q,

$^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$ , 4H, H-12), 1.84 (s, 6H, H-17), 1.47 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$ , 4H, H-16), 1.37 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$ , 4H, H-13) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (100.6 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 188.5$  (s, C-18), 164.9 (s, C-14), 164.6 (s, C-11), 160.4 (s, C-3), 158.9 (s, C-8), 155.3 (s, C-1), 155.2 (s, C-1), 152.1 (s, C-10), 152.1 (s, C-10), 139.1 (s, C-6), 137.7 (s, C-5), 126.3 (d, C-9), 125.1 (d, C-2), 123.6 (d, C-7), 123.5 (d, C-4), 100.8 (d, C-19), 63.5 (s, C-12, C-15), 63.3 (s, C-12, C-15), 27.9 (d, C-19), 14.5 (d, C-16), 14.4 (s, C-13) ppm.

**$^{15}\text{N-HMBC}$**  (600.1 MHz, 60.8 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 270.7$  (N-b), 268.9 (N-a) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (242.9 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -144.7$  (hept,  $^1J_{\text{PF}} = 707 \text{ Hz}$ ,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3092$  (w,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 2984 (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1716 (s,  $\nu(\text{C}_{\text{ester}}=\text{O})$ ), 1628 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1608 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{N})$ ), 1552 (m,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{acac}}\text{-O})$ ), 1515 (m,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{acac}}\text{-O})$ ), 1315 (vs,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{ester}}\text{-O})$ ), 1296 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{acac}}\text{-C})$ ), 1231 (s,  $\delta_{\text{s}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1109 (s,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{ester}}\text{-O})$ ), 1011 (s,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{ester}}\text{-O})$ ), 834 (vs,  $\delta(\text{C}_{\text{arom}}\text{-H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV/Vis** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda = 238$  (m), 313 (s), 408 (br, w), 420 (br, w) nm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{37}\text{H}_{39}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{F}_6\text{PRu}$  (945.77  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 46.99 % H 4.16 % N 5.92 %

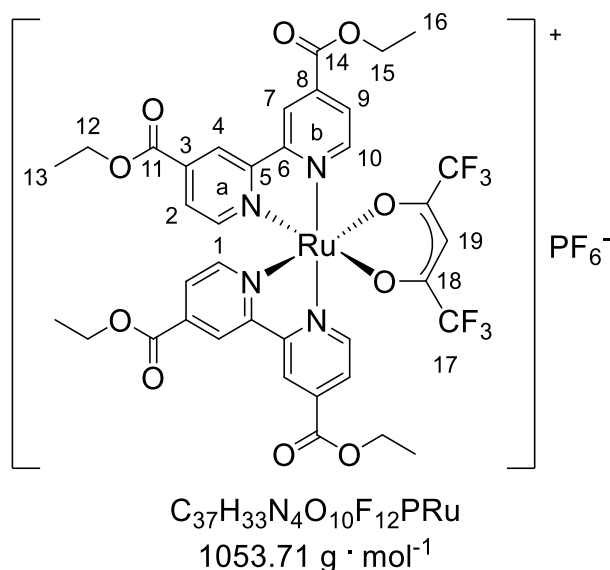
Exp.: C 47.07 % H 3.88 % N 6.10 %

**ESI-MS** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $[\text{C}_{37}\text{H}_{39}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Ru}]^+$

Ber.: 801.17 m/z

Exp.: 801.23 m/z

### 5.9.2 Synthese von (1,1,1,5,5,5-Hexafluoroacetylacetonat)bis(4,4'-diethoxycarbonyl-2,2'-bipyridin)ruthenium(II)hexafluorophosphat K2.3



**K2** (150 mg, 194  $\mu\text{mol}$ ) wurde in einem Wasser/Ethanol-Gemisch (3:2, 10 mL) aufgenommen und für 15 min auf 75 °C erhitzt. Danach wurden Kalium-*tert*-butoxid (23 mg, 194  $\mu\text{mol}$ ) und **H(F<sub>6</sub>acac)** (80.7 mg, 388  $\mu\text{mol}$ ) zugegeben und für 1 h auf 75 °C erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde der ausgefallene Feststoff per Filtration abgetrennt und verworfen. Das Filtrat wurde mit Ammoniumhexafluorophosphat (63.2 mg, 388  $\mu\text{mol}$ ) versetzt und für 4 h auf -18 °C gekühlt. Danach wurde der entstandene Feststoff durch Filtration abgetrennt und mit Wasser (50 mL) sowie Diethylether (100 mL) gewaschen. Abschließend wurde das Produkt im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 191 mg (202  $\mu\text{mol}$ , 80 %)

**Aussehen/Konsistenz:** dunkelroter Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 9.12 (d,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.7 Hz, 2H, H-7), 8.96 (d,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.7 Hz, 2H, H-4), 8.75 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.7 Hz, 2H, H-10), 8.24 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.8 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.6 Hz, 2H, H-9), 7.98 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.9 Hz, 2H, H-1), 7.63 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.0 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.7 Hz, 2H, H-2), 6.29 (s, 1H, H-19), 4.54 (q,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.1 Hz, 4H, H-15), 4.41 (q,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.1 Hz, 4H, H-12), 1.48 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.1 Hz, 6H, H-16), 1.38 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.1 Hz, 6H, H-13) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR  $\{^1\text{H}\}$**  (100.6 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 173.7 (q,  $^2J_{\text{CF}}$  = 35 Hz, C-18), 164.5 (s, C-14), 164.2 (s, C-11), 160.0 (s, C-6), 158.7 (s, C-5), 156.3 (d, C-1), 151.8 (d, C-10), 140.81 (s, C-8), 139.3 (s, C-3), 127.5 (d, C-9), 125.5 (d, C-2), 124.2 (d, C-10), 123.9 (d, C-1), 117.7 (q,  $^1J_{\text{CF}}$  = 283 Hz, C-17), 93.2 (d, C-19), 63.7 (s, C-15), 63.5 (s, C-12), 14.4 (s, C-16), 14.3 (d, C-13) ppm.

**$^{15}\text{N}$ -HMBC** (600.1 MHz, 60.8 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 262.4 (N-b), 257.8 (N-a) ppm.

**$^{31}\text{P}$ -NMR  $\{^1\text{H}\}$**  (162.0 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = -144.7 (hept,  $^1J_{\text{PF}}$  = 706 Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3108 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 2967 (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1721 (s,  $\nu(\text{C}_{\text{Ester}}=\text{O})$ ), 1581 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1557 (br, m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{N})$ ), 1544 (br, m,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{acac}}\text{-O})$ ), 1522 (m,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{acac}}\text{-O})$ ), 1468 (m,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{acac}}\text{-C})$ ), 1451 (m,  $\delta(\text{C}_{\text{arom}}\text{-H})$ ), 1460 (w,  $\delta(\text{C}_{\text{arom}}\text{-H})$ ), 1433 (w,  $\delta(\text{C}_{\text{arom}}\text{-H})$ ), 1410 (m,  $\delta(\text{C}_{\text{acac}}\text{-H})$ ), 1369 (m,  $\nu(\text{F}_3\text{C}_{\text{acac}}\text{-C})$ ), 1317 (vs,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{ester}}\text{-O})$ ), 1256 (vs,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{ester}}\text{-O})$ ), 1201 (s,  $\nu_{\text{as}}(\text{C-F})$ ), 1142 (s,  $\nu_{\text{s}}(\text{C-F})$ ), 1095 (s,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{ester}}\text{-O})$ ), 1012 (s,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{ester}}\text{-O})$ ), 830 (vs,  $\delta(\text{C}_{\text{arom}}\text{-H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV/Vis** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda$  = 238 (s), 311 (s), 389 (br, w), 409 (br, w) nm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{F}_{12}\text{PRu}$  (1053:71  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 42.18 % H 3.16 % N 5.32 %

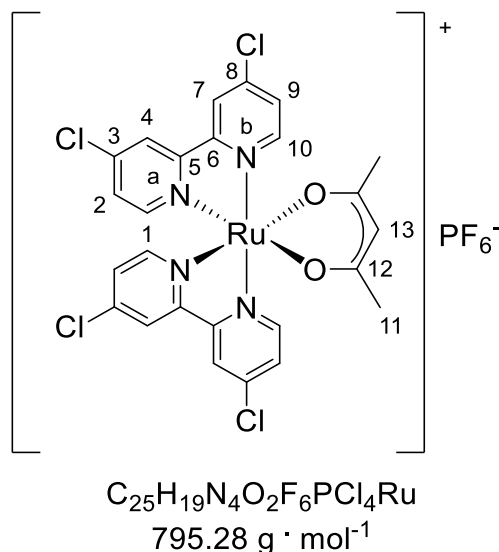
Exp.: C 42.01 % H 3.38 % N 5.40 %

**ESI-MS** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $[\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{F}_6\text{Ru}]^+$

Ber.: 909.11 m/z

Exp.: 909.18 m/z

### 5.9.3 Synthese von (Acetylacetonat)bis(4,4'-dichloro-2,2'-bipyridin)-ruthenium(II)hexafluorophosphat K3.2



**K3** (200 mg, 321  $\mu\text{mol}$ ) und Silber(I)hexafluorophosphat (162 mg, 642  $\mu\text{mol}$ ) wurden in Aceton (3 mL) für 10 min bei 25 °C gerührt. Nach Entfernen des ausgefallenen Feststoffs per Filtration wurde das Lösungsmittel des Filtrats destillativ im Vakuum entfernt. Zum zurückgebliebenen Feststoff wurde eine Lösung aus Kalium-*tert*-butoxid (37.9 mg, 321  $\mu\text{mol}$ ) und **Hacac** (32.1 mg, 321  $\mu\text{mol}$ ) in Wasser/Ethanol (1:1, 10 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h auf 75 °C erhitzt. Anschließend wurde das Gemisch für 18 h auf -18 °C abgekühlt und der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt. Nachdem das Produkt mit Wasser (60 mL) und Diethylether (200 mL) gewaschen wurde, konnte das Produkt mit einer Gasphasenetherdiffusion aus Acetonitril erhalten werden.

**Ausbeute:** 195 mg (245  $\mu\text{mol}$ , 76 %)

**Aussehen/Konsistenz:** dunkelvioletter Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 8.56 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.1 Hz, 2H, H-10), 8.54 (d,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.1 Hz, 2H, H-7), 8.43 (d,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.3 Hz, 2H, H-4), 7.71 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.5 Hz, 2H, H-1), 7.70 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.1 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.1 Hz, 2H, H-9), 7.20 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.2 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.2 Hz, 2H, H-2), 5.41 (s, 1H, H-13), 1.80 (s, 6H, H-11) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR  $\{^1\text{H}\}$**  (100.6 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 188.0 (s, C-12), 160.4 (s, C-5), 159.1 (s, C-6), 155.3 (s, C-1), 152.2 (s, C-10), 145.0 (s, C-3), 143.5 (s, C-8), 127.8 (s, C-9), 126.8 (s, C-2), 125.1 (s, C-4), 125.0 (s, C-7), 100.6 (s, C-13), 27.9 (s, C-11) ppm.

**$^{15}\text{N}$ -HMBC** (600.1 MHz, 60.8 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 255.6 (N-b), 253.7 (N-a) ppm.

**$^{19}\text{F}$ -NMR  $\{^1\text{H}\}$**  (376.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = -72.9 (d,  $^1J_{\text{FP}}$  = 707 Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**$^{31}\text{P}$ -NMR  $\{^1\text{H}\}$**  (162.0 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = -144.6 (hept,  $^1J_{\text{PF}}$  = 707 Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3100 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 3075 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 1592 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1559 (br, m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{N})$ ), 1544 (br, m,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{acac}}\text{-O})$ ), 1515 (m,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{acac}}\text{-O})$ ), 1458 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{acac}}\text{-C})$ ), 1399 (m,  $\delta(\text{C}_{\text{acac}}\text{-H})$ ), 814 (vs,  $\delta(\text{C}_{\text{arom}}\text{-H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV/Vis** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda$  = 236 (s), 293 (s), 381 (w), 443 (w) nm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_2\text{F}_6\text{PCl}_4\text{Ru}$  (795.28  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 37.76 % H 2.41 % N 7.04 %

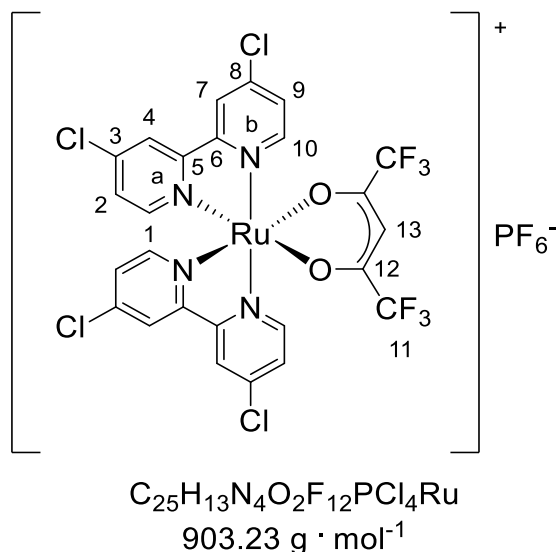
Exp.: C 37.58 % H 2.22 % N 7.08 %

**ESI-MS** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $[\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}_4\text{Ru}]^+$

Ber.: 650.93 m/z

Exp.: 650.97 m/z

### 5.9.4 Synthese von (1,1,1,5,5,5-Hexafluoroacetylacetonat)bis(4,4'-dichloro-2,2'-bipyridin)ruthenium(II)hexafluorophosphat K3.3



**K3** (200 mg, 321  $\mu\text{mol}$ ) und Silber(I)hexafluorophosphat (162 mg, 642  $\mu\text{mol}$ ) wurden in Aceton (4 mL) für 24 h bei 25 °C gerührt. Nach Entfernen des ausgefallenen Feststoffs per Filtration wurde das Lösungsmittel des Filtrats destillativ im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser (2 mL) und Ethanol (1 mL) aufgenommen. Dazu wurden Kalium-*tert*-butoxid (37.9 mg, 321  $\mu\text{mol}$ ) und **H(F<sub>6</sub>acac)** (66.8 mg, 321  $\mu\text{mol}$ ) gegeben und für 6 h auf 75 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde Wasser (16 mL) zugegeben. Der ausgefallenen Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt und danach wurde der Filterkuchen mit Wasser (50 mL) und Diethylether (200 mL) gewaschen. Schließlich wurde das Produkt für 8 h bei 100 °C getrocknet.

