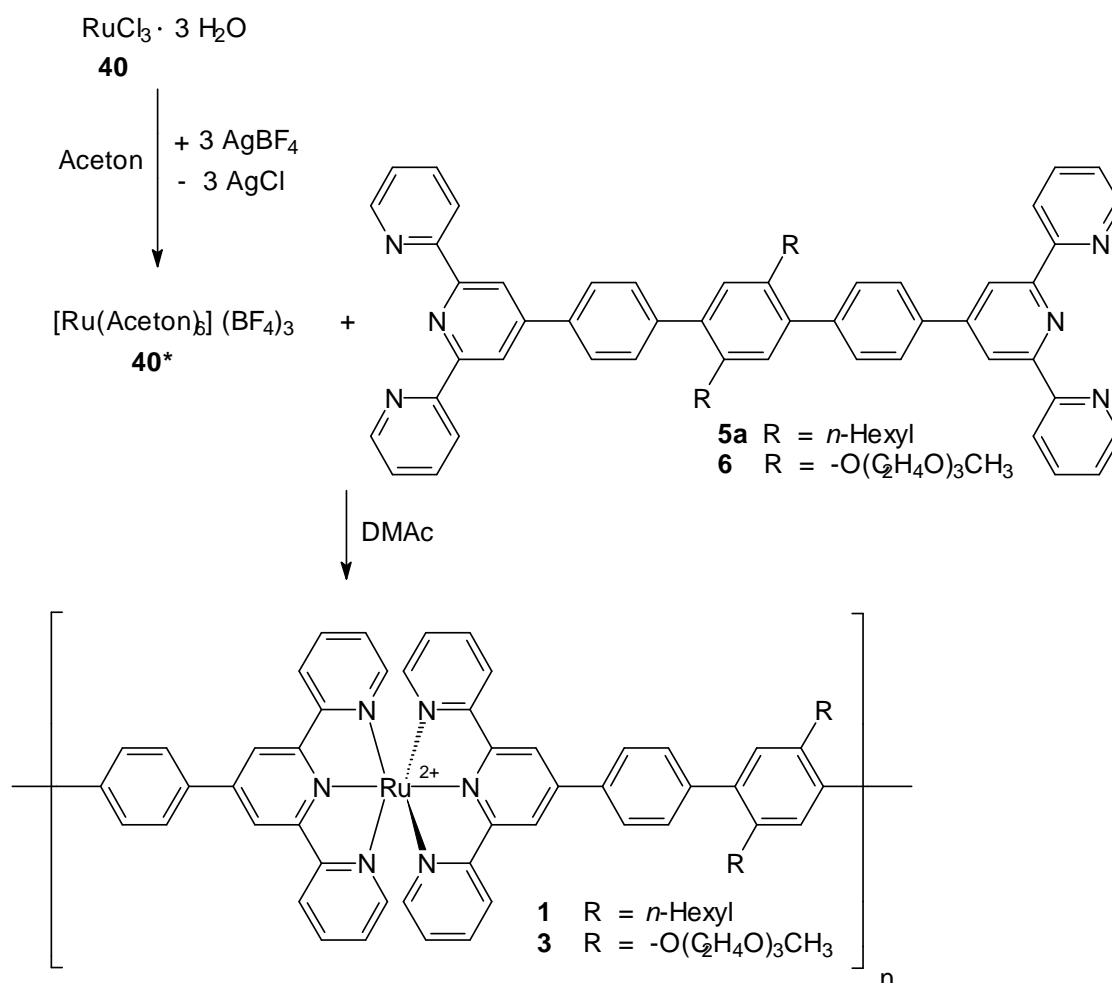


den Arbeit konnte weiterhin erstmals die GPC zur Untersuchung von Ruthenium(II)-Koordinationspolymeren eingesetzt werden. Die Ergebnisse bestätigten qualitativ die NMR-spektroskopischen Befunde.

## V.2 Koordinationspolymer 3

Ziel der im nachfolgenden beschriebenen Experimente war die Erweiterung der in [51] zur Darstellung von **1** entwickelten Polykomplexbildungsstrategie zur Darstellung des Koordinationspolymeren **3**. Das hierbei einzusetzende oligoethylenoxid-substituierte Monomer **6** sollte sich in seiner Reaktivität nicht wesentlich von dem analogen alkyl-substituierten Monomeren **5a** unterscheiden, das zur Bildung von **1** führte. Daher war prinzipiell davon auszugehen, dass die für **1** als geeignet erkannte Reaktionsführung auch den Aufbau von **3** ermöglicht. Aus diesem Grunde sollten zur Synthese von **3** wieder aktivierte Ruthenium(III)ionen **40\*** mit dem Bis-Terpyridin-Ligandmonomer **6** zur Reaktion gebracht werden (Schema 36).



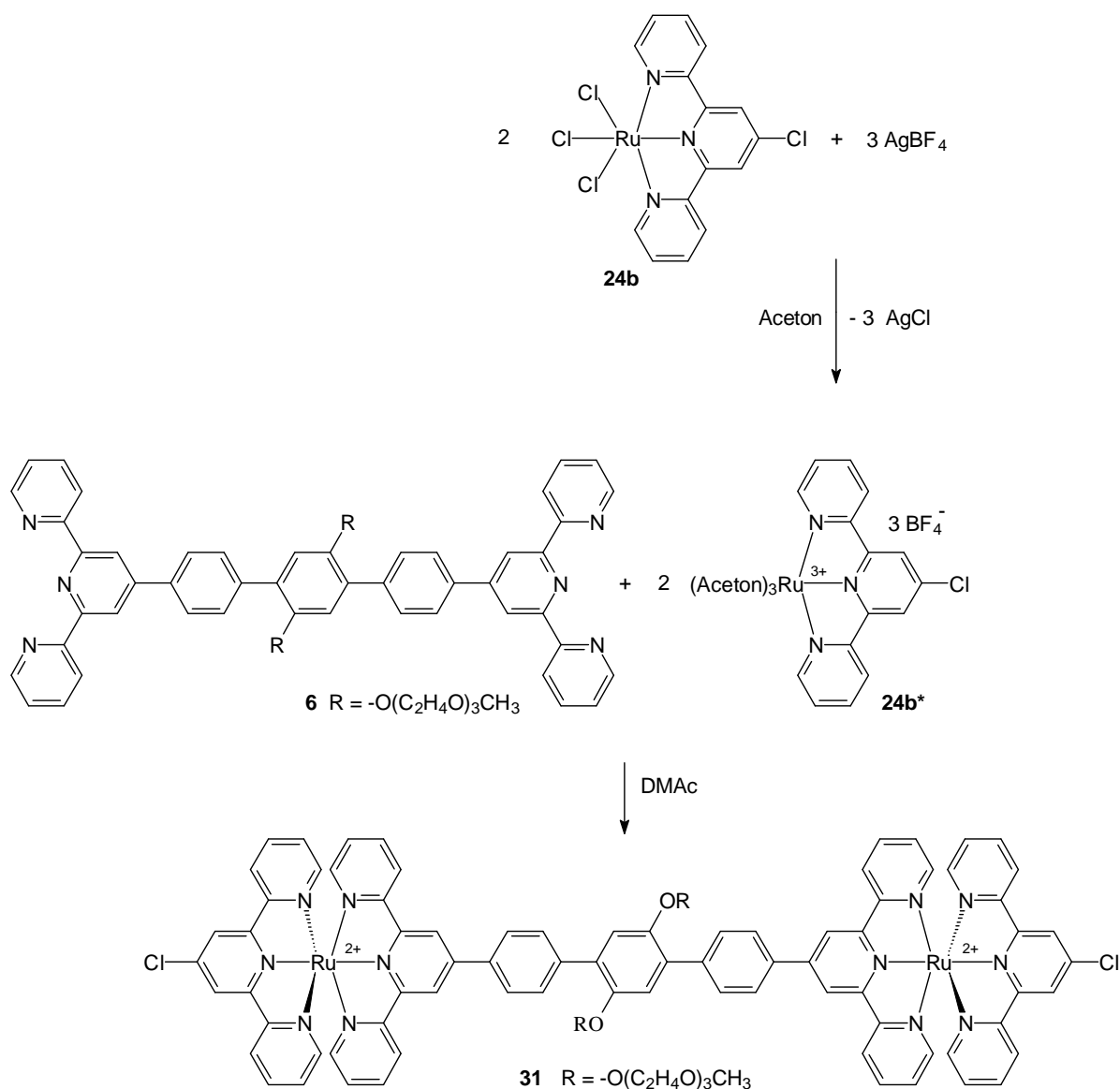
Schema 36

War so die Übertragbarkeit der Reaktionsbedingungen von **1** auf **3** gezeigt, musste darüber hinaus geprüft werden, ob weiteres Potential zur Optimierung gegeben war. So könnte beispielsweise von Bedeutung sein, dass alle Reaktionspartner von vorne herein im Reaktionsmedium gelöst vorliegen. Dann wäre ein für alle Edukte sowie für das entstehende Polymer geeignetes Lösemittel zu finden. Nach den guten Erfahrungen mit DMAc als Reaktionsmedium zur Synthese der Polymeren **2** bot sich dieses Lösemittel auch für die folgenden Experimente an.