**Ausbeute:** 200 mg (221  $\mu\text{mol}$ , 69 %)

**Aussehen/Konsistenz:** roter Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 8.64 (d,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.1 Hz, 2H, H-7), 8.49 (d,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.3 Hz, 2H, H-4), 8.47 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.1 Hz, 2H, H-10), 7.82 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.1 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.2 Hz, 2H, H-9), 7.76 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.2 Hz, 2H, H-1), 7.30 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.2 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.2 Hz, 2H, H-2), 6.25 (s, 1H, H-13) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR {<sup>1</sup>H}** (100.6 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 172.9 (q,  $^2J_{\text{CF}}$  = 34.4 Hz, C-12), 159.8 (d, C-5), 158.6 (s, C-6), 156.1 (d, C-1), 151.9 (s, C-10), 147.0 (s, C-8), 145.6 (d, C-3),

128.9 (d, C-9), 127.2 (d, C-2), 125.8 (s, C-7), 125.5 (s, C-4), 117.8 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 283$  Hz, C-11), 93.2 (d, C-13) ppm.

$^{15}\text{N}$ -HMBC (600.1 MHz, 60.8 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 246.8$  (N-b), 242.1 (N-a) ppm.

$^{31}\text{P}$ -NMR  $\{^1\text{H}\}$  (162.0 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -144.6$  (hept,  $^1J_{\text{PF}} = 707$  Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3117$  (w,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 1597 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1576 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{N})$ ), 1545 (m,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{acac}}\text{-O})$ ), 1514 (m,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{acac}}\text{-O})$ ), 1479 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{acac}}\text{-C})$ ), 1460 (m,  $\delta(\text{C}_{\text{arom}}\text{-H})$ ), 1405 (m,  $\delta(\text{C}_{\text{arom}}\text{-H})$ ), 1362 (w,  $\delta(\text{C}_{\text{acac}}\text{-H})$ ), 1341 (m,  $\nu(\text{F}_3\text{C}_{\text{acac}}\text{-C})$ ), 1203 (s,  $\nu_{\text{as}}(\text{C-F})$ ), 1147 (s,  $\nu_{\text{s}}(\text{C-F})$ ), 821 (vs,  $\delta(\text{C}_{\text{arom}}\text{-H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV/Vis** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda = 233$  (vs), 283 (vs), 354 (w), 473 (br, m), 518 (br, w) nm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{25}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_2\text{F}_{12}\text{PCl}_4\text{Ru}$  ( $903.24 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 33.24 % H 1.45 % N 6.20 %

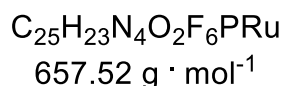
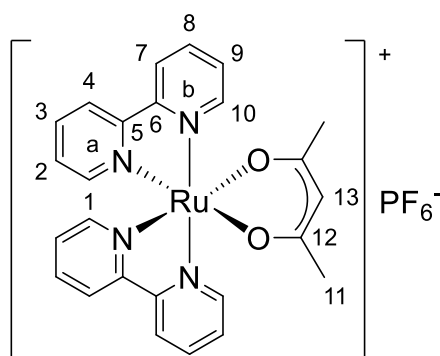
Exp.: C 33.48 % H 1.27 % N 6.28 %

**ESI-MS** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $[\text{C}_{25}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_2\text{F}_6\text{Cl}_4\text{Ru}]^+$

Ber.: 758.87 m/z

Exp.: 758.91 m/z

### 5.9.5 Synthese von (Acetylacetonat)bis(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)-hexafluorophosphat K4.9



**K4** (132 mg, 273  $\mu\text{mol}$ ) und Silber(I)hexafluorophosphat (138 mg, 546  $\mu\text{mol}$ ) wurden in Aceton (5 mL) für 1 h auf 50 °C erhitzt. Nach Entfernen des ausgefallenen Feststoffs per Filtration wurde das Lösungsmittel des Filtrats destillativ im Vakuum entfernt. Der

Rückstand wurde in Wasser (2 mL) und Ethanol (1 mL) aufgenommen. Dazu wurden Kalium-*tert*-butoxid (32.2 mg, 273  $\mu\text{mol}$ ) und **Hacac** (27.3 mg, 273  $\mu\text{mol}$ ) gegeben und für 2 h auf 75 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend für 18 h auf -18 °C gekühlt. Dadurch entstand ein Feststoff, der per Filtration abgetrennt und mit Wasser (50 mL) und Diethylether (250 mL) gewaschen wurde. Das Produkt konnte durch eine Gasphasenetherdiffusion aus Acetonitril gewonnen werden.

**Ausbeute:** 154 mg (234  $\mu\text{mol}$ , 86 %)

**Aussehen/Konsistenz:** dunkelvioletter, kristalliner Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 8.71 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.6 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.5 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 0.8 Hz, 2H, H-10), 8.35 (dt,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.3 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.1 Hz, 2H, H-7), 8.22 (dt,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.2 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.1 Hz, 2H, H-4), 8.05 (td,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.9 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.6 Hz, 2H, H-8), 7.73 (td,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.8 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.5 Hz, 2H, H-3), 7.70 - 7.68 (m, 2H, H-1), 7.60 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.2 Hz,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.6 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.3 Hz, 2H, H-9), 7.08 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.3 Hz,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.7 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.4 Hz, 2H, H-2), 5.37 (s, 1H, H-13), 1.83 (s, 6H, H-11) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (100.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 187.1 (s, C-12), 159.7 (s, C-5), 158.3 (s, C-6), 153.5 (s, C-1), 150.7 (s, C-10), 136.7 (s, C-8), 135.1 (s, C-3), 126.6 (s, C-9), 125.8 (s, C-2), 123.3 (s, C-4), 123.3 (s, C-7), 100.3 (s, C-13), 28.2 (s, C-11) ppm.

**$^{15}\text{N-HMBC}$**  (600.1 MHz, 60.8 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 261.8 (N-b), 258.8 (N-a) ppm.

**$^{19}\text{F-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (376.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = -73.3 (d,  $^1J_{\text{FP}}$  = 711 Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (162.0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = -144.6 (hept,  $^1J_{\text{PF}}$  = 711 Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3111 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{acac}}\text{-H})$ ), 3079 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 1602 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1562 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{N})$ ), 1518 (s,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{acac}}\text{-O})$ ), 1482 (w,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{acac}}\text{-O})$ ), 1460 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{acac}}\text{-C})$ ), 1443 (s,  $\delta_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1420 (s,  $\delta_{\text{s}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1400 (s,  $\delta(\text{C}_{\text{acac}}\text{-H})$ ), 823 (vs,  $\delta(\text{C}_{\text{arom}}\text{-H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV/Vis** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda$  = 244 (s), 294 (s), 375 (w), 463 (w) nm.

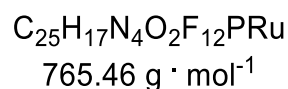
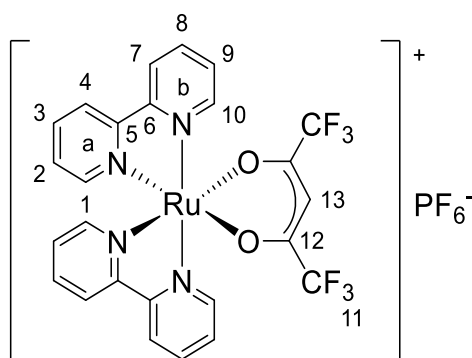
**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_2\text{F}_6\text{PRu}$  (657.52  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 45.67 % H 3.53 % N 8.52 %

Exp.: C 45.79 % H 3.58 % N 8.59 %

|                                     |                                                                                 |                                                                                        |
|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>ESI-MS</b> (CH <sub>3</sub> CN): | [C <sub>25</sub> H <sub>23</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Ru] <sup>+</sup> | sowie [C <sub>25</sub> H <sub>23</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Ru] <sup>2+</sup> |
| Ber.:                               | 513.09 m/z                                                                      | 256.54 m/z                                                                             |
| Exp.:                               | 513.06 m/z                                                                      | 256.48 m/z                                                                             |

### 5.9.6 Synthese von (1,1,1,5,5,5-Hexafluoroacetylacetonat)bis(2,2'-bipyridin)-ruthenium(II)hexafluorophosphat K4.10



**K4** (52.3 mg, 108 µmol) wurde in Wasser (6 mL) für 10 Minuten auf 75 °C erhitzt. Anschließend wurden **H(F<sub>6</sub>acac)** (225 mg, 1.08 mmol), Kalium-*tert*-butoxid (12.8 mg, 108 µmol) und Ethanol (4 mL) zugegeben und für 50 min auf 75 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der ausgefallene Feststoff per Filtration abgetrennt und verworfen. Zum Filtrat wurde Ammoniumhexafluorophosphat (176 mg, 1.08 mmol) zugegeben und das Gemisch wurde für 4 h auf -18 °C gekühlt. Dadurch entstand ein Feststoff, der mittels Filtration abgetrennt, mit Wasser (50 mL) und Diethylether (100 mL) gewaschen wurde. Das Produkt wurde aus Acetonitril und Diethylether kristallisiert.

**Ausbeute:** 70.7 mg (92.3 µmol, 86 %)

**Aussehen/Konsistenz:** orangeroter, kristalliner Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 8.64 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, <sup>5</sup>J<sub>HH</sub> = 0.8 Hz, 2H, H-10), 8.57 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Hz, 2H, H-7), 8.42 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Hz, 2H, H-4), 8.26 (td, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 2H, H-8),

7.90 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 2H, H-3), 7.84 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 5.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz,  $^5J_{\text{HH}} = 0.7$  Hz, 2H, H-1), 7.79 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 5.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz, 2H, H-9), 7.22 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 5.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz, 2H, H-2), 6.26 (s, 1H, H-13) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (100.6 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 172.2$  (q,  $^2J_{\text{CF}} = 34$  Hz, C-12), 159.6 (s, C-6), 158.4 (s, C-5), 155.1 (d, C-1), 150.8 (s, C-10), 139.2 (d, C-8), 137.6 (d, C-3), 128.2 (d, C-9), 126.7 (d, C-2), 124.6 (s, C-7), 124.4 (d, C-4), 118.0 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 283$  Hz, C-11), 93.2 (d, C-13) ppm.

**$^{15}\text{N-HMBC}$**  (600.1 MHz, 60.8 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 252.5$  (N-b), 247.4 (N-a) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (162.0 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = -144.3$  (hept,  $^1J_{\text{PF}} = 708$  Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3119$  (w,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 3027 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 1604 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1581 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{N})$ ), 1569 (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{acac}}\text{-O})$ ), 1523 (w,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{acac}}\text{-O})$ ), 1486 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{acac}}\text{-C})$ ), 1464 (m,  $\delta(\text{C}_{\text{arom}}\text{-H})$ ), 1447 (m,  $\delta(\text{C}_{\text{arom}}\text{-H})$ ), 1426 (w,  $\delta(\text{C}_{\text{acac}}\text{-H})$ ), 1336 (m,  $\nu(\text{F}_3\text{C}_{\text{acac}}\text{-C})$ ), 1265 (s,  $\delta(\text{C}_{\text{arom}}\text{-H})$ ), 1210 (s,  $\delta_{\text{as}}(\text{C-F})$ ), 1127 (s,  $\delta_{\text{s}}(\text{C-F})$ ), 827 (vs,  $\delta(\text{C}_{\text{arom}}\text{-H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV/Vis** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda = 243$  (s,), 280 (s,), 343 (w,), 463 (w,) nm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_2\text{F}_{12}\text{PRu}$  (765.46  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 39.23 % H 2.24 % N 7.32 %

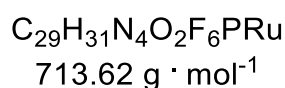
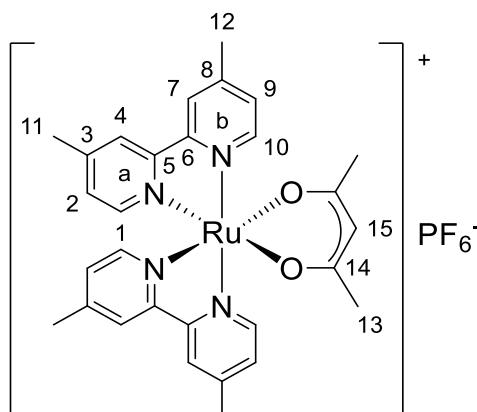
Exp.: C 39.25 % H 2.40 % N 7.35 %

**ESI-MS** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $[\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_2\text{F}_6\text{Ru}]^+$

Ber.: 621.03 m/z

Exp.: 621.04 m/z

### 5.9.7 Synthese von (Acetylacetonat)bis(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridin)-ruthenium(II)hexafluorophosphat K5.2



**K5** (200 mg, 370  $\mu\text{mol}$ ) wurde in Wasser (6 mL) für 10 min auf 75 °C erhitzt. Danach wurden **Hacac** (74.1 mg, 740  $\mu\text{mol}$ ), Kalium-*tert*-butoxid (43.7 mg, 370  $\mu\text{mol}$ ) sowie Ethanol (4 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde für 50 min auf 75 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der ausgefallene Feststoff per Filtration abgetrennt und verworfen. Zum Filtrat wurde Ammoniumhexafluorophosphat (121 mg, 740  $\mu\text{mol}$ ) gegeben und für 12 h bei -18 °C gelagert. Das Produkt wurde durch Filtration abgetrennt, mit Wasser (50 mL) und Diethylether (200 mL) gewaschen und abschließend im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 189 mg (265  $\mu\text{mol}$ , 72 %)

**Aussehen/Konsistenz:** violetter Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 8.52 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.7 Hz, 2H, H-10), 8.29 (s, 2H, H-7), 8.16 (s, 2H, H-4), 7.54 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.8 Hz, 2H, H-1), 7.45 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.9 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.0 Hz, 2H, H-9), 6.93 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.1 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.1 Hz, 2H, H-2), 5.36 (s, 1H, H-15), 2.63 (s, 6H, H-12), 2.43 (s, 6H, H-11), 1.76 (s, 6H, H-13) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (150.9 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 187.1 (s, C-14), 159.9 (s, C-5), 158.5 (s, C-6), 153.3 (s, C-1), 150.6 (s, C-10), 149.3 (s, C-8), 147.8 (s, C-3), 128.0 (s, C-9), 127.2 (s, C-2), 124.7 (s, C-4), 124.6 (s, C-7), 100.4 (s, C-15), 28.0 (s, C-13), 21.3 (s, C-11, C-12), 21.0 (s, C-11, C-12) ppm.

**$^{15}\text{N}$ -HMBC** (600.1 MHz, 60.8 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 253.1 (N-b), 250.2 (N-a) ppm.

**$^{19}\text{F}$ -NMR  $\{^1\text{H}\}$**  (376.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -73.2 (d,  $^1J_{\text{FP}}$  = 713 Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**$^{31}\text{P}$ -NMR  $\{^1\text{H}\}$**  (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -144.3 (hept,  $^1J_{\text{PF}}$  = 712 Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3068 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 2957 (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 2922 (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1616 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1559 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{N})$ ), 1516 (m,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{acac}}\text{-O})$ ), 1476 (m,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{acac}}\text{-O})$ ), 1444 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{acac}}\text{-C})$ ), 1403 (s,  $\delta(\text{C}_{\text{acac}}\text{-H})$ ), 815 (vs,  $\delta(\text{C}_{\text{arom}}\text{-H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV/Vis** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda$  = 248 (s), 287 (s), 374 (m), 461 (w), 513 (br, w) nm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{O}_2\text{F}_6\text{PRu}$  (713.62  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 48.41 % H 4.42 % N 7.84 %

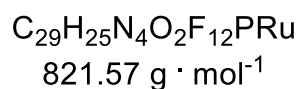
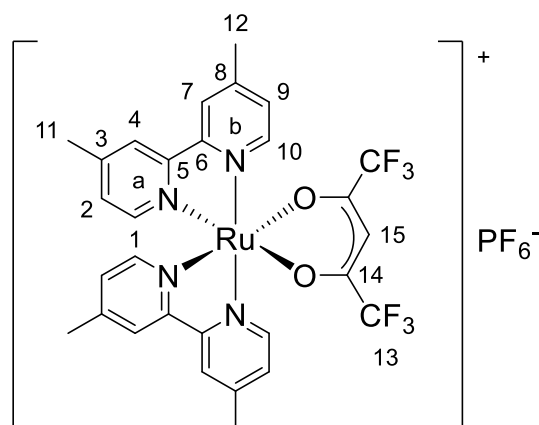
Exp.: C 48.81 % H 4.38 % N 7.85 %

**ESI-MS** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $[\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ru}]^+$

Ber.: 569.18 m/z

Exp.: 569.15 m/z

### 5.9.8 Synthese von (1,1,1,5,5,5-Hexafluoroacetylacetonat)bis(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridin)ruthenium(II)hexafluorophosphat K5.3



**K5** (100 mg, 185  $\mu\text{mol}$ ) und Silber(I)hexafluorophosphat (93.5 mg, 370  $\mu\text{mol}$ ) wurden in Aceton (2.5 mL) für 1 h auf 50 °C erhitzt. Nach Entfernen des ausgefallenen

Feststoffs per Filtration wurde das Lösungsmittel des Filtrats destillativ im Vakuum entfernt. Zum Rückstand wurde eine Lösung aus **H(F<sub>6</sub>acac)** (38.5 mg, 185 µmol) und Kalium-*tert*-butoxid (21.9 mg, 185 µmol) in einem Wasser/Ethanol-Gemisch (4:1, 2.5 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 4 h auf 75 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde Wasser (15 mL) zugegeben. Dabei entstand ein Feststoff, der durch Filtration abgetrennt, mit Wasser (100 mL) und Diethylether (200 mL) gewaschen und bei 100 °C für 18 h getrocknet wurde. Nebenprodukte konnten mit Hilfe einer Filtration über Kieselgel abgetrennt werden, dazu wurde der Feststoff in Acetonitril (10 mL) gelöst. Der Filterkuchen wurde mit Acetonitril (25 mL) extrahiert und danach verworfen. Infolge einer Eindiffusion von Pentan in eine Lösung vom Rohprodukt in Chloroform konnte das Produkt in Form eines roten, kristallinen Feststoffes gewonnen werden.

**Ausbeute:** 59.3 mg (72.2 µmol, 39 %)

**Aussehen/Konsistenz:** roter, kristalliner Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR** (600.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 8.46 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.7 Hz, 2H, H-10), 8.42 (s, 2H, H-7), 8.27 (s, 2H, H-4), 7.63 - 7.60 (m, 4H, H-1, H-9), 7.06 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, <sup>5</sup>J<sub>HH</sub> = 0.9 Hz, 2H, H-2), 6.23 (s, 1H, H-15), 2.71 (s, 6H, H-12), 2.51 (s, 6H, H-11) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR {<sup>1</sup>H}** (150.9 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 171.5 (q, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 34 Hz, C-14), 159.3 (s, C-5), 158.0 (s, C-6), 154.0 (s, C-10), 151.6 (s, C-8), 150.1 (s, C-1), 150.0 (s, C-3), 128.9 (s, C-9), 127.7 (s, C-2), 125.3 (s, C-7), 125.1 (s, C-4), 118.2 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 283 Hz, C-13), 93.3 (s, C-15), 21.5 (s, C-12), 21.1 (s, C-11) ppm.

**<sup>15</sup>N-HMBC** (600.1 MHz, 60.8 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 244.1 (N-b), 238.7 (N-a) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR {<sup>1</sup>H}** (242.9 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = -144.6 (hept, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 707 Hz, PF<sub>6</sub>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3083 (w,  $\nu$ (C<sub>sp</sub><sup>2</sup>-H)), 2929 (w,  $\nu$ <sub>as</sub>(C<sub>sp</sub><sup>3</sup>-H)), 1619 (m,  $\nu$ (C<sub>arom</sub>=C)), 1571 (m,  $\nu$ (C<sub>arom</sub>=N)), 1543 (w,  $\nu$ <sub>as</sub>(C<sub>acac</sub>-O)), 1512 (w,  $\nu$ <sub>s</sub>(C<sub>acac</sub>-O)), 1475 (m,  $\nu$ (C<sub>acac</sub>-C)), 1447 (w,  $\delta$ (C<sub>arom</sub>-H)), 1386 (w,  $\delta$ (C<sub>acac</sub>-H)), 1334 (m,  $\nu$ (F<sub>3</sub>C<sub>acac</sub>-C)), 1260 (s,  $\delta$ (C<sub>arom</sub>-H)), 1214 (s,  $\nu$ <sub>as</sub>(C-F)), 1152 (s,  $\nu$ <sub>s</sub>(C-F)), 832 (vs,  $\delta$ (C<sub>arom</sub>-H)), 815 (vs,  $\delta$ (C<sub>arom</sub>-H)) cm<sup>-1</sup>.

**UV/Vis** (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda$  = 242 (m), 286 (s), 347 (br, w), 460 (br, w) nm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{O}_2\text{F}_{12}\text{PRu}$  ( $821.57 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 42.40 % H 3.07 % N 6.82 %

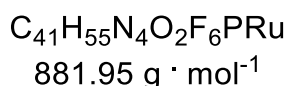
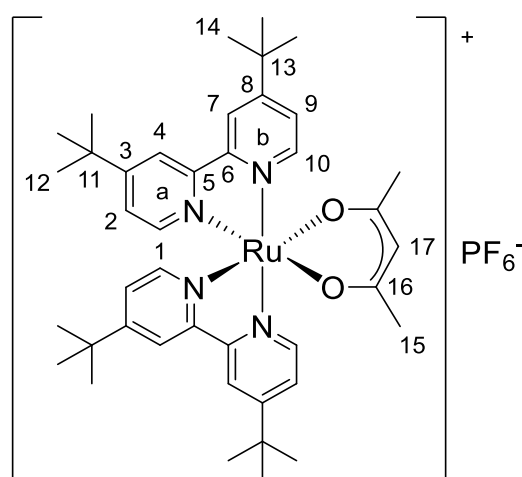
Exp.: C 42.17 % H 3.08 % N 6.81 %

**ESI-MS** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $[\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{O}_2\text{F}_6\text{Ru}]^+$

Ber.: 677.09 m/z

Exp.: 677.12 m/z

### 5.9.9 Synthese von (Acetylacetonat)bis(4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin)-ruthenium(II)hexafluorophosphat K5.2



**K6** (150 mg, 212  $\mu\text{mol}$ ) und Silber(I)hexafluorophosphat (107 mg, 424  $\mu\text{mol}$ ) wurden in Aceton (2 mL) für 30 min auf 30 °C erhitzt. Nach Entfernen des ausgefallenen Feststoffs per Filtration wurde das Lösungsmittel des Filtrats destillativ im Vakuum entfernt. Der zurückgebliebene Feststoff wurde in einem Wasser/Ethanol-Gemisch (1:3, 8 mL) gelöst. Zur Lösung wurden Kalium-*tert*-butoxid (25.0 mg, 212  $\mu\text{mol}$ ) und **Hacac** (21.2 mg, 212  $\mu\text{mol}$ ) gegeben, wonach das Reaktionsgemisch für 1 h auf 75 °C erhitzt wurde. Nach der Zugabe von Wasser (10 mL) wurde das Gemisch für 18 h auf -18 °C gekühlt. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt, mit Wasser (60 mL), Diethylether (10 mL) und Pentan (200 mL) gewaschen und anschließend bei 100 °C im Vakuum getrocknet. Zuletzt konnte das Produkt aus einer

Gasphasendiffusion aus Chloroform und Pentan als dunkelroter kristalliner Feststoff erhalten werden.