Da schließlich davon auszugehen ist, dass auch die Bildung des Koordinationspolymeren **3** den Gesetzmäßigkeiten einer Polykondensationsreaktion gehorcht, war zum Erhalt von hochmolekularen Produkten eine exakte 1:1-Stöchiometrie der Monomeren **6** und **40\*** sowie ein möglichst vollständiger Umsatz erforderlich. Um beides zu verifizieren, war die *in-situ* Verfolgung der Komplexbildung vorgesehen. Dies sollte mittels UV/Vis-Messungen sowie durch Probenahme und Bestimmung von Umsatz und Nebenprodukten mit Hilfe der NMR-Spektroskopie erfolgen.

### ***V.2.1 Modellexperimente***

Vor den Studien zur Herstellung der Polymeren **3** mussten weitere Modelluntersuchungen vorgenommen werden. Diese sollten vor allem die Möglichkeit eröffnen, anhand definierter niedermolekularer Produkte eine eindeutige Interpretation der NMR-Spektren des späteren Koordinationspolymers **3** vorzunehmen. Die im Schema 37 gezeigte zweikernige Modellverbindung **31** erschien hierfür am besten geeignet. Auch sollten sich mit ihrer Darstellung erste Erfahrungen hinsichtlich der Löslichkeit und Reaktivität des Ligandmonomers **6** sammeln lassen.



Schema 37

Zu Synthese von **31** hatte zunächst die schon in Schema 16 gezeigte Reaktion von 4'-Chlor-2,2':6',2''-terpyridin mit Rutheniumchlorid zu **24b** zu erfolgen. Zwei Äquivalente des dabei entstandenen Reaktionsproduktes **24b** wurden mittels  $\text{AgBF}_4$  in Aceton aktiviert und die so aktivierte Verbindung **24b\*** wurde mit einem Äquivalent an Ligandmonomer **6** in DMAc 48 h auf  $130^\circ\text{C}$  erhitzt. Der rotbraune Feststoff, den man durch Eintropfen der Reaktionslösung in Wasser erhielt, war in DMAc oder DMSO gut löslich und konnte daher NMR-spektroskopisch untersucht werden. Abbildung 40 zeigt den Aromatenbereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums eines repräsentativen Produktgemisches.

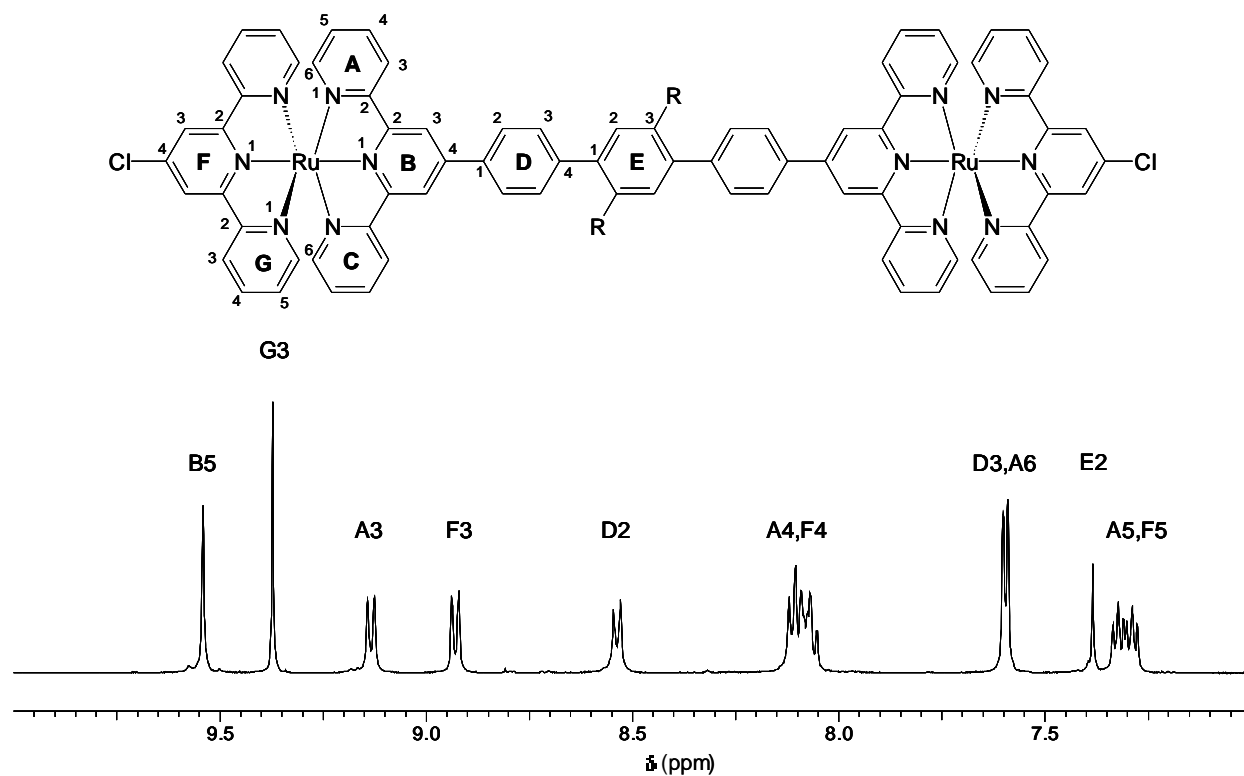


Abbildung 40: Aromatenbereich des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums der zweikernigen Referenzverbindung **31**, aufgenommen in  $\text{DMSO-}d_6$  bei Raumtemperatur.

Man erkennt im Aromatenbereich gut aufgelöste Absorptionen, die sich eindeutig den Protonen von **31** zuordnen lassen. Es ergeben sich weiterhin keine Hinweise auf eventuelle Nebenreaktionen oder einen unvollständigen Umsatz. Damit wird deutlich, dass die Umsetzung unter den gewählten Bedingungen nahezu quantitativ verlief. Aus dem Vergleich mit der in Kapitel V.1.1 beschriebenen *n*-Hexyl-substituierten Referenzverbindung **23** ging weiter hervor, dass die Absorption des Protons D3 aufgrund der hier vorliegenden Oligoethylenoxid-Seitenketten stärker Hochfeld-verschoben ist und mit der Absorptionsbande von Proton A6 zusammenfällt.

Auf Basis dieser Modellumsetzung erschien ein Aufbau des Koordinationspolymers **3** unter gleichen Bedingungen aber unter Einsatz aktivierter Rutheniumionen **40\*** anstelle von **24b\*** sehr erfolgversprechend. Dessen Synthese erfolgte daher gemäß Schema 36 unter exakter Beibehaltung der Reaktionsbedingungen. Zu Vergleichszwecken wurde - ebenfalls unter identischer Reaktionsführung - zusätzlich nochmals Koordinationspolymer **1** dargestellt. Die Charakterisierung der so erhaltenen Produktgemische erfolgte wieder zunächst mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Abbildung 41 zeigt typische  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der so dargestellten Ruthenium(II)-Koordinationspolymeren **1** und **3**.