**Ausbeute:** 166 mg (166  $\mu$ mol, 78 %)

**Aussehen/Konsistenz:** dunkelroter, kristalliner Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$**  (600.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 8.58 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.9 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 0.7 Hz, 2H, H-10), 8.45 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 2.0 Hz, 2H, H-7), 8.33 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 2.1 Hz, 2H, H-4), 7.65 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.9 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.0 Hz, 2H, H-9), 7.58 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.1 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 0.6 Hz, 2H, H-1), 7.13 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.1 Hz,  $^3J_{\text{HH}}$  = 2.1 Hz, 2H, H-2), 5.37 (s, 1H, H-17), 1.77 (s, 6H, H-15), 1.51 (s, 18H, H-14), 1.35 (s, 18H, H-12) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (150.9 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 187.2 (s, C-16), 161.8 (s, C-8), 160.3 (s, C-3), 160.2 (s, C-5), 158.6 (s, C-6), 153.5 (s, C-1), 150.6 (s, C-10), 124.4 (s, C-9), 123.5 (s, C-2), 121.3 (s, C-4, C-7), 100.4 (s, C-17), 36.2 (s, C-13), 35.9 (s, C-11), 30.7 (s, C-14), 30.5 (s, C-12), 28.0 (s, C-15) ppm.

**$^{15}\text{N-HMBC}$**  (600.1 MHz, 60.8 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 254.1 (N-b), 251.6 (N-a) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (242.2 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = -144.6 (hept,  $^1J_{\text{PF}}$  = 706 Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2958 (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 2909 (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 2873 (w,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1611 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1558 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{N})$ ), 1517 (m,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{acac}}\text{-O})$ ), 1475 (w,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{acac}}\text{-O})$ ), 1448 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{acac}}\text{-C})$ ), 1399 (m,  $\delta(\text{C}_{\text{acac}}\text{-H})$ ), 829 (vs,  $\delta(\text{C}_{\text{arom}}\text{-H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV/Vis** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda$  = 246 (s), 288 (s), 375 (m), 461 (br, w), 511 (br, w) nm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{41}\text{H}_{55}\text{N}_4\text{O}_2\text{F}_6\text{PRu}$  (881.95  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 55.84 % H 6.29 % N 6.35 %

$\text{C}_{41}\text{H}_{55}\text{N}_4\text{O}_2\text{F}_6\text{PRu} \cdot 1 \text{ Äq. } \text{CHCl}_3$  (1001.33  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 50.38 % H 5.64 % N 5.60 %

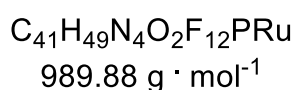
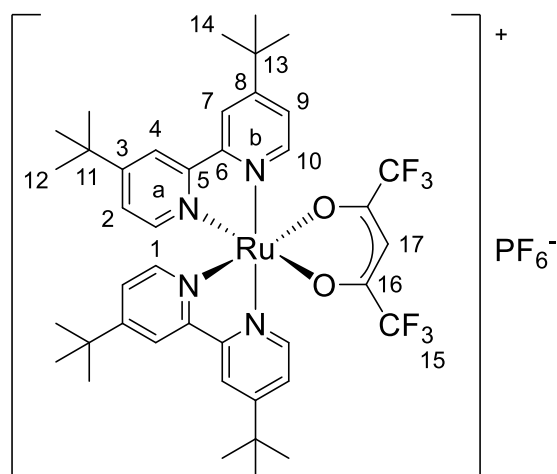
Exp.: C 50.17 % H 5.63 % N 5.55 %

**ESI-MS** (CH<sub>3</sub>CN): [C<sub>41</sub>H<sub>55</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>F<sub>6</sub>PRu]<sup>+</sup>

Ber.: 737.34 m/z

Exp.: 737.39 m/z

#### 5.9.10 Synthese von (1,1,1,5,5,5-Hexafluoroacetylacetonat)bis(4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin)ruthenium(II)hexafluorophosphat K5.3



**K6** (150 mg, 212 μmol) und Silber(I)hexafluorophosphat (107 mg, 424 μmol) wurden in Aceton (2 mL) für 30 min auf 30 °C erhitzt. Nach Entfernen des ausgefallenen Feststoffs per Filtration wurde das Lösungsmittel des Filtrats destillativ im Vakuum entfernt. Zum Rückstand wurde in einem Wasser/Ethanol-Gemisch (1:3, 8 mL) aufgenommen und Kalium-*tert*-butoxid (25.0 mg, 212 μmol) sowie **H(F<sub>6</sub>acac)** (46.4 mg, 212 μmol) gegeben. Danach wurde das Gemisch für 1 h auf 75 °C erhitzt. Anschließend wurde Wasser (10 mL) zugegeben und für 18 h auf -18 °C gekühlt. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt, mit Wasser (60 mL), Diethylether (10 mL) und Pentan (200 mL) gewaschen. Zum Schluss wurde der Feststoff bei 100 °C im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 178 mg (180 μmol, 85 %)

**Aussehen/Konsistenz:** orangeroter Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$**  (600.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 8.55 (dd,  $^4J_{\text{HH}} = 2.1$  Hz,  $^5J_{\text{HH}} = 0.7$  Hz, 2H, H-7), 8.50 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 5.9$  Hz,  $^5J_{\text{HH}} = 0.6$  Hz, 2H, H-10), 8.40 (dd,  $^4J_{\text{HH}} = 2.2$  Hz,  $^5J_{\text{HH}} = 0.7$  Hz, 2H, H-4), 7.78 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 5.9$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz, 2H, H-9), 7.64 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz,  $^5J_{\text{HH}} = 0.6$  Hz, 2H, H-1), 7.22 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.1$  Hz, 2H, H-2), 6.21 (s, 1H, H-17), 1.53 (s, 18H, H-14), 1.37 (s, 18H, H-12) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (150.9 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 171.5 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 33$  Hz, C-16), 164.0 (s, C-8), 162.3 (s, C-3), 159.6 (s, C-5), 158.2 (s, C-6), 154.3 (s, C-1), 150.2 (s, C-10), 125.3 (s, C-9), 124.0 (s, C-2), 122.0 (s, C-7), 121.0 (s, C-4), 118.2 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 283$  Hz, C-15), 93.3 (s, C-17), 36.5 (s, C-13), 36.1 (s, C-11), 30.7 (s, C-12, C-14), 30.5 (s, C-12, C-14) ppm.

**$^{15}\text{N-HMBC}$**  (600.1 MHz, 60.8 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 246.3 (N-b), 241.0 (N-a) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -144.6 (hept,  $^1J_{\text{PF}} = 707$  Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2967 (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 2912 (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 2878 (w,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1614 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1566 (w,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{N})$ ), 1538 (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{acac}}\text{-O})$ ), 1505 (w,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{acac}}\text{-O})$ ), 1478 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{acac}}\text{-C})$ ), 1414 (m,  $\delta(\text{C}_{\text{arom}}\text{-H})$ ), 1366 (w,  $\delta(\text{C}_{\text{acac}}\text{-H})$ ), 1332 (m,  $\nu(\text{F}_3\text{C}_{\text{acac}}\text{-C})$ ), 1259 (s,  $\delta(\text{C}_{\text{arom}}\text{-H})$ ), 1188 (m,  $\nu_{\text{as}}(\text{C-F})$ ), 1138 (s,  $\nu_{\text{s}}(\text{C-F})$ ), 829 (vs,  $\delta(\text{C}_{\text{arom}}\text{-H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV/Vis** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda$  = 233 (vs), 282 (vs), 345 (w), 466 (br, m), 491 (br, m) nm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{41}\text{H}_{49}\text{N}_4\text{O}_2\text{F}_{12}\text{PRu}$  (989.89  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 49.75 % H 4.99 % N 5.66 %

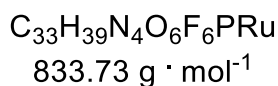
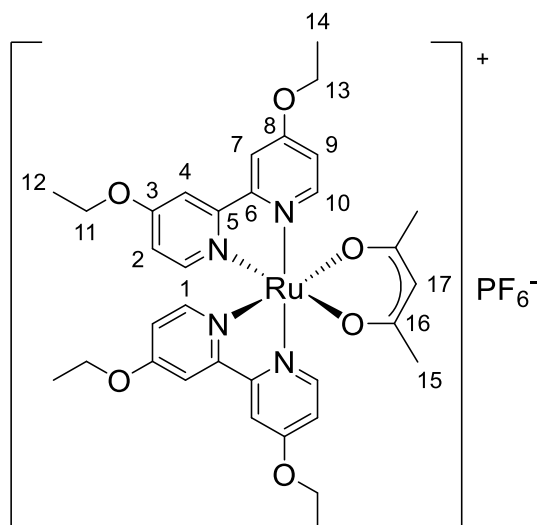
Exp.: C 49.66 % H 4.98 % N 5.69 %

**ESI-MS** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $[\text{C}_{41}\text{H}_{49}\text{N}_4\text{O}_2\text{F}_6\text{Ru}]^+$

Ber.: 845.28 m/z

Exp.: 845.34 m/z

### 5.9.11 Synthese von (Acetylacetonat)bis(4,4'-diethoxy-2,2'-bipyridin)-ruthenium(II)hexafluorophosphat K5.2



**K7** (150 mg, 227  $\mu\text{mol}$ ) und Silber(I)hexafluorophosphat (115 mg, 454  $\mu\text{mol}$ ) wurden in Aceton (5 mL) für 1 h auf 50 °C erhitzt. Nach Entfernen des ausgefallenen Feststoffs per Filtration wurde das Lösungsmittel des Filtrats destillativ im Vakuum entfernt. Zum zurückgebliebene Feststoff wurde eine Lösung aus Kalium-*tert*-butoxid (26.8 mg, 227  $\mu\text{mol}$ ) und **Hacac** (22.7 mg, 227  $\mu\text{mol}$ ) in einem Wasser/Ethanol-Gemisch (1:1, 6 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h auf 75 °C erhitzt. Anschließend wurde das Gemisch für 18 h auf -18 °C gekühlt. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt und mit Wasser (100 mL) und Diethylether (200 mL) gewaschen. Mit Hilfe einer Gasphasenetherdiffusion konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, violette Kristalle aus Acetonitril und Diethylether erhalten werden.

**Ausbeute:** 163 mg (195  $\mu\text{mol}$ , 85 %)

**Aussehen/Konsistenz:** violette Kristalle

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 8.43 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.4 Hz, 2H, H-10), 7.91 (d,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.6 Hz, 2H, H-7), 7.81 (d,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.7 Hz, 2H, H-4), 7.52 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.6 Hz, 2H, H-1), 7.17 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.5 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.6 Hz, 2H, H-9), 6.68 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.5 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.7 Hz, 2H, H-2), 5.35 (s, 1H, H-17), 4.34 (q,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.0 Hz, 4H, H-11), 4.18 (q,

$^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 4H, H-13), 1.75 (s, 6H, H-19), 1.49 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 6H, H-12), 1.37 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 6H, H-14) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (100.6 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 186.7$  (s, C-16), 166.4 (s, C-6), 165.3 (s, C-5), 161.3 (s, C-8), 160.1 (s, C-3), 154.6 (s, C-10), 152.1 (s, C-1), 113.9 (s, C-9), 113.2 (s, C-2), 111.0 (s, C-7), 110.9 (s, C-4), 100.4 (s, C-17), 66.1 (s, C-11), 65.9 (s, C-13), 28.0 (s, C-19), 14.8 (s, C-12), 14.6 (s, C-14) ppm.

**$^{19}\text{F-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (564.6 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -72.9$  (d,  $^1J_{\text{FP}} = 706$  Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (242.9 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -144.6$  (hept,  $^1J_{\text{PF}} = 707$  Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3079$  (w,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 2984 (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 2946 (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1611 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1548 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{N})$ ), 1514 (m,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{acac}}\text{-O})$ ), 1489 (m,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{acac}}\text{-O})$ ), 1467 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{acac}}\text{-C})$ ), 1444 (m,  $\delta(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1392 (m,  $\delta(\text{C}_{\text{acac}}\text{-H})$ ), 1217 (s,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{ester}}\text{-O})$ ), 1039 (s,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{ester}}\text{-O})$ ), 826 (vs,  $\delta(\text{C}_{\text{arom}}\text{-H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV/Vis** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda = 237$  (s), 271 (s), 289 (s), 382 (m), 463 (br, w) nm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{N}_4\text{O}_6\text{F}_6\text{PRu}$  (833.73  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 47.54 % H 4.71 % N 6.72 %

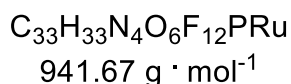
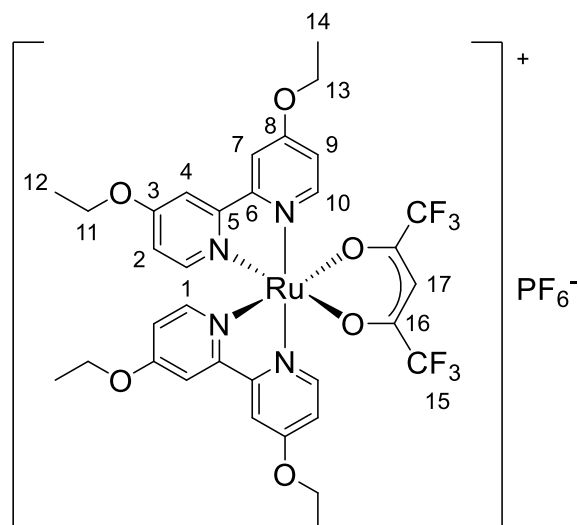
Exp.: C 47.35 % H 4.62 % N 6.75 %

**ESI-MS** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $[\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{N}_4\text{O}_6\text{Ru}]^+$

Ber.: 689.19 m/z

Exp.: 689.24 m/z

### 5.9.12 Synthese von (1,1,1,5,5,5-Hexafluoroacetylacetonat)bis(4,4'-diethoxy-2,2'-bipyridin)ruthenium(II)hexafluorophosphat K5.3



**K7** (150 mg, 227  $\mu\text{mol}$ ) und Silber(I)hexafluorophosphat (115 mg, 454  $\mu\text{mol}$ ) wurden in Aceton (5 mL) für 1 h auf 50 °C erhitzt. Nach Entfernen des ausgefallenen Feststoffs per Filtration wurde das Lösungsmittel des Filtrats destillativ im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in einem Wasser/Ethanol-Gemisch (1:1, 6 mL) aufgenommen. Dazu wurden Kalium-*tert*-butoxid (26.8 mg, 227  $\mu\text{mol}$ ) und **H(F<sub>6</sub>acac)** (49.7 mg, 227  $\mu\text{mol}$ ) gegeben und das Gemisch wurde für 2 h auf 75 °C erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 18 h auf -18 °C abgekühlt. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt und mit Wasser (100 mL) und Diethylether (200 mL) gewaschen. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete orangerote Kristalle konnten aus Acetonitril mittels Gasphasenetherdiffusion erhalten werden.

**Ausbeute:** 166 mg (176  $\mu\text{mol}$ , 78 %)

**Aussehen/Konsistenz:** orangerote Kristalle

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 8.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz, 2H, H-10), 8.00 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.7 Hz, 2H, H-7), 7.87 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.7 Hz, 2H, H-4), 7.55 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 2H, H-1), 7.27 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.7 Hz, 2H, H-9), 6.75 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.7 Hz, 2H, H-2), 6.17 (s, 1H, H-17), 4.38 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 4H, H-11), 4.21 (q,

$^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 4H, H-13), 1.50 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 6H, H-12), 1.38 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 6H, H-14) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (150.9 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 170.4$  (q,  $^2J_{\text{CF}} = 33$  Hz, C-16), 167.8 (s, C-3), 166.7 (s, C-8), 160.6 (s, C-5), 159.7 (s, C-6), 155.3 (s, C-10), 151.6 (s, C-1), 118.4 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 283$  Hz, C-15), 114.7 (s, C-2), 113.5 (s, C-9), 111.7 (s, C-4), 111.6 (s, C-7), 93.6 (s, C-17), 66.5 (s, C-11), 66.2 (s, C-13), 14.7 (s, C-12), 14.6 (s, C-14) ppm.

**$^{15}\text{N-HMBC}$**  (600.1 MHz, 60.8 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 227.4$  (N-b), 221.0 (N-a) ppm.

**$^{19}\text{F-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (564.6 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -72.9$  (d,  $^1J_{\text{FP}} = 706$  Hz,  $\text{PF}_6$ ), 75.6 (s, F-15) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$**  (242.9 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -144.6$  (hept,  $^1J_{\text{PF}} = 706$  Hz,  $\text{PF}_6$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3098$  (w,  $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H})$ ), 2989 (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 2947 (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 2908 (w,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ ), 1614 (s,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{C})$ ), 1550 (m,  $\nu(\text{C}_{\text{arom}}=\text{N})$ ), 1516 (w,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{acac}}\text{-O})$ ), 1492 (m,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{acac}}\text{-O})$ ), 1468 (m,  $\delta(\text{C}_{\text{acac}}\text{-C})$ ), 1447 (m,  $\delta(\text{C}_{\text{arom}}\text{-H})$ ), 1395 (w,  $\delta(\text{C}_{\text{acac}}\text{-H})$ ), 1331 (s,  $\nu(\text{F}_3\text{C}_{\text{acac}}\text{-C})$ ), 1221 (br, s,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{ether}}\text{-O})$ ), 1206 (br, vs,  $\nu_{\text{as}}(\text{C-F})$ ), 1138 (br, vs,  $\nu_{\text{s}}(\text{C-F})$ ), 1037 (s,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{ether}}\text{-O})$ ), 822 (br, vs,  $\delta(\text{C}_{\text{arom}}\text{-H})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV/Vis** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda = 236$  (vs), 268 (vs), 346 (br, w), 473 (br, m), 504 (br, m) nm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{O}_6\text{F}_{12}\text{PRu}$  (941.67  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 42.09 % H 3.53 % N 5.95 %

Exp.: C 41.98 % H 3.59 % N 6.03 %

**ESI-MS** ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $[\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{O}_6\text{F}_6\text{Ru}]^+$

Ber.: 797.13 m/z

Exp.: 797.19 m/z

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] a) J. Dumas, *Ann. Chem. Pharm.* **1840**, 33, 259; b) J. Dumas, *Ann. Chem. Pharm.* **1840**, 33, 187; c) T. von Grothhuss, *Ann. Phys.* **1819**, 61, 50.
- [2] C. von Sonntag, H.-P. Schuchmann in *Advances in Photochemistry* (Hrsg.: G. S. Hammond, J. N. Pitts, K. Gollnick), Wiley, Hoboken, **1977**, S. 59–145.
- [3] a) J. M. Berg, J. L. Tymoczko, G. J. Gatto jr., L. Stryer, *Stryer Biochemie*, 8. Aufl., Springer Spektrum, Berlin, **2018**; b) P. Maróti, M. Trotta in *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology* (Hrsg.: A. Griesbeck, M. Oelgemöller, Ghetti F.), CRC Press, Boca Raton, **2012**.
- [4] D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer, *Photochemie. Konzepte, Methoden, Experimente*, 2010. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [5] A. Gilbert, J. E. Baggott, *Essentials of Molecular Photochemistry*, CRC Press, Boca Raton, **1991**.
- [6] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [7] A. Coehn, G. Jung, J. Daimer, *Photochemie und Photographische Chemikalienkunde*, Springer, Wien, **1926**.
- [8] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry. Principles of structure and reactivity*, 4. Aufl., Harper; HarperCollins, Cambridge, New York, NY, **1993**.
- [9] a) W. Kaim, S. Ernst, S. Kohlmann, *Chem. Unserer Zeit* **1987**, 21, 50; b) E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 8. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2011**.
- [10] a) I. Dierking, *Phys. Bl.* **2000**, 56, 53; b) P. Espinet, J. Etxebarria, M. Marcos, J. Pérez, A. Remón, J. L. Serrano, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1076; c) D. M. Walba, R. T. Vohra, N. A. Clark, M. A. Handschy, J. Xue, D. S. Parmar, S. T. Lagerwall, K. Skarp, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7424; d) Y. Ishii, *J. Display Technol.* **2007**, 3, 351.
- [11] Y. Chi, P.-T. Chou, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 638.
- [12] M. E. Thompson, P. E. Djurovich, S. Barlow, S. Marder in *Comprehensive Organic Functional Group Transformations II* (Hrsg.: A. R. Katritzky, R. J. K. Taylor), Elsevier, Amsterdam, **2008**, S. 101–194.
- [13] H. Yersin in *Topics in Current Chemistry, Vol. 241* (Hrsg.: H. Yersin), Springer, Berlin, Heidelberg, **2004**, S. 1–26.

- [14] E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie. Grundlagen, Verbindungsklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur, Naturstoffe; 133 Tabellen*, 6. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2009**.
- [15] J. N. Demas, D. G. Taylor, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3177.
- [16] N. A. Smith, P. J. Sadler, *Philos. Trans. R. Soc., A* **2013**, *371*, 13.
- [17] S. E. Greenough, G. M. Roberts, N. A. Smith, M. D. Horbury, R. G. McKinlay, J. M. Žurek, M. J. Paterson, P. J. Sadler, V. G. Stavros, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 19141.
- [18] Q. Sun, S. Mosquera-Vazquez, Y. Suffren, J. Hankache, N. Amstutz, L. M. Lawson Daku, E. Vauthey, A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *282-283*, 87.
- [19] P. S. Wagenknecht, P. C. Ford, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 591.
- [20] A. Griesbeck, M. Oelgemöller, G. Hetti F. (Hrsg.) *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, CRC Press, Boca Raton, **2012**.
- [21] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737.
- [22] H. Shahroosvand, L. Heydari, S. Tarighi, M. Riahi, B. N. Bideh, B. Pashaei, *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 16421.
- [23] Y. Wu, W. Zhu, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2039.
- [24] E. M. J. Johansson, M. Hedlund, H. Siegbahn, H. Rensmo, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22256.
- [25] M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8981.
- [26] R. M. Caraballo, P. Rosi, J. H. Hodak, L. M. Baraldo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 3612.
- [27] a) K. Kobayashi, T. Kikuchi, S. Kitagawa, K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11813; b) G. Li, M. D. Brady, G. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 5447; c) T. Maji, A. Karmakar, O. Reiser, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 736; d) D. Ghosh, H. Takeda, D. C. Fabry, Y. Tamaki, O. Ishitani, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *7*, 2648; e) R. S. Khnayzer, B. S. Olaiya, K. A. El Roz, F. N. Castellano, *ChemPlusChem* **2016**, *81*, 1090; f) N.-W. Liu, K. Hofman, A. Herbert, G. Manolikakes, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 760; g) F. Loose, D. Wang, L. Tian, G. D. Scholes, R. R. Knowles, P. J. Chirik, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 5595; h) S. Shrestha, P. K. Dutta, *ACS Omega* **2018**, *3*, 11972; i) D. Wang, F. Loose, P. J. Chirik, R. R. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 4795.

- [28] E. Borfecchia, C. Garino, L. Salassa, T. Ruiu, D. Gianolio, X. Zhang, K. Attenkofer, L. X. Chen, R. Gobetto, P. J. Sadler et al., *Dalton Trans.* **2013**, 42, 6564.
- [29] V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 759.
- [30] a) T. Respondek, R. N. Garner, M. K. Herroon, I. Podgorski, C. Turro, J. J. Kodanko, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 17164; b) O. Filevich, M. Salierno, R. Etchenique, *J. Inorg. Biochem.* **2010**, 104, 1248; c) Rial Verde, E. M., Zayat, L., Etchenique, R., Yuste, R., *Front. Neural Circuits* **2008**, 2, 2; d) L. Salassa, C. Garino, G. Salassa, C. Nervi, R. Gobetto, C. Lamberti, D. Gianolio, R. Bizzarri, P. J. Sadler, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 1469; e) M. Salierno, E. Marceca, D. S. Peterka, R. Yuste, R. Etchenique, *J. Inorg. Biochem.* **2010**, 104, 418.
- [31] D. R. Lide (Hrsg.) *CRC Handbook of Chemistry and Physics. A ready-reference book of chemical and physical data*, CRC Press, Boca Raton, **2004**.
- [32] D. W. Thompson, A. Ito, T. J. Meyer, *Pure Appl. Chem.* **2013**, 85, 1257.
- [33] a) G. M. Bryant, J. E. Fergusson, *Aust. J. Chem.* **1971**, 24, 275; b) G. M. Bryant, J. E. Fergusson, H. K. J. Powell, *Aust. J. Chem.* **1971**, 24, 257.
- [34] E. M. Kober, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3967.
- [35] a) G. A. Crosby, *Acc. Chem. Res.* **1975**, 8, 231; b) V. Balzani, S. Campagna, G. Accorsi (Hrsg.) *Topics in Current Chemistry*, Vol. 280, Springer, Berlin, **2007**.
- [36] A. Kundt, *Ann. Phys. Phys. Chem.* **1878**, 240, 34.
- [37] A. Hantzsch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1922**, 55, 953.
- [38] S. E. Sheppard, *Rev. Mod. Phys.* **1942**, 14, 303.
- [39] C. Reichardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, 4, 29.
- [40] W. Liptay, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 177.
- [41] C. Reichardt, T. Welton, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [42] A. Marini, A. Muñoz-Losa, A. Biancardi, B. Mennucci, *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 17128.
- [43] C. Reichardt, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 30.
- [44] G. Malouf, P. C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7213.
- [45] Q. Sun, S. Mosquera-Vazquez, L. M. Lawson Daku, L. Guénée, H. A. Goodwin, E. Vauthey, A. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 13660.
- [46] S. V. Litke, A. Y. Ershov, T. J. Meyer, *J. Phys. Chem. A* **2014**, 118, 6216.