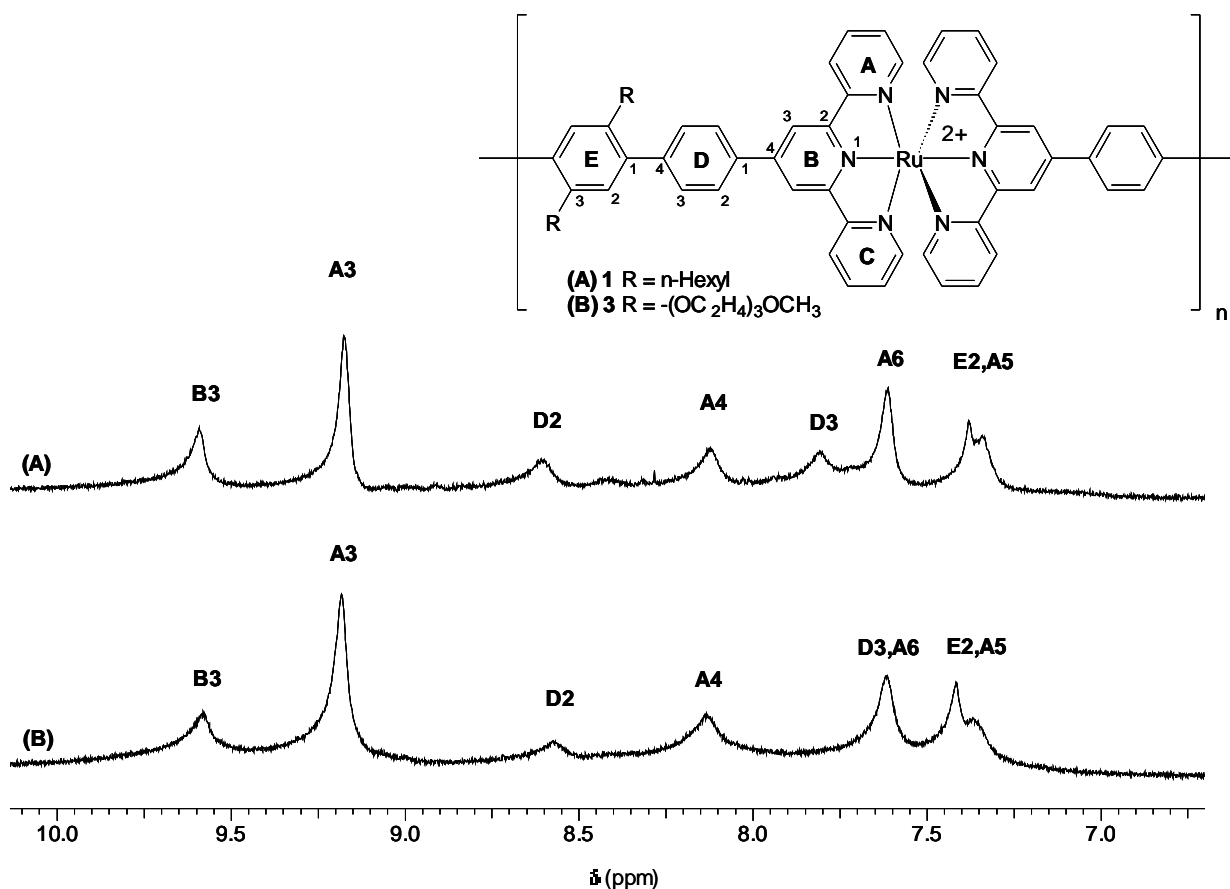


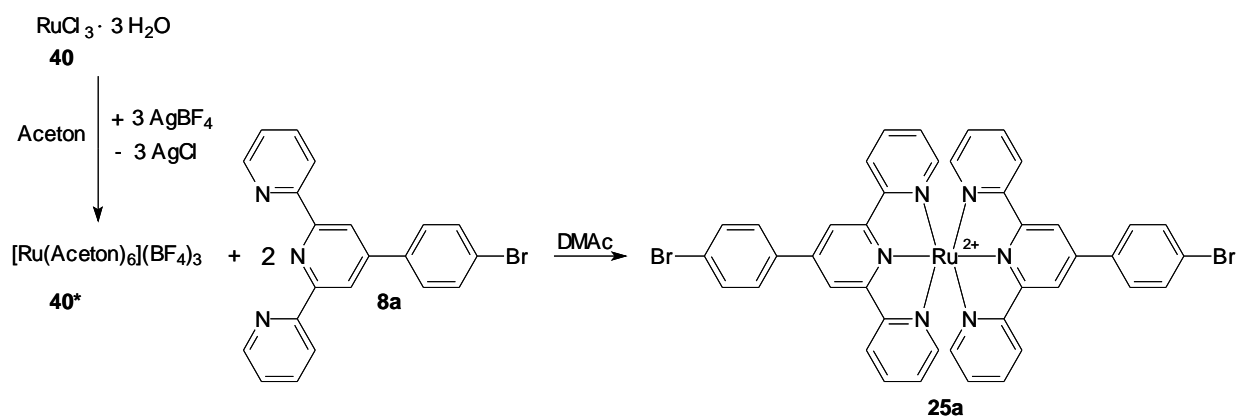
Abbildung 41: Aromatenbereich der  $^1H$ -NMR-Spektren der Koordinationspolymere **1** (A) und **3** (B), aufgenommen in  $DMSO-d_6$  bei Raumtemperatur.

Man erkennt zunächst die deutliche Verbreiterung der Absorptionen gegenüber den Absorptionen von Modellverbindung **31**. Dies kann als erster Hinweis auf die Bildung höhermolekularer Produkte gewertet werden. Weiterhin wird aus der lückenlosen Signalzuordnung deutlich, dass alle beobachteten Absorptionen den ketteninneren Wiederholungseinheiten von **3** zugeordnet werden können. Die Richtigkeit der Zuordnung kann auch anhand des Vergleichs mit dem Spektrum des bekannten Polymeren **1** bestätigt werden. Deutlich ist ebenfalls, dass die chemische Verschiebung des Signals von Proton D3 erwartungsgemäß gegenüber der des Koordinationspolymeren **1** verändert ist. Signale, die auf Verunreinigungen, Defektstrukturen oder Endgruppen schließen lassen, sind in Abbildung 41(B) nicht erkennbar. Damit hat sich offenbar unter den gewählten Bedingungen ein konstitutionell einheitliches und hochmolekulares Polymer gebildet. Aufgrund fehlender Endgruppenabsorptionen wurde in Anbetracht der Nachweisgenauigkeit der  $^1H$ -NMR-Spektroskopie der Polymerisationsgrad auf  $P_n \geq 25$  abgeschätzt.

## V.2.2 Untersuchungen zur weiteren Erhöhung des Polymerisationsgrades

Die NMR-Spektroskopie liefert nur einen sehr groben Anhaltspunkt zum erzielten Polymerisationsgrad. Es erschien daher lohnend, die Polymerisationsreaktion hinsichtlich der verschiedenen Reaktionsparameter weiter zu untersuchen, um festzustellen, ob sich Änderungen im Eigenschaftsprofil der Produkte ergeben, die eine weitere Erhöhung der Kettenlänge nahe legten. Ein Ansatzpunkt dafür war die Stöchiometrie der Edukte: Die genaue Ermittlung des eingesetzten Monomerverhältnisses war erschwert. Während die Menge des sehr reinen Ligandmonomers **6** unmittelbar über eine genaue Einwaage zu kontrollieren war, musste das Rutheniummonomer erst durch einen vorgeschalteten Reaktionsschritt unter Entfernung der Chloridliganden aus dem Rutheniumchlorid in seine aktivierte Form überführt werden. Damit waren zwangsläufig Verluste verbunden, so dass die real eingesetzte Menge an Rutheniumedukt stets mit einer gewissen Unsicherheit behaftet war. Darüber hinaus lag gemäß [143] bei dem eingesetzten, handelsüblichen  $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  lediglich angenähert ein stöchiometrisches Atomverhältnis von Rutheniumionen zu Chloridionen von 1:3 vor. Es war daher weiterhin mit einem gewissen Anteil an Verunreinigungen zu rechnen [144].

Deshalb wurde eine weitere Serie von Modellumsetzungen durchgeführt. Diese sollte eine einfache und genaue Bestimmung der letztendlich wirksamen Menge an aktivierten Rutheniumionen ermöglichen. Hierbei werden Rutheniumchlorid und 4'-(p-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin **8a** im exakt stöchiometrischen Verhältnis von 1:2 umgesetzt. Dazu wurde die Komplexbildungsreaktion zur einkernigen Verbindung **25a** ausgewählt [49]. Nach Bestimmung der gemäß Schema 38 erhaltenen Produkt- und noch verbliebender Eduktmengen wurde eine Aussage über die effektiv wirksame Rutheniumkonzentration erwartet.



Schema 38

Demgemäß erfolgte zur Darstellung des Modellkomplexes **25a** zunächst die übliche Aktivierung des  $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  mittels Silbertetrafluoroborat. Nach Abtrennung des entstandenen  $\text{AgCl}$ -Niederschlages und Austausch des Lösemittels Aceton gegen DMAc erfolgte die Zugabe des Terpyridinliganden **8a**. Zur Sicherstellung eines vollständigen Umsatzes wurden die Reaktanden dann 48 Stunden auf  $130^\circ\text{C}$  erhitzt. Anschliessend war das entstandene Produktgemisch möglichst repräsentativ zu isolieren. Daher wurde lediglich das Lösemittel abdestilliert und der erhaltene rote Feststoff mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert. Abbildung 42 zeigt ein typisches  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum.