- [47] F. Blau, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1888**, 21, 1077.
- [48] F. Blau, *Monatsh. Chem.* **1889**, 10, 375.
- [49] F. Blau, *Monatsh. Chem.* **1898**, 19, 647.
- [50] E. C. Constable in *Advances in Inorganic Chemistry. Volume 34* (Hrsg.: A. G. Sykes), Elsevier, Amsterdam, **1989**, S. 1–63.
- [51] E. C. Constable, C. E. Housecroft, *Molecules* **2019**, 24, 3951.
- [52] H. Meyer, A. Hofmann-Meyer, *J. Prakt. Chem.* **1921**, 102, 287.
- [53] F. Hein, W. Retter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1928**, 61, 1790.
- [54] F. Hein, H. Schweder, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1935**, 68, 681.
- [55] J. P. Wibaut, J. Overhoff, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1928**, 47, 761.
- [56] P. E. Fanta, *Synthesis* **1974**, 1974, 9.
- [57] F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.* **1938**, 1662.
- [58] J. P. Wibaut, H. D. Tjeenk Willink, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1931**, 50, 287.
- [59] G. M. Badger, W. H. F. Sasse, *J. Chem. Soc.* **1956**, 616.
- [60] W. H. F. Sasse, *Org. Synth.* **1966**, 46, 5.
- [61] W. H. F. Sasse, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3046.
- [62] C. Kaes, A. Katz, M. W. Hosseini, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3553.
- [63] F. W. Cagle, *Acta Crystallogr.* **1948**, 1, 158.
- [64] L. L. Merritt, E. Schroeder, *Acta Crystallogr.* **1956**, 9, 801.
- [65] I. Alkorta, J. Elguero, C. Roussel, *Comput. Theor. Chem.* **2011**, 966, 334.
- [66] T. L. Gilchrist, *Heterocyclenchemie*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [67] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 165.
- [68] R. S. Sengar, V. N. Nemykin, P. Basu, *New J. Chem.* **2003**, 27, 1115.
- [69] L. T. Ghoochany, C. Kerner, S. Farsadpour, F. Menges, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013, 4305.
- [70] M. Cayir, L. T. Ghoochany, A. Walli, M. Busch, Y. Sun, F. Meyer, S. Bräse, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014, 2618.
- [71] R. A. Abramovitch, E. M. Smith in *Chemistry of Heterocyclic Compounds: A Series Of Monographs* (Hrsg.: R. A. Abramovitch), Wiley, Hoboken, **1974**, S. 1–261.
- [72] C. M. Bax, A. R. Katritzky, L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.* **1958**, 0, 1258.
- [73] G. Maerker, F. H. Case, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 2745.
- [74] D. Wenkert, R. B. Woodward, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 283.

- [75] D. Zhang, J. P. Telo, C. Liao, S. E. Hightower, E. L. Clennan, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 13567.
- [76] a) S. Anderson, E. C. Constable, K. R. Seddon, J. E. Turp, J. E. Baggott, M. J. Pilling, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2247; b) K. S. Chan, A. K.-S. Tse, *Synth. Commun.* **1993**, *23*, 1929; c) D. Zhang, E. J. Dufek, E. L. Clennan, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 315; d) S. Losse, H. Görls, R. Groarke, J. G. Vos, S. Rau, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4448; e) W.-S. Han, J.-K. Han, H.-Y. Kim, M. J. Choi, Y.-S. Kang, C. Pac, S. O. Kang, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3271.
- [77] S. Ladouceur, K. N. Swanick, S. Gallagher-Duval, Z. Ding, E. Zysman-Colman, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 5329.
- [78] P. Kavanagh, D. Leech, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 121.
- [79] E. Fischer, A. Speier, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1895**, *28*, 3252.
- [80] B. Weber, *Koordinationschemie. Grundlagen und aktuelle Trends*, Springer Spektrum, Berlin, **2014**.
- [81] M. Leist, *Diplomarbeit*, Technische Universität Kaiserslautern, **2016**.
- [82] L. V. Dul'neva, A. V. Moskvina, *Russ. J. Gen. Chem.* **2005**, *75*, 1125.
- [83] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, S. Bienz, L. Bigler, T. Fox, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2012**.
- [84] Ł. Skórka, M. Filapek, L. Zur, J. G. Małecki, W. Pisarski, M. Olejnik, W. Danikiewicz, S. Krompiec, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 7284.
- [85] H. Arzoumanian, R. Bakhtchadjian, G. Agrifoglio, R. Atencio, A. Briceño, *Transition Met. Chem.* **2006**, *31*, 681.
- [86] a) A. R. Katritzky, A. M. Monroe, *J. Chem. Soc.* **1958**, 1263; b) E. Hayashi, H. Yamanaka, K. Shimizu, *Chem. Pharm. Bull.* **1959**, *7*, 141; c) E. Hayashi, H. Yamanaka, C. Iijima, S. Matsushita, *Chem. Pharm. Bull.* **1960**, *8*, 649.
- [87] E. C. Taylor, J. S. Driscoll, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3141.
- [88] E. Hayashi, H. Yamanaka, K. Shimizu, *Chem. Pharm. Bull.* **1958**, *6*, 323.
- [89] a) J. M. Essery, K. Schofield, *J. Chem. Soc.* **1960**, 4953; b) L. Pentimalli, *Tetrahedron* **1961**, *14*, 151; c) E. Profft, G. Schulz, *Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **1961**, *294*, 292.
- [90] B. S. Thyagarajan, K. K. Balasubramanian, R. B. Rao, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 368.

- [91] a) F. Binns, H. Suschitzky, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 750; b) F. Binns, H. Suschitzky, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 1223.
- [92] a) T. R. Emerson, C. W. Rees, *Proc. Chem. Soc.* **1960**, 418; b) T. R. Emerson, C. W. Rees, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1917; c) E. Howard, W. F. Olszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 1483.
- [93] a) R. F. Evans, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 1665; b) D. I. Relyea, P. O. Tawney, A. R. Williams, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 477.
- [94] J. Málek in *Organic Reactions*, Wiley Online Library, Hoboken, **2003**, S. 249–590.
- [95] S. Raja Ram, K. Purushothama Chary, D. S. Iyengar, *Synth. Commun.* **2000**, 30, 3511.
- [96] a) B. T. Patterson, F. R. Keene, *Aust. J. Chem.* **1998**, 51, 999; b) T. Prakasam, M. Lusi, E. Nauha, J.-C. Olsen, M. Sy, C. Platas-Iglesias, L. J. Charbonnière, A. Trabolsi, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 5840; c) F.-X. Wang, M.-H. Chen, X.-Y. Hu, R.-R. Ye, C.-P. Tan, L.-N. Ji, Z.-W. Mao, *Sci. Rep.* **2016**, 6, 38954.
- [97] R. Adams, L. H. Ulich, *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, 42, 599.
- [98] R. Salmon, I. V. Efremov in *E-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Wiley, Hoboken, **2008**.
- [99] R. Bruckner, *Advanced Organic Chemistry. Reaction Mechanisms*, 1. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **2001**.
- [100] J. R. Beck, *Tetrahedron* **1978**, 34, 2057.
- [101] H. G. O. Becker, *Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 21. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [102] a) M. Xuan, C. Lu, B.-L. Lin, *Chin. Chem. Lett.* **2020**, 31, 84; b) F. Pietra, D. Vitali, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1972**, 385; c) I. A. Khalfina, V. M. Vlasov, *Russ. J. Org. Chem.* **2005**, 41, 978.
- [103] G.-J. ten Brink, Arends, I. W. C. E., M. Hoogenraad, G. Verspui, R. A. Sheldon, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 497.
- [104] J. Haginiwa, *Yakugaku Zasshi* **1955**, 75, 731.
- [105] R. W. Taft, I. C. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 5343.
- [106] R. T. C. Brownlee, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 6537.
- [107] R. W. Taft, R. T. C. Brownlee, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 7007.
- [108] L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 96.
- [109] J. Shorter, *Chem. Unserer Zeit* **1985**, 19, 197.

- [110] G. S. Hammond, *Pure Appl. Chem.* **1997**, 69, 1919.
- [111] H. H. Jaffe, *Chem. Rev.* **1953**, 53, 191.
- [112] a) da Silva, J. J. R. F., J. G. Calado, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, 28, 125; b) J. M. Haigh, N. P. Slabbert, D. A. Thornton, *J. Mol. Struct.* **1971**, 7, 199; c) J. M. Haigh, D. A. Thornton, *J. Mol. Struct.* **1971**, 8, 351; d) B. Pilarski, K. Osmialowski, R. Kaliszan, *Int. J. Quantum Chem.* **1985**, 28, 233.
- [113] A. Fischer, W. J. Galloway, J. Vaughan, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3591.
- [114] A. Fischer, W. J. Galloway, J. Vaughan, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3596.
- [115] N. A. F. Al-Rawashdeh, S. Chatterjee, J. A. Krause, W. B. Connick, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 294.
- [116] A. J. Birch, *J. Chem. Soc.* **1944**, 430.
- [117] M. Melchart, A. Habtemariam, O. Novakova, S. A. Moggach, F. P. A. Fabbiani, S. Parsons, V. Brabec, P. J. Sadler, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 8950.
- [118] B. Simon, *Bachelorarbeit*, Technische Universität Kaiserslautern, **2018**.
- [119] M. A. Bennett, A. K. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 233.
- [120] P. Pinto, G. Marconi, F. W. Heinemann, U. Zenneck, *Organometallics* **2004**, 23, 374.
- [121] F. Nährig, G. Gemmecker, J.-Y. Chung, P. Hütchen, S. Lauk, M. P. Klein, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, H. Sitzmann, W. R. Thiel, *Organometallics* **2020**, 39, 1934.
- [122] G. Sprintschnik, H. W. Sprintschnik, P. P. Kirsch, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4947.
- [123] B. P. Sullivan, D. J. Salmon, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 3334.
- [124] a) A. Deshmukh, A. Kinage, R. Kumar, R. Meijboom, *Polyhedron* **2010**, 29, 3262; b) H. Shahroosvand, S. Rezaei, E. Mohajerani, M. Mahmoudi, M. A. Kamyabi, S. Nasiri, *New J. Chem.* **2014**, 38, 5312; c) Y. Sun, M. L. Machala, F. N. Castellano, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, 363, 283; d) C. Viala, C. Coudret, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 984.
- [125] H. Shalan, A. Colbert, T. T. Nguyen, M. Kato, L. Cheruzel, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 6558.
- [126] R. E. Moskalyk, L. G. Chatten, M. Pernarowski, *J. Pharm. Sci.* **1961**, 50, 179.
- [127] a) A. Basu, H. D. Gafney, T. C. Strekas, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2231; b) M. A. Weiner, A. Basu, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 2797.
- [128] F. H. Burstall, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* **1952**, 3570.

- [129] R. A. Palmer, T. S. Piper, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 864.
- [130] a) A. A. Batista, M. O. Santiago, C. L. Donnici, I. S. Moreira, P. C. Healy, S. J. Berners-Price, S. L. Queiroz, *Polyhedron* **2001**, 20, 2123; b) H.-W. Tseng, R. Zong, J. T. Muckerman, R. Thummel, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 11763; c) A. Telleria, C. Vicent, V. San Nacienceno, M. A. Garralda, Z. Freixa, *ACS Catal.* **2017**, 7, 8394; d) M. O. Santiago, C. L. Donicci Filho, I. d. S. Moreira, R. M. Carlos, S. L. Queiroz, A. A. Batista, *Polyhedron* **2003**, 22, 3205; e) P. P. Lainé, I. Ciofini, P. Ochsenbein, E. Amouyal, C. Adamo, F. Bedioui, *Chem. - Eur. J.* **2005**, 11, 3711; f) T.-J. J. Kinnunen, M. Haukka, M. Nousiainen, A. Patrikka, T. A. Pakkanen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2649.
- [131] a) A. Bauer, U. Englert, S. Geyser, F. Podewils, A. Salzer, *Organometallics* **2000**, 19, 5471; b) D. N. Cox, R. Roulet, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1360.
- [132] D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, 1. Aufl., Teubner, Wiesbaden, **2007**.
- [133] B. Oelkers, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- [134] A. G. de Crisci, A. J. Lough, K. Multani, U. Fekl, *Organometallics* **2008**, 27, 1765.
- [135] S. Rau, B. Schäfer, A. Grüßing, S. Schebesta, K. Lamm, J. Vieth, H. Görls, D. Walther, M. Rudolph, U. W. Grummt et al., *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 4496.
- [136] D. Walther, S. Schebesta, S. Rau, B. Schäfer, A. Grüßing, Patent DE102004009551, **2005**.
- [137] S. A. McFarland, F. S. Lee, Cheng, K. A. W. Y., F. L. Cozens, N. P. Schepp, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7065.
- [138] E. N. Dixon, M. Z. Snow, J. L. Bon, A. M. Whitehurst, B. A. DeGraff, C. Trindle, J. N. Demas, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 3355.
- [139] D. L. Ashford, M. K. Brennaman, R. J. Brown, S. Keinan, J. J. Concepcion, J. M. Papanikolas, J. L. Templeton, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 460.
- [140] Y. Jiang, F. Li, F. Huang, B. Zhang, L. Sun, *Chin. J. Catal.* **2013**, 34, 1489.
- [141] J. Gu, J. Chen, R. H. Schmehl, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7338.
- [142] Z.-Y. Wu, R.-B. Huang, S.-Y. Xie, L.-S. Zheng, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 8353.
- [143] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 84, 85.
- [144] M. Klessinger, J. Michl, *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, VCH, Weinheim, **1990**.

- [145] H. Zollinger, *Color Chemistry. Syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*, 3. Aufl., Verl. Helvetica Chimica Acta; Wiley-VCH, Zürich, Weinheim, **2003**.
- [146] D. M. Klassen, G. A. Crosby, *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, 1853.
- [147] O. S. Odongo, M. J. Heeg, Y.-J. Chen, P. Xie, J. F. Endicott, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 7493.
- [148] a) F. Basolo, R. G. Pearson in *Progress in Inorganic Chemistry* (Hrsg.: F. A. Cotton), John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **1962**, S. 381–453; b) A. Pidcock, R. E. Richards, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 0, 1707; c) F. R. Hartley, *Chem. Soc. Rev.* **1973**, 2, 163; d) B. J. Coe, S. J. Glenwright, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 203, 5; e) A. C. Tsipis, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 1814.
- [149] a) C. Bied-Charreton, A. Gaudemer, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 10, 4189; b) H. A. O. Hill, K. G. Morallee, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 554.
- [150] T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, 10, 335.
- [151] a) A. A. Grinberg, D. H. Busch, R. F. Trimble, *An Introduction to the Chemistry of Complex Compounds*, Elsevier Science, Burlington, **1962**; b) R. F. See, D. Kozina, *J. Coord. Chem.* **2013**, 66, 490.
- [152] L. Toupet, P. H. Dixneuf, M. Akkurt, M. Daoudi, N. Sam, A. Kerbal, Z. H. Chohan, T. B. Hadda, *J. Chem. Crystallogr.* **2009**, 39, 423.
- [153] D. S. Eggleston, K. A. Goldsby, D. J. Hodgson, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4573.
- [154] W. K. Seok, M. Ran Jo, N. Kim, H. Yun, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 754.
- [155] S. Chardon-Noblat, A. Renfrew, F. Lafolet, A. Deronzier, M. Jakonen, E. Laurila, M. Haukka, *Dalton Trans.* **2008**, 5891.
- [156] G. Wu, W. Ouyang, Q. Chen, Y. Huo, X. Li, *Org. Chem. Front.* **2019**, 6, 284.
- [157] a) T. C. Castral, A. P. Matos, J. L. Monteiro, F. M. Araujo, T. M. Bondancia, L. G. Batista-Pereira, J. B. Fernandes, P. C. Vieira, da Silva, M. F. G. F., A. G. Corrêa, *J. Agric. Food Chem.* **2011**, 59, 4822; b) K. D. Hesp, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Org. Lett.* **2012**, 14, 2304.
- [158] K. Jordan, W. R. Fischer, *Fresenius' Z. Anal. Chem.* **1959**, 168, 182.
- [159] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 6. Aufl., Elsevier, Oxford, **2009**.
- [160] a) H. L. Le Chatelier, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1884**, 99, 786; b) H. L. Le Chatelier, *Ann. Mines* **1888**, 13, 157.

- [161] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533.
- [162] L. Zayat, C. Calero, P. Alborés, L. Baraldo, R. Etchenique, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 882.
- [163] N. A. Smith, P. Zhang, L. Salassa, A. Habtemariam, P. J. Sadler, *Inorg. Chim. Acta* **2017**, 454, 240.
- [164] C. Wu, H. Zhou, Q. Wu, M. He, P. Li, Q. Su, Y. Mu, *Synlett.* **2016**, 27, 868.
- [165] M. Shang, S.-Z. Sun, H.-X. Dai, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 3354.
- [166] S. Abou-Shehada, M. C. Teasdale, S. D. Bull, C. E. Wade, J. M. J. Williams, *Chem. Sus. Chem.* **2015**, 8, 1083.
- [167] Combi-Blocks Inc., *Safety Data Sheet: 4-Chloropyridine*, **2019**.
- [168] a) T.-S. Kim, J. Kim, S. Bae, Y.-Y. Choi, S. Kim, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 4799; b) Y. Morisawa, A. Ikehata, N. Higashi, Y. Ozaki, *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 562; c) T. Nelson, J. Bjorgaard, M. Greenfield, C. Bolme, K. Brown, S. McGrane, R. J. Scharff, S. Tretiak, *J. Phys. Chem. A* **2016**, 120, 519.
- [169] H. N. Wingfield, W. R. Harlan, H. R. Hanmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 4364.
- [170] G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* **1952**, 35, 2344.
- [171] L. Beyer, J. Angulo Cornejo, *Koordinationschemie. Grundlagen - Synthesen - Anwendungen ; Studium*, Springer Spektrum, Wiesbaden, **2012**.
- [172] O. Legler, *Bachelorarbeit*, Technische Universität Kaiserslautern, **2020**.
- [173] A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1271.
- [174] L. R. Almazahreh, W. Imhof, J. Talarmin, P. Schollhammer, H. Görls, M. El-khateeb, W. Weigand, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 7177.
- [175] Ribeiro da Silva, M. A. V., Ferrão, M. L. C. C. H., *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 1225.
- [176] R. K. Sodhi, S. Paul, *Catal. Surv. Asia* **2018**, 22, 31.
- [177] A. Endo, M. Kajitani, M. Mukaida, K. Shimizu, G. P. Satō, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 150, 25.
- [178] Y. Y. Lee, D. B. Walker, J. J. Gooding, B. A. Messerle, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 12734.
- [179] a) M. Haga, T. Matsumura-Inoue, K. Shimizu, G. P. Satō, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 371; b) A. Endo, K. Shimizu, G. P. Satō, *Chem. Lett.* **1985**, 14, 581.

- [180] M. Allison, P. Caramés-Méndez, C. M. Pask, R. M. Phillips, R. M. Lord, P. C. McGowan, *Chem. - Eur. J.* **2020**.
- [181] a) P. N. Liu, Z. Y. Zhou, C. P. Lau, *Chem. - Eur. J.* **2007**, *13*, 8610; b) J. C. de Puymarcel, C. Viala, N. Ratel-Ramond, J. Bonvoisin, *CCDC 1426005: Experimental Crystal Structure Determination*, **2017**.
- [182] S. Munery, J. Jaud, J. Bonvoisin, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 975.
- [183] E. Wiberg, N. Wiberg, G. Fischer, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [184] a) C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313; b) A. L. Fernandez, C. Reyes, A. Prock, W. P. Giering, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 1033.
- [185] a) W. Schlenk, A. Thal, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, *46*, 2840; b) D. F. Shriver, M. A. Drezzon, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, 2. Aufl., Wiley, New York, NY, **1986**; c) W. A. Herrmann, A. Salzer in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry* (Hrsg.: W. A. Herrmann, G. Brauer), Thieme, Stuttgart, **1996**.
- [186] S. Herzog, J. Dehnert, *Z. Chem.* **1964**, *4*, 1.
- [187] R. K. Harris, E. D. Becker, Cabral De Menezes, S. M., P. Granger, R. E. Hoffman, K. W. Zilm, *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 59.
- [188] R. K. Harris, E. D. Becker, Cabral De Menezes, S. M., R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795.
- [189] a) G. J. Martin, M. L. Martin, J.-P. Gouesnard, *<sup>15</sup>N-NMR Spectroscopy*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1981**; b) P. R. Srinivasan, R. L. Lichter, *J. Magn. Reson. (1969-1992)* **1977**, *28*, 227; c) D. S. Wishart, C. G. Bigam, J. Yao, F. Abildgaard, H. J. Dyson, E. Oldfield, J. L. Markley, B. D. Sykes, *J. Biomol. NMR* **1995**, *6*, 135.
- [190] a) G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176; b) E. Breitmaier, G. Jung, W. Voelter, L. Pohl, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 2485.
- [191] I. Murase, *Nippon Kagaku Zasshi* **1956**, *77*, 682.
- [192] G.-X. Sun, M.-Y. Yang, Y.-X. Shi, Z.-H. Sun, X.-H. Liu, H.-K. Wu, B.-J. Li, Y.-G. Zhang, *Int. J. Mol. Sci.* **2014**, *15*, 8075.
- [193] S. Takemoto, M. Kitamura, S. Saruwatari, A. Isono, Y. Takada, R. Nishimori, M. Tsujiwaki, N. Sakaue, H. Matsuzaka, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 1161.
- [194] M.-S. Chan, A. C. Wahl, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5829.

- [195] A. M. El-Hendawy, A. H. Al-Kubaisi, H. A. Al-Madfa, *Polyhedron* **1997**, *16*, 3039.

## 7 Anhang

Zusätzliche Daten zur Charakterisierung (ESI-, IR-, UV/Vis-, NMR-Spektren; Koordinaten, Bindungslängen und Bindungswinkel der Röntgenstrukturanalysen) der einzelnen Verbindungen und zu den katalytischen Experimenten befinden sich im elektronischen Anhang dieser Arbeit.

### 7.1 Röntgenstrukturparameter

**Definitions:**

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)]}}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

**7.1.1 Kristallstrukturdaten von Komplex K3**

|                                   |                                                                   |                 |
|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------------|
| Identification code               | 19102o                                                            |                 |
| Empirical formula                 | C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>6</sub> Ru |                 |
| Formula weight                    | 704.21                                                            |                 |
| Temperature                       | 150(2) K                                                          |                 |
| Wavelength                        | 1.54184 Å                                                         |                 |
| Crystal system                    | Triclinic                                                         |                 |
| Space group                       | P-1                                                               |                 |
| Unit cell dimensions              | a = 10.8866(7) Å                                                  | α = 79.112(6)°. |
|                                   | b = 11.5739(8) Å                                                  | β = 75.030(6)°. |
|                                   | c = 11.5949(7) Å                                                  | γ = 88.483(6)°. |
| Volume                            | 1385.59(16) Å <sup>3</sup>                                        |                 |
| Z                                 | 2                                                                 |                 |
| Density (calculated)              | 1.688 Mg/m <sup>3</sup>                                           |                 |
| Absorption coefficient            | 10.125 mm <sup>-1</sup>                                           |                 |
| F(000)                            | 700                                                               |                 |
| Crystal colour and habit          | Brown block                                                       |                 |
| Crystal size                      | 0.289 x 0.239 x 0.104 mm <sup>3</sup>                             |                 |
| Theta range for data collection   | 3.890 to 62.881°.                                                 |                 |
| Index ranges                      | -12 ≤ h ≤ 12, -11 ≤ k ≤ 13, -11 ≤ l ≤ 13                          |                 |
| Reflections collected             | 8845                                                              |                 |
| Independent reflections           | 4410 [R(int) = 0.0627]                                            |                 |
| Completeness to theta = 62.881°   | 98.5 %                                                            |                 |
| Absorption correction             | Analytical                                                        |                 |
| Max. and min. transmission        | 0.426 and 0.154                                                   |                 |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>                       |                 |
| Data / restraints / parameters    | 4410 / 0 / 336                                                    |                 |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.045                                                             |                 |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R <sub>1</sub> = 0.0537, wR <sub>2</sub> = 0.1342                 |                 |
| R indices (all data)              | R <sub>1</sub> = 0.0566, wR <sub>2</sub> = 0.1374                 |                 |
| Extinction coefficient            | n/a                                                               |                 |
| Largest diff. peak and hole       | 1.998 and -1.575 e.Å <sup>-3</sup>                                |                 |

**Notes on the refinement of 19102o.**

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

**7.1.2 Kristallstrukturdaten von Komplex K3.1**

|                                   |                                                                                                                 |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Identification code               | D19461_sq                                                                                                       |
| Empirical formula                 | C <sub>48</sub> H <sub>56</sub> Cl <sub>4</sub> F <sub>12</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Ru |
| Formula weight                    | 1341.81                                                                                                         |
| Temperature                       | 100(2) K                                                                                                        |
| Wavelength                        | 0.71073 Å                                                                                                       |
| Crystal system                    | Monoclinic                                                                                                      |
| Space group                       | C2/c                                                                                                            |
| Unit cell dimensions              | a = 21.5244(17) Å      α = 90°.<br>b = 20.4137(16) Å      β = 122.266(2)°.<br>c = 16.2343(12) Å      γ = 90°.   |
| Volume                            | 6031.7(8) Å <sup>3</sup>                                                                                        |
| Z                                 | 4                                                                                                               |
| Density (calculated)              | 1.478 Mg/m <sup>3</sup>                                                                                         |
| Absorption coefficient            | 0.575 mm <sup>-1</sup>                                                                                          |
| F(000)                            | 2728                                                                                                            |
| Crystal size                      | 0.256 x 0.061 x 0.056 mm <sup>3</sup>                                                                           |
| Theta range for data collection   | 1.499 to 25.027°.                                                                                               |
| Index ranges                      | -25 ≤ h ≤ 25, -24 ≤ k ≤ 24, -19 ≤ l ≤ 19                                                                        |
| Reflections collected             | 41434                                                                                                           |
| Independent reflections           | 5337 [R(int) = 0.0873]                                                                                          |
| Completeness to theta = 25.027°   | 99.9 %                                                                                                          |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents                                                                                 |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>                                                                     |
| Data / restraints / parameters    | 5337 / 1355 / 533                                                                                               |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.029                                                                                                           |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R <sub>1</sub> = 0.0934, wR <sub>2</sub> = 0.2232                                                               |
| R indices (all data)              | R <sub>1</sub> = 0.1411, wR <sub>2</sub> = 0.2625                                                               |
| Extinction coefficient            | 0.0011(2)                                                                                                       |
| Largest diff. peak and hole       | 1.697 and -1.905 e.Å <sup>-3</sup>                                                                              |