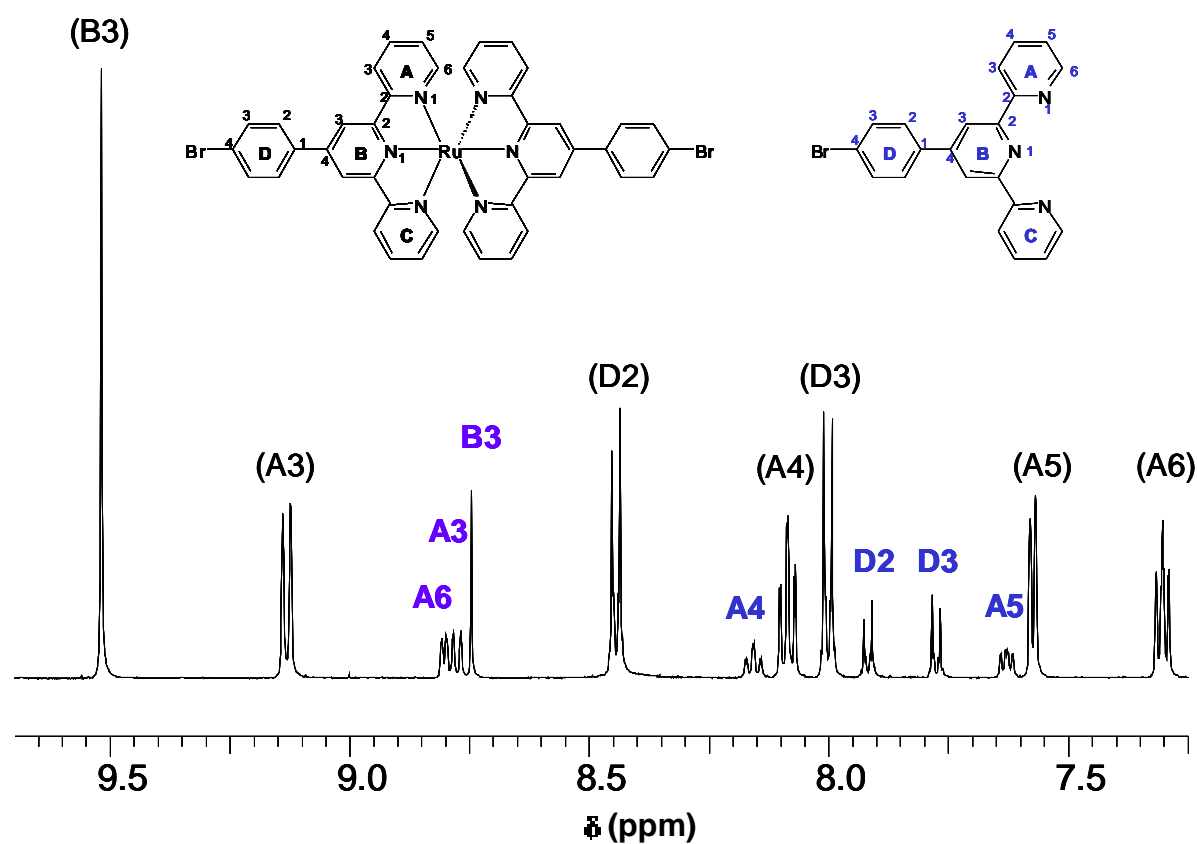


Abbildung 42: Aromatischer Bereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **25a**, hergestellt gemäß Schema 38; Schwarz und in Klammern: Atome des Reaktionsproduktes **25a**; Blau: Atome des Edukts **8a**; das Spektrum wurde in  $\text{DMSO-d}_6$  bei Raumtemperatur aufgenommen.

Die Analyse des Spektrums zeigt, dass alle intensiven Signale den Protonen des Reaktionsproduktes **25a** zugeordnet werden können. Diese sind in obiger Abbildung 42 schwarz und in Klammern gekennzeichnet. Daneben werden zusätzliche Absorptionen des verbliebenen Liganden **8a** festgestellt. Diese sind blau markiert. Ein Vergleich der Integrale ergibt, dass 25 - 30 % der Terpyridinverbindung **8a** unreaktiv verblieben waren. Darüber hinaus sind im Spektrum aber keine weiteren Absorptionen von möglichen Nebenprodukten zu erkennen.

Dies war eine wichtige Feststellung, da solche Nebenprodukte bei der späteren Polymerisation zur Bildung von „Fehlstellen“ in der Hauptkette führen könnten, wie sie beispielsweise in der nachfolgenden Abbildung 43 gezeigt werden.

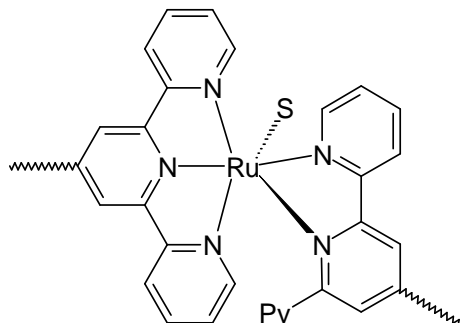


Abbildung 43

Das Verbleiben von nicht umgesetztem **8a** bei der Modellreaktion wurde darauf zurückgeführt, dass vermutlich aufgrund von Verlusten bei der Aktivierung nicht ausreichend Rutheniumionen zur Verfügung standen. Es musste deshalb untersucht werden, welche Gründe für den Unterschuss an wirksamem Ruthenium vorlagen.

Dazu wurde eine Aktivierungsreaktion von 0,95 mmol Rutheniumchlorid **40** in Aceton unter Zugabe von 3,00 mmol  $\text{AgBF}_4$  durchgeführt. Der abgetrennte Silberchlorid-Niederschlag wurde anschließend quantifiziert: Eine gravimetrische Bestimmung dieses ausgefällten Silberchloridniederschlages (**N**) ergab einen Chloridgehalt von 1,92 mmol. Die in Aceton gelösten, aktivierten Rutheniumionen wurden andererseits nach Entfernung des Lösemittels unter Erhitzen in halbkonz. Salzsäure aufgelöst und mit dest. Wasser auf ein Volumen von 1000 mL (**L1**) verdünnt. Die danach vorliegende Rutheniumkonzentration wurde mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) bestimmt. Zum Vergleich wurden weiterhin 0,98 mmol käufliches Rutheniumchlorid **40** in 1000 ml dest. Wasser gelöst (**L2**) und ebenfalls mittels AAS untersucht. Die Bestimmung der aktivierten Probe **L1** ergab einen Rutheniumgehalt von 0,81 +/- 0,02 mmol/L, während die Rutheniummenge des Referenzsystems **L2** bei 0,90 +/- 0,02 mmol/L lag.

Demnach sank die nach der Aktivierung vorliegende Rutheniumionenkonzentration von **L1** im Vergleich zur Rutheniumkonzentration vor dem Aktivierungsschritt von **L2** um 8% ab. In den Modellstudien wurden jedoch nur weitaus geringere Mengen an Rutheniumionen (ca. 70%) **40\*** mit **8a** zur Reaktion gebracht. Aufgrund der hohen thermodynamischen Stabilität und kinetischen Inertheit der Produktkomplexe **25a** [145] sollten alle nach der Aktivierung vorliegenden Rutheniumionen **40\*** mit **8a** reagiert haben. Da andererseits aber die Menge der

Chloridionen im gravimetrisch untersuchten Niederschlag **N** (1,92mmol) deutlich niedriger lag als erwartet (3 mmol), mussten daher auch nach beendeter Aktivierungsreaktion noch signifikante Mengen von „inaktivem“ Rutheniumchlorid in **L1** vorliegen.

Das wurde nun darauf zurückgeführt, dass die Chloridabspaltung im Verlauf der Aktivierungsreaktion unvollständig war, was den Beobachtungen gemäß [146] entsprach: Demnach war eine unvollständige Abspaltung von Chloridionen die Ursache, dass in frisch bereiteten wässrigen Lösungen von Rutheniumchlorid nach der Zugabe von Silberionen keine Silberchloridfällungen erhalten wurden. Erst nach einiger Zeit (insbesondere nach Zugabe von verdünnter Säure) erfolgte die Hydrolyse unter Dissoziation bzw. Abspaltung von Chloridionen. Bei Einsatz des organischen Lösemittels Aceton führte diese erschwerte Abspaltbarkeit der Chloridionen dazu, dass selbst bei verlängerter Aktivierungsdauer nur eine unvollständige Aktivierung erreicht wurde. Im vorliegenden Fall konnte aber selbst unter Zugabe von etwa 10% Wasser zur Aktivierungslösung auch bei mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluss keine Erhöhung der letztendlich aktivierten Rutheniumionenkonzentration festgestellt werden. Basierend auf diesen Ergebnissen müsste andererseits in den Modellexperimenten gemäß Schema 38 durch einen formalen Überschuss an Rutheniumchlorid eine vollständige Umsetzung erreicht werden können. Die Reaktion wurde daher unter sonst identischen Bedingungen unter Einsatz eines Überschusses von etwa 30% an  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  wiederholt. Abbildung 44 zeigt ein repräsentatives  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des so erhaltenen Produktgemisches.

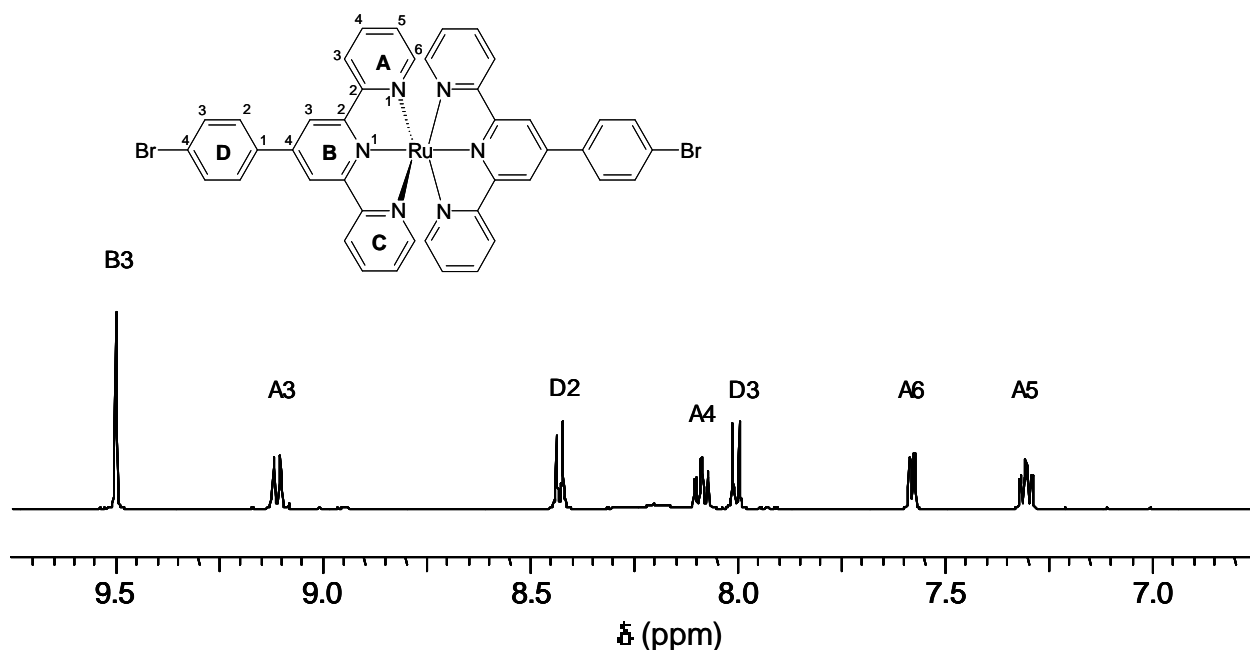


Abbildung 44: Aromatenbereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **25a**, hergestellt bei formal 30%-igem Überschuss an  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , aufgenommen in  $\text{DMSO}-d_6$  bei Raumtemperatur.

Man erkennt, dass nun keine Signale des nicht umgesetzten Terpyridinliganden **8a** mehr zu finden sind. Alle detektierten Absorptionen lassen sich vielmehr ausschließlich den Protonen des Reaktionsprodukts **25a** zuordnen. Demzufolge ist offenbar ein Überschuss von etwa 30% Rutheniumchlorid **40** notwendig, um eine vollständige Umsetzung zu **25a** zu erzielen.

Um dieses Ergebnis zu verifizieren und um die Auswirkungen der „gestörten“ Stöchiometrie auf die Produkte der Polymersynthese zu studieren, sollten im Folgenden Polymerisationsexperimente für unterschiedliche stöchiometrische Verhältnissen von **40\***:**5a** durchgeführt werden. Dazu wurde das in der üblichen Weise aktivierte Rutheniummonomer **40\*** mit Ligandmonomer **6** im Verhältnis 1:1,3 bzw. 1:1 in DMAc 2 Tage auf 130°C erhitzt. Das Reaktionsprodukt konnte durch Eintropfen der Reaktionslösung in wässrige KPF<sub>6</sub>-Lösung nahezu quantitativ als dunkelrotes Material gefällt werden. Nach dem Abfiltrieren bildete das mit dem scheinbaren Ruthenium-Überschuß erzeugte Reaktionsprodukt **3-2** einen biegsamen Film, während das andere (**3-1**) als spödes, faseriges Material vorlag. Beide Materialien lösten sich rückstandsfrei in DMSO und konnten mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden. Abbildung 45 zeigt die Aromatenbereiche der Protonen-Spektren.

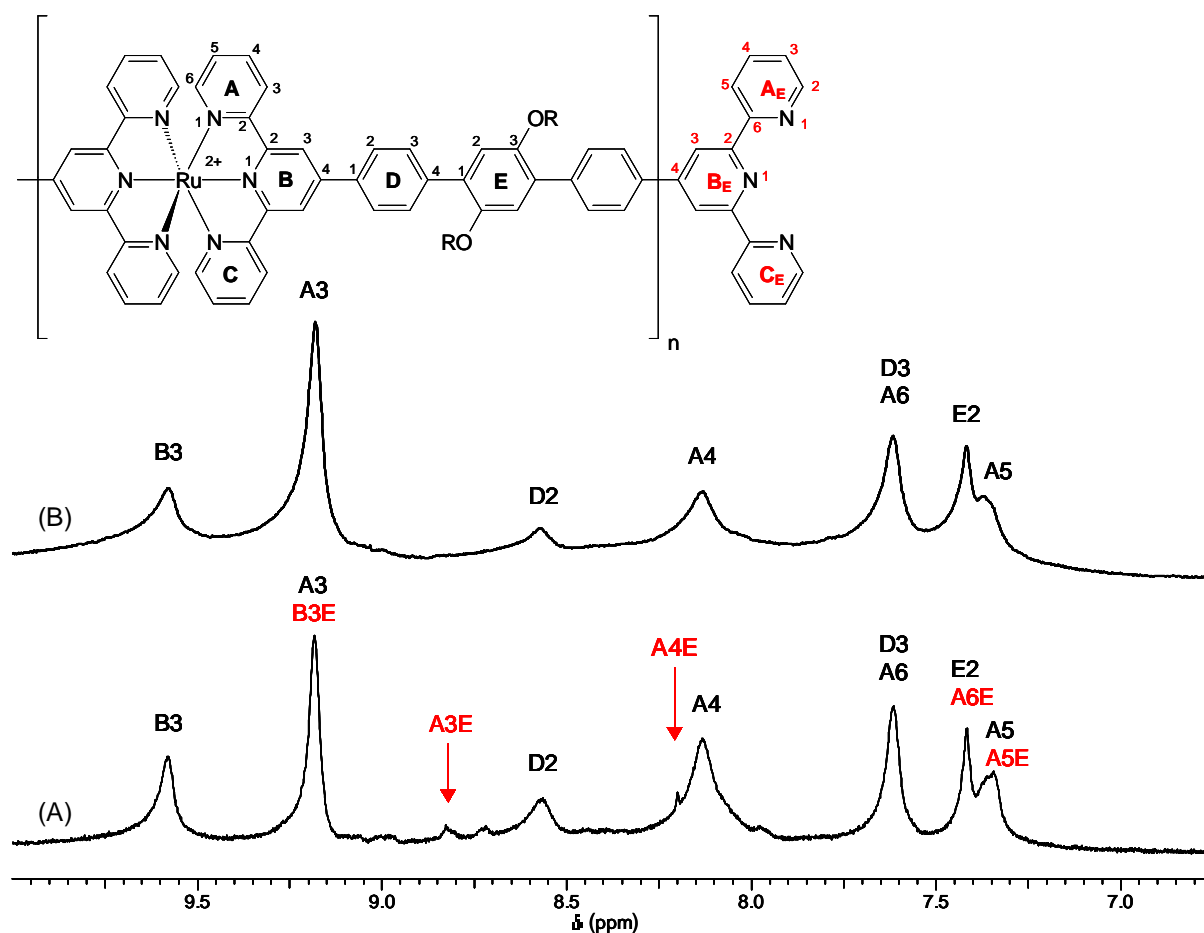


Abbildung 45: Aromatenbereiche der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren repräsentativer Polymerproben **3-1** (A) und **3-2** (B), aufgenommen in DMSO-d<sub>6</sub> bei Raumtemperatur.

In beiden Fällen lassen sich die intensiven Absorptionen den Protonen ketteninnerer Einheiten des Koordinationspolymeren **3** zuordnen. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum 38(A) zeigt daneben noch zusätzliche, intensitätsschwache Absorptionen (A3E:  $\delta \approx 8,8$  ppm und A4E:  $\delta \approx 8,2$  ppm). Nach Vergleich mit den Absorptionen des Ligandmonomeren **6** und der von Kelch an Koordinationspolymer **1** vorgenommenen Endgruppenanalyse [51] kann man diese Absorptionen Terpyridin-Endgruppen zuordnen (in Abbildung 45(B) rot markiert). Aufgrund der fehlenden Endgruppenabsorptionen war Produkt **3-2** demnach höhermolekularer als **3-1**.

Eine leistungsfähige Methode zur Bestimmung bzw. zum Vergleich von Polymerisationsgraden ist die GPC. Diese sollte im Prinzip auch zur Bestimmung der Molekulargewichte und Verteilungsbreiten von **3-1** und **3-2** geeignet sein. Im Unterschied zu den in Kapitel V.1.3 behandelten Koordinationspolymeren **2** sind die Komplexzentren von **3** zweiwertig positiv. Auch hier sollte aber die bei der Untersuchung von **2** eingesetzte Salzkonzentration ausreichen, um Polyelektrolyt-Effekte zu kompensieren. Deshalb wurden dieselben GPC-Messbedingungen zur Untersuchung von **3-1** und **3-2** gewählt, also der Einsatz einer Lösung von Lithium-Hexafluorophosphat (0,5 mol/L) in DMAc und eine Chromatographiesäule der Firma PSS (GraL linear, 10  $\mu\text{m}$ ). Als Standard diente PMMA. Abbildung 46 zeigt die Elutionskurven von **3-1** und **3-2**.