### 7.1.3 Kristallstrukturdaten von Komplex K7.2

|                                   |                                                                                  |                 |
|-----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| Identification code               | 19219o                                                                           |                 |
| Empirical formula                 | C <sub>37</sub> H <sub>45</sub> F <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> PRu |                 |
| Formula weight                    | 915.83                                                                           |                 |
| Temperature                       | 150(2) K                                                                         |                 |
| Wavelength                        | 1.54184 Å                                                                        |                 |
| Crystal system                    | Triclinic                                                                        |                 |
| Space group                       | P-1                                                                              |                 |
| Unit cell dimensions              | a = 10.7909(5) Å                                                                 | α = 86.582(4)°. |
|                                   | b = 12.8210(5) Å                                                                 | β = 81.211(4)°. |
|                                   | c = 15.0881(7) Å                                                                 | γ = 82.064(4)°. |
| Volume                            | 2041.59(16) Å <sup>3</sup>                                                       |                 |
| Z                                 | 2                                                                                |                 |
| Density (calculated)              | 1.490 Mg/m <sup>3</sup>                                                          |                 |
| Absorption coefficient            | 4.172 mm <sup>-1</sup>                                                           |                 |
| F(000)                            | 940                                                                              |                 |
| Crystal colour and habit          | Brown block                                                                      |                 |
| Crystal size                      | 0.226 x 0.178 x 0.128 mm <sup>3</sup>                                            |                 |
| Theta range for data collection   | 3.483 to 62.803°.                                                                |                 |
| Index ranges                      | -12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 12, -17 ≤ l ≤ 17                                         |                 |
| Reflections collected             | 13611                                                                            |                 |
| Independent reflections           | 13611 [R(int) = 0.0446]                                                          |                 |
| Completeness to theta = 62.803°   | 99.0 %                                                                           |                 |
| Absorption correction             | Analytical                                                                       |                 |
| Max. and min. transmission        | 0.660 and 0.484                                                                  |                 |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>                                      |                 |
| Data / restraints / parameters    | 13611 / 258 / 554                                                                |                 |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.062                                                                            |                 |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R <sub>1</sub> = 0.0566, wR <sub>2</sub> = 0.1597                                |                 |
| R indices (all data)              | R <sub>1</sub> = 0.0632, wR <sub>2</sub> = 0.1637                                |                 |
| Extinction coefficient            | n/a                                                                              |                 |
| Largest diff. peak and hole       | 0.811 and -0.661 e.Å <sup>-3</sup>                                               |                 |

#### Notes on the refinement of 19219o.

The measured sample was twinned. All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model

**7.1.4 Kristallstrukturdaten von Komplex K7.3**

|                                   |                                                                                                                            |
|-----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Identification code               | D19263_a                                                                                                                   |
| Empirical formula                 | C <sub>36</sub> H <sub>39</sub> Cl <sub>3</sub> F <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> PRu                          |
| Formula weight                    | 1090.10                                                                                                                    |
| Temperature                       | 101(2) K                                                                                                                   |
| Wavelength                        | 0.71073 Å                                                                                                                  |
| Crystal system                    | Triclinic                                                                                                                  |
| Space group                       | P-1                                                                                                                        |
| Unit cell dimensions              | a = 10.4477(13) Å      α = 79.527(4)°.<br>b = 13.4210(16) Å      β = 81.971(4)°.<br>c = 16.0715(19) Å      γ = 76.537(4)°. |
| Volume                            | 2143.9(5) Å <sup>3</sup>                                                                                                   |
| Z                                 | 2                                                                                                                          |
| Density (calculated)              | 1.689 Mg/m <sup>3</sup>                                                                                                    |
| Absorption coefficient            | 0.692 mm <sup>-1</sup>                                                                                                     |
| F(000)                            | 1098                                                                                                                       |
| Crystal size                      | 0.155 x 0.068 x 0.024 mm <sup>3</sup>                                                                                      |
| Theta range for data collection   | 1.295 to 26.732°.                                                                                                          |
| Index ranges                      | -13 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 16, -20 ≤ l ≤ 20                                                                                   |
| Reflections collected             | 126364                                                                                                                     |
| Independent reflections           | 9081 [R(int) = 0.1143]                                                                                                     |
| Completeness to theta = 25.242°   | 99.8 %                                                                                                                     |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents                                                                                            |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>                                                                                |
| Data / restraints / parameters    | 9081 / 25 / 591                                                                                                            |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.074                                                                                                                      |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R <sub>1</sub> = 0.0548, wR <sub>2</sub> = 0.1260                                                                          |
| R indices (all data)              | R <sub>1</sub> = 0.0811, wR <sub>2</sub> = 0.1394                                                                          |
| Extinction coefficient            | n/a                                                                                                                        |
| Largest diff. peak and hole       | 1.268 and -1.076 e.Å <sup>-3</sup>                                                                                         |

### 7.1.5 Kristallstrukturdaten von Komplex K4.6

|                                   |                                                                                  |                                                         |
|-----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| Identification code               | 2045o                                                                            |                                                         |
| Empirical formula                 | C <sub>32</sub> H <sub>30</sub> F <sub>12</sub> N <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Ru |                                                         |
| Formula weight                    | 889.63                                                                           |                                                         |
| Temperature                       | 150(2) K                                                                         |                                                         |
| Wavelength                        | 1.54184 Å                                                                        |                                                         |
| Crystal system                    | Triclinic                                                                        |                                                         |
| Space group                       | P-1                                                                              |                                                         |
| Unit cell dimensions              | a = 11.5991(4) Å<br>b = 13.0755(3) Å<br>c = 16.2992(7) Å                         | a = 100.131(3)°.<br>b = 106.037(3)°.<br>g = 91.551(2)°. |
| Volume                            | 2331.27(14) Å <sup>3</sup>                                                       |                                                         |
| Z                                 | 2                                                                                |                                                         |
| Density (calculated)              | 1.267 Mg/m <sup>3</sup>                                                          |                                                         |
| Absorption coefficient            | 4.047 mm <sup>-1</sup>                                                           |                                                         |
| F(000)                            | 892                                                                              |                                                         |
| Crystal colour and habit          | Violet block                                                                     |                                                         |
| Crystal size                      | 0.364 x 0.230 x 0.175 mm <sup>3</sup>                                            |                                                         |
| Theta range for data collection   | 3.445 to 62.705°.                                                                |                                                         |
| Index ranges                      | -13 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 10, -18 ≤ l ≤ 18                                         |                                                         |
| Reflections collected             | 16334                                                                            |                                                         |
| Independent reflections           | 7418 [R(int) = 0.0218]                                                           |                                                         |
| Completeness to theta = 62.705°   | 99.2 %                                                                           |                                                         |
| Absorption correction             | Analytical                                                                       |                                                         |
| Max. and min. transmission        | 0.598 and 0.395                                                                  |                                                         |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>                                      |                                                         |
| Data / restraints / parameters    | 7418 / 0 / 462                                                                   |                                                         |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.035                                                                            |                                                         |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R <sub>1</sub> = 0.0404, wR <sub>2</sub> = 0.1010                                |                                                         |
| R indices (all data)              | R <sub>1</sub> = 0.0413, wR <sub>2</sub> = 0.1019                                |                                                         |
| Extinction coefficient            | n/a                                                                              |                                                         |
| Largest diff. peak and hole       | 1.374 and -1.319 e.Å <sup>-3</sup>                                               |                                                         |

#### Notes on the refinement of 2045o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

In the original solved structure, one target molecule co-crystallized with four parts of CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, all of which were disordered. The quality of the measured sample and the corresponding collected raw data was limited. Even with lots of restraints these disorder could not be treated satisfyingly. To get a better understanding of the main structure, SQUEEZE process integrated in PLATON was used. And the detailed

information has been posted in the final CIF file.

## 7.2 IR-Daten der Komplexe KX.1

**Tabelle 7.1:** Vergleich der CO-Bande der *N*-Nicotinoylpyrrolidinliganden.

| <b>X</b> | $\sigma_p$ | $\sigma_p^+$ | $\sigma_p^-$ | Wellenzahl $\tilde{\nu}$<br>/ $\text{cm}^{-1}$ |
|----------|------------|--------------|--------------|------------------------------------------------|
| COOEt    | 0.45       | 0.48         | 0.75         | 1627                                           |
| Cl       | 0.23       | 0.11         | 0.19         | 1621                                           |
| H        | 0          | 0            | 0            | 1629                                           |
| Me       | -0.17      | -0.31        | -0.17        | 1620                                           |
| tBu      | -0.20      | -0.26        | -0.13        | 1628                                           |
| OEt      | -0.24      | -0.81        | -0.28        | 1611                                           |

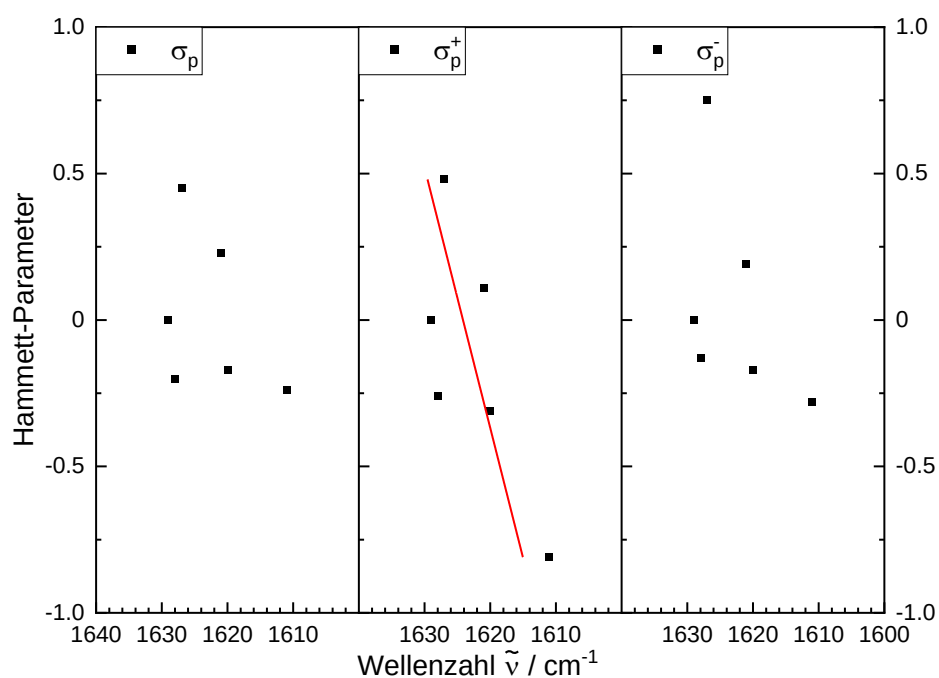


**Abbildung 7.1:** Vergleich der Hammett Parameter mit der CO-Streckschwingung der *N*-Nicotinoylpyrrolidinliganden in der Komplexserie **KX.1**.

## 8 Lebenslauf

### Persönliche Daten

---

|                     |                 |
|---------------------|-----------------|
| Name                | Patrick Hütchen |
| Staatsangehörigkeit | deutsch         |

### Akademische Laufbahn

---

|                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 08/2017 – 04/2021 | <b>Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. R. Thiel</b><br>Technische Universität Kaiserslautern, Fachbereich Chemie<br><br>Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. R. Thiel,<br>„ <i>Rutheniumbipyridylkomplexe und deren photochemische Variation</i> “<br><br>Abschluss: Doktor der Naturwissenschaften |
| 10/2011 – 07/2017 | <b>Diplomstudiengang Chemie</b><br>Technische Universität Kaiserslautern, Fachbereich Chemie<br><br>Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. R. Thiel,<br>„ <i>Umsetzungen von Glycerin und Glycerinverbindungen mit homogenen und heterogenen Katalysatoren</i> “<br><br>Abschluss: Diplom-Chemiker             |

### Wehrdienst

---

|                   |                                                                           |
|-------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| 07/2010 – 03/2011 | <b>Grundwehrdienst Bundeswehr</b><br>Artilleriebataillon 295, Sigmaringen |
|-------------------|---------------------------------------------------------------------------|

### Schulausbildung

---

|                   |                                                                    |
|-------------------|--------------------------------------------------------------------|
| 08/2001 – 03/2010 | <b>Allgemeine Hochschulreife</b><br>Hugo-Ball-Gymnasium, Pirmasens |
|-------------------|--------------------------------------------------------------------|