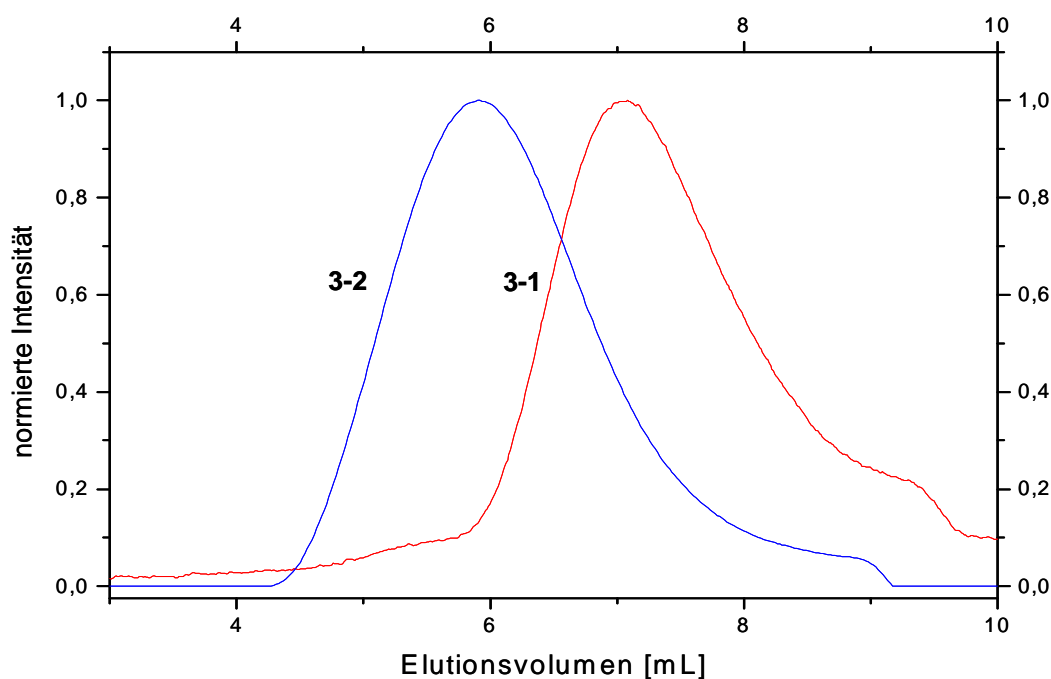


Abbildung 46: GPC-Elutionskurven der Polymere **3-1** und **3-2** in einer Lösung von 0,5 mol  $\text{LiBF}_4$  in DMAc.

Wie erwartet, benötigt **3-2** zum Durchlaufen der Chromatographiesäule ein kleineres Elutionsvolumen als die Polymerprobe **3-1**. Damit hatte auch diese Methode bestätigt, dass die Probe **3-2** im Vergleich zu **3-1** ein höheres Molekulargewicht aufweist. Um quantifizierbarere Aussagen zu erhalten, wurde mit Hilfe der Eichkurven eine Umrechnung in Molekulargewichtsverteilungskurven vorgenommen. Diese sind in Abbildung 47 gezeigt.

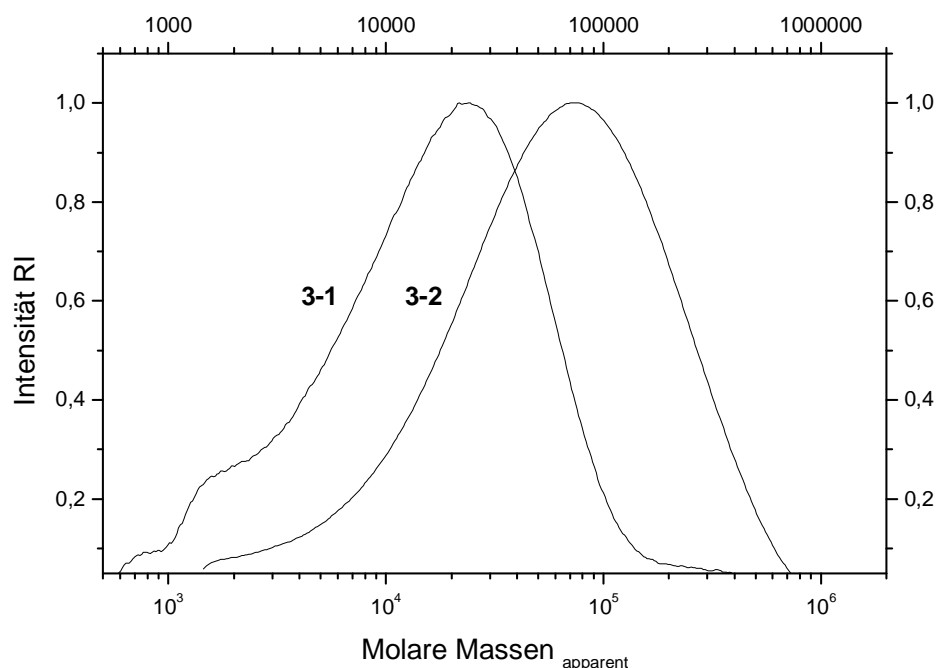


Abbildung 47: Apparente Molekulargewichts-Verteilungskurven von **3-1** und **3-2**, bestimmt durch GPC in einer Lösung von Lithiumtetrafluoroborat in DMAc (0,05 mol / L) als Eluenten; die Eichung erfolgte mit PMMA-Standards.

Die angegebenen Zahlenwerte ermöglichen allerdings wegen des ungeeigneten Standards nur Vergleiche der Koordinationspolymeren **3** untereinander: Dies liegt daran, dass mit der Verwendung der flexiblen, ungeladenen PMMA-Standards keine Rückschlüsse auf die tatsächlichen Molmassen der stäbchenförmigen Koordinationspolyelektrolyte **3** gezogen werden können. Da aber - ebenso wie bei der Diskussion in Kap. V.1.3 - alle Untersuchungen stets unter identischen Bedingungen erfolgten, war immerhin ein Chargenvergleich zulässig.

Nach den obigen Ergebnissen liegt das apparente Molekulargewicht von **3-2** erwartungsgemäß höher als das von **3-1**. Damit wurden die Ergebnisse der NMR-Endgruppenanalyse qualitativ bestätigt. In Einklang mit den Untersuchungen der bereits beschriebenen Modellexperimente muss daher zum Aufbau eines wirklich hochmolekularen Koordinationspolymeren **3**

offenbar ein 1,3:1-Verhältnis von Rutheniumchlorid und Ligandmonomer **6** eingesetzt werden.

Andererseits birgt der Einsatz eines Überschusses an Metallmonomer prinzipiell das Risiko, dass Ketten mit Metall-Termini gebildet werden, die NMR-spektroskopisch schwer quantifizierbar sind. Da bislang noch keine konkreten Informationen über Polymere **3** mit Metall-Termini [**D**] vorlagen, sollten diese nun gezielt dargestellt und untersucht werden. Aufgrund der bereits in Kapitel V. 1.3 beschriebenen Schwierigkeiten in der Analyse von Metall-terminierten Endgruppen [**D**], sollte daraufhin auch eine Überführung in besser analysierbare Endgruppen [**H**] gemäß Schema 29 erfolgen. Zunächst wurden aber die Monomere **40\*** und **6** im Einsatzverhältnis 2,6:1 unter sonst identischen Bedingungen gemäß Schema 36 umgesetzt. Auf diese Weise sollten Oligomere **3-3** mit einem sehr niedrigen zahlenmittleren Polymerisationsgrad resultieren.

Zur Abtrennung der aus statistischen Gründen überhaupt nicht umgesetzten Rutheniumionen, die sich störend auf eine spätere Analyse auswirken, wurde das Reaktionsgemisch anschließend in Wasser eingebracht, wobei ein rotes flockiges Material ausfiel. Nach dem Trocknen wurde das in sehr guten Ausbeuten erhaltene Produktgemisch **3-3** <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht. Abbildung 48 zeigt den Aromatenbereich des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums. Zu Vergleichszwecken ist zusätzlich das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des hochmolekularen Koordinationspolymeren **3-2** gezeigt.

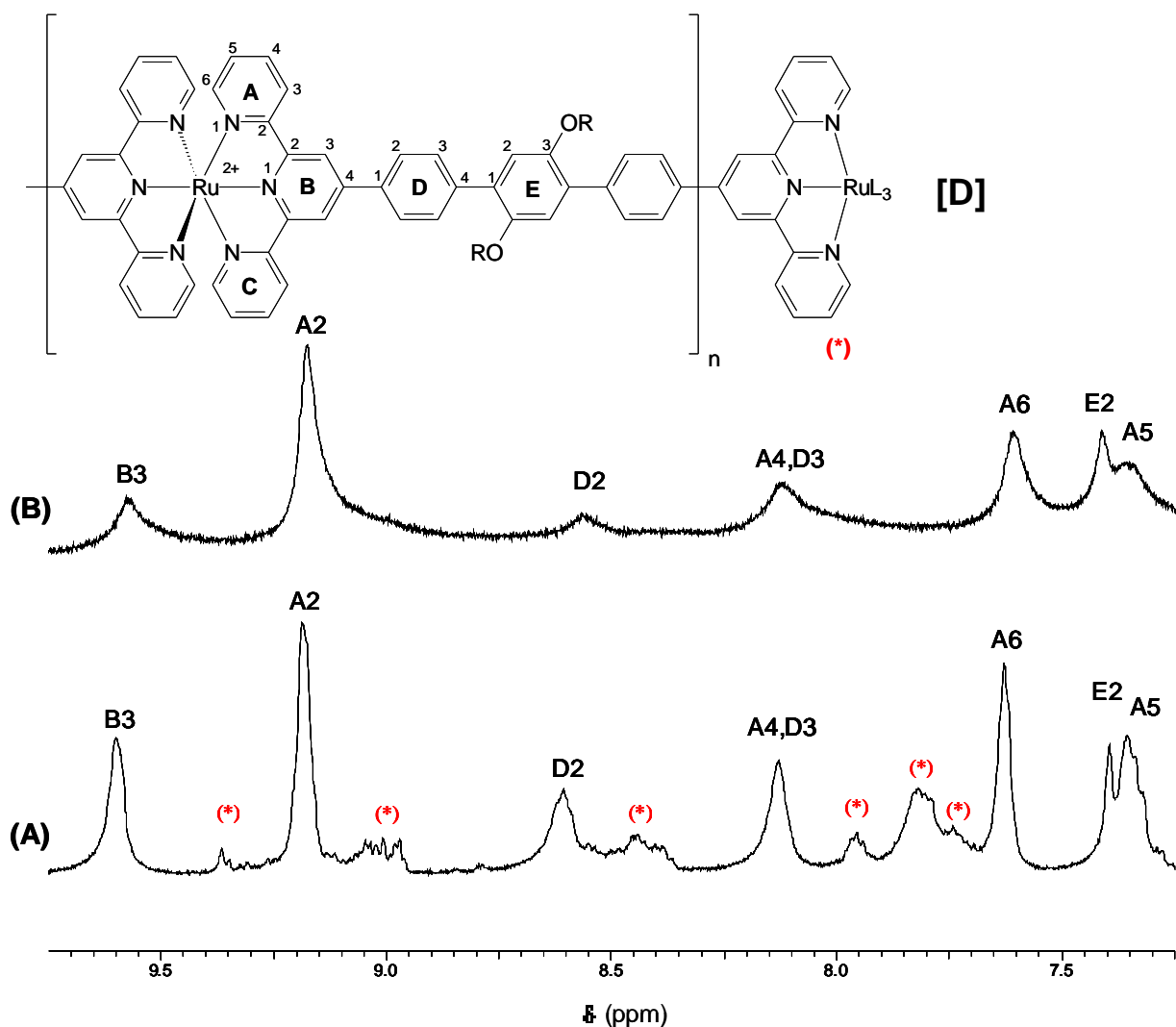
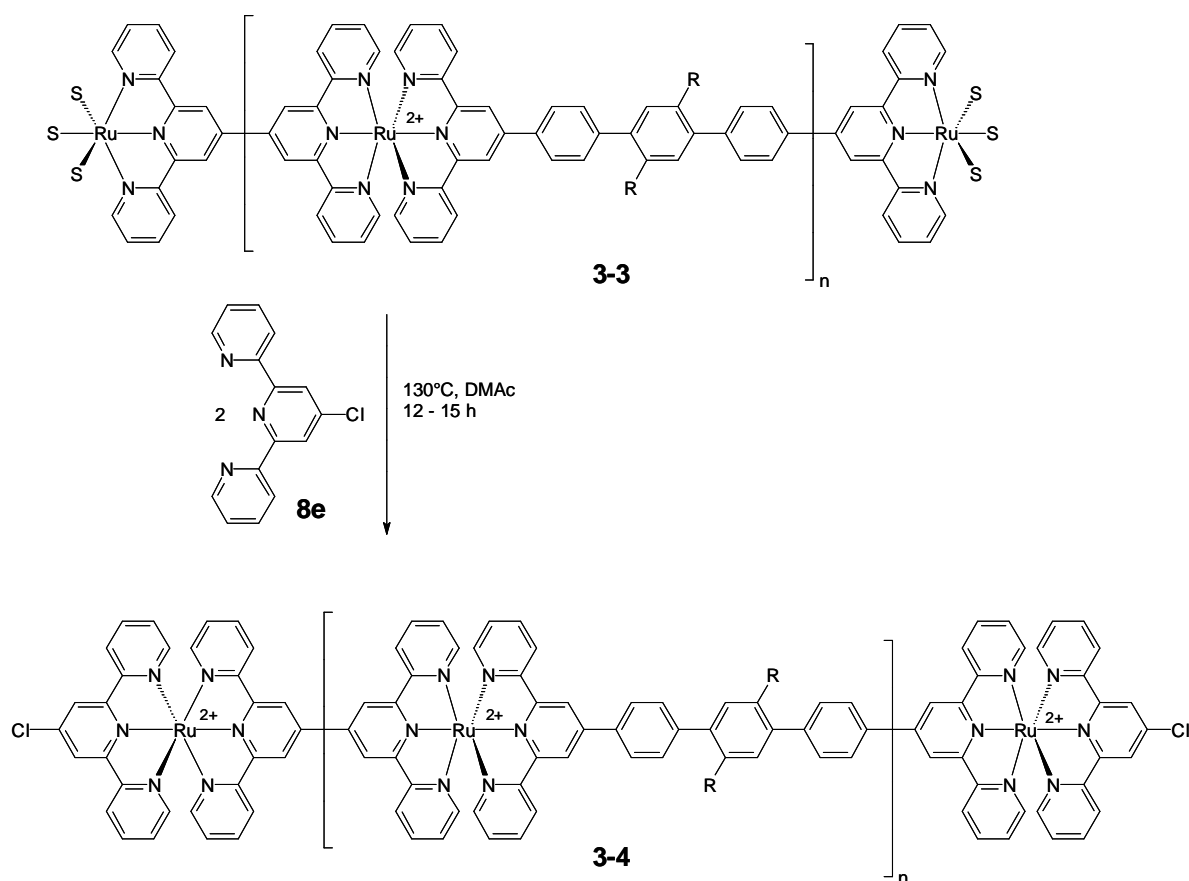


Abbildung 48: Aromatenbereiche der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von (A) **3-3** und (B) **3-1**, jeweils gelöst in  $\text{DMSO-d}_6$ , bei RT. Mittels (\*) markierte Absorptionen kennzeichnen Endgruppen **[D]**.

Wieder lassen sich die Signale größter Intensität den ketteninneren Protonen des Polymeren **3-3** zuordnen. Diese Absorptionen sind ebenfalls verarbeitet, aber im Vergleich zu denen von **3-2** deutlich schmaler. Darüber hinaus können im Spektrum (A) weitere, ebenfalls verbreiterte Absorptionen detektiert werden, die mittels (\*) markiert sind. Sie weisen chemische Verschiebungen um  $\delta \approx 7,85 \text{ ppm}$ ,  $\delta \approx 8,4 \text{ ppm}$  und  $\delta \approx 8,95 \text{ ppm}$  auf. Diese Signale entsprechen vermutlich den Metall-terminierten Endgruppen **[D]**. Da sie aber erwartungsgemäß nicht genau zugeordnet werden konnten, war keine exakte quantitative Aussage zum erzielten Polymerisationsgrad möglich. Gemäß Schema 29 in Kapitel V.1.2 sollten sich diese Ruthenium-Termini aber mit freien Terpyridinliganden **8e** sehr leicht in gut analysierbare bis-Terpyridinkomplex-Endgruppen **[H]** überführen lassen. Damit wäre es möglich, den Nachweis zu führen, dass die detektierten Absorptionen (\*) tatsächlich den vermuteten Endgrup-

pen zuzuordnen sind. Darüber hinaus könnte dann der Polymerisationsgrad mittels NMR-Endgruppenanalyse abgeschätzt werden. Aus diesen Gründen wurde Reaktionsprodukt **3-3** nachfolgend mit **8e** umgesetzt. Da die Ruthenium-Termini von **3-3** bereits in aktivierter Form vorliegen sollten, wurde keine nochmalige Aktivierung mittels  $\text{AgBF}_4$  vorgenommen, sondern das Produkt unmittelbar gemäß Schema 40 mit 4'-Chlor-2,2':6',2''-terpyridin umgesetzt.



Schema 40

Dies erfolgte durch 48-stündiges Erhitzen auf 130 °C in DMAc. Die eingesetzte Menge von **8e** entsprach der doppelten Menge von Ligandmonomer **6** des vorhergehenden Versuchs. Durch Fällung in *n*-Butanol wurde Produkt **3-4** in sehr guten Ausbeuten erhalten. Zur Abtrennung eines eventuell noch vorhandenen Ligandüberschusses **8e** wurde das Produkt nochmals in DMAc gelöst und erneut mit Wasser ausgefällt. Dieser Reinigungsprozess wurde mehrfach wiederholt. Die in  $\text{DMSO-d}_6$  rückstandsfrei lösliche Probe wurde anschliessend mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert. Abbildung 49 zeigt den Aromatenbereich des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **3-4**.

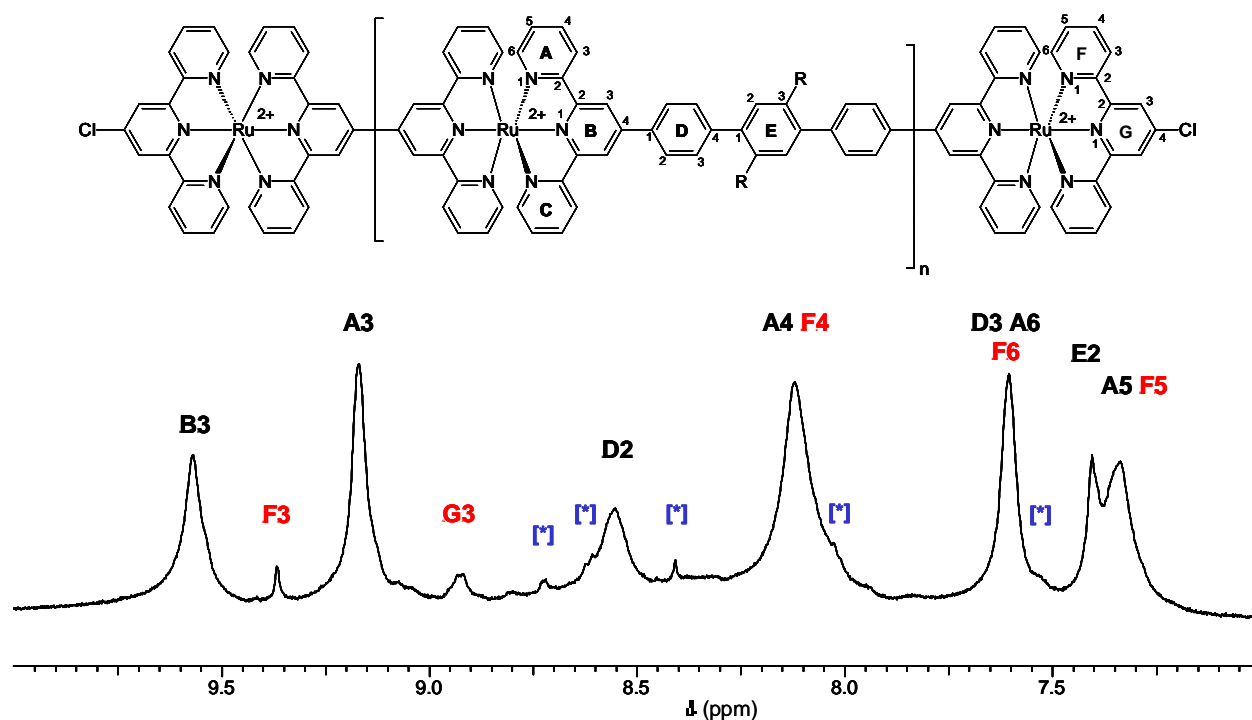


Abbildung 49: Aromatenbereich des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von **3-4**, gelöst in DMSO-d<sub>6</sub> bei Raumtemperatur.

Die intensiven Absorptionen können wieder den Protonen der Wiederholungseinheiten des Koordinationspolymers **3** zugeordnet werden. Die in Abbildung 49 mit einem Stern markierten Absorptionen bei  $\delta \approx 7,85$  ppm,  $\delta \approx 8,4$  ppm und  $\delta \approx 8,95$  ppm werden hingegen nicht mehr gefunden. Stattdessen treten neue Signale auf, z.B. bei  $\delta \approx 9,4$  ppm und 8,9 ppm. Zusätzlich werden signalschwache Absorptionen identifiziert, die in Abbildung 49 mit einem Stern [\*] markiert sind. Diese Absorptionen konnten nach Vergleich mit den NMR-Spektren von **8e** den Protonen dieser zur Reaktion eingesetzten Terpyridinverbindung zugeordnet werden. Aufgrund der nur geringen Menge von **8e**, die keinen störenden Einfluss auf die weitere Analyse hatte, wurde von weiteren Versuchen zur Abtrennung von **8e** abgesehen.

Über einen weiteren Spektrenvergleich mit Modellkomplex **31** konnten die detektierten Endgruppensignale eindeutig den Protonen von [**H**] zugeordnet werden. Abbildung 49 beweist demnach die erfolgreiche Überführung der Endgruppen [**D**] in Endgruppen [**H**]. Damit konnten gleichzeitig auch die zusätzlichen Absorptionen (\*) im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Abbildung 48(A) als Ruthenium-terminierte Endgruppen [**H**] der Verbindung **3-4** identifiziert werden. Durch Integration der Absorptionen ketteninnerer und terminaler Protonen von **3-4** wurde dessen Polymerisationsgrad auf 5-6 abgeschätzt. Ebenso wie die Verwendung eines Überschuss an Ligand **6** zu niedrigen Polymerisationsgraden führte, resultierten bei Einsatz eines

Überschusses an Metallmonomer **40\*** nur noch Oligomere. Dies bestätigte die Richtigkeit der Ausführungen in Kap. III.12.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Polymerisationsparameter, die bereits zur Darstellung von Koordinationspolymeren **1** erarbeitet worden waren, auch erfolgreich zur Synthese von **3** verwendet werden können. Im Folgenden sollte nun auch die Kinetik des Kettenwachstums näher untersucht werden.

### ***V.2.3 Die Gesetzmäßigkeiten des Kettenwachstums***

Einen unmittelbaren Einblick in die Gesetzmäßigkeiten des Kettenwachstums von Polykondensaten liefert der Zusammenhang zwischen dem mittleren Polymerisationsgrad der wachsenden Polymerketten, dem Umsatz und der Stöchiometrie der eingesetzten Monomere. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Polykomplexbildungsreaktion sollte geprüft werden, wie gut die Übereinstimmung von tatsächlich ermittelten Messdaten mit den Erwartungen auf der Basis der in Kapitel III.11 und III.1.2 beschriebenen Überlegungen war.

Nach Gl. (4) hängt der Polymerisationsgrad bei exakter Einhaltung einer 1:1 Stöchiometrie der Monomeren nur noch vom Umsatz ab. Eine Bestimmung des Umsatzes während der Reaktion sollte mittels UV/Vis-Spektroskopie erfolgen können. Gemäß Kapitel III.1.2 sollte hierbei stets davon ausgegangen werden, dass die Anlagerung des zweiten Liganden viel schneller verläuft als die des ersten. Damit sollte nur der Umsatz des *Bis*(Ligand)-Ruthenium-Komplexes detektiert werden. Der so bestimmte Reaktionsumsatz sollte anschließend mit den Ergebnissen einer GPC-Analyse in Beziehung gebracht werden können. Diese Korrelation der Zeit-Umsatz-Kurven mit den entsprechenden apparenten Molekulargewichten sollte damit eine grobe Aussage zur Gültigkeit der Carothers-Gleichung auch für den betrachteten Kettenwachstumsmechanismus ermöglichen. Aufgrund der höheren Präzision erfolgte die Korrelation von Umsatz und Reaktionszeit in der vorliegenden Arbeit zunächst nicht mittels Beobachtung des Polymerwachstums selbst, sondern anhand von Untersuchungen zum Aufbau der einkernigen Modellverbindung **25a** gemäß Schema 38. Diese Vorgehensweise wurde als legitim erachtet, da die Bildung der polymeren Komplexe hinsichtlich Umsatz und Reaktionszeit mit dem Aufbau dieser Referenzverbindung gut übereinstimmen sollte. Dies liegt daran, dass sich die einzelnen Komplexzentren im Verlauf der Polykondensationsreaktion wegen ihres großen Abstandes in den Polymerketten **3** nicht gegenseitig beeinflussen [49].

Die Verfolgung der Modellreaktion zur Bildung von **25a** erfolgte über die Intensitätszunahme einer Absorption bei einer ausgewählten Wellenlänge. Bei dieser sollte der Produktkomplex möglichst stark absorbieren, das Edukt aber möglichst nicht. Daher wurden zuerst die Absorptionsspektren der für die Umsetzungsreaktion (Schema 38) benötigten Edukte **40\*** und **8a** mit dem Spektrum des Reaktionsproduktes **25a** verglichen. Zum Nachweis des aktivierten Rutheniumkomplexes **40\*** nach Umsetzung von  $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{AgBF}_4$  wurde zusätzlich eine Lösung von **40** in DMAc untersucht. Abbildung 50 zeigt die am Einstrahlphotometer (Tidas II) ermittelten UV/Vis-Spektren der an der Synthese von **25a** beteiligten Reaktanden, gemeinsam mit dem Spektrum des Produkts.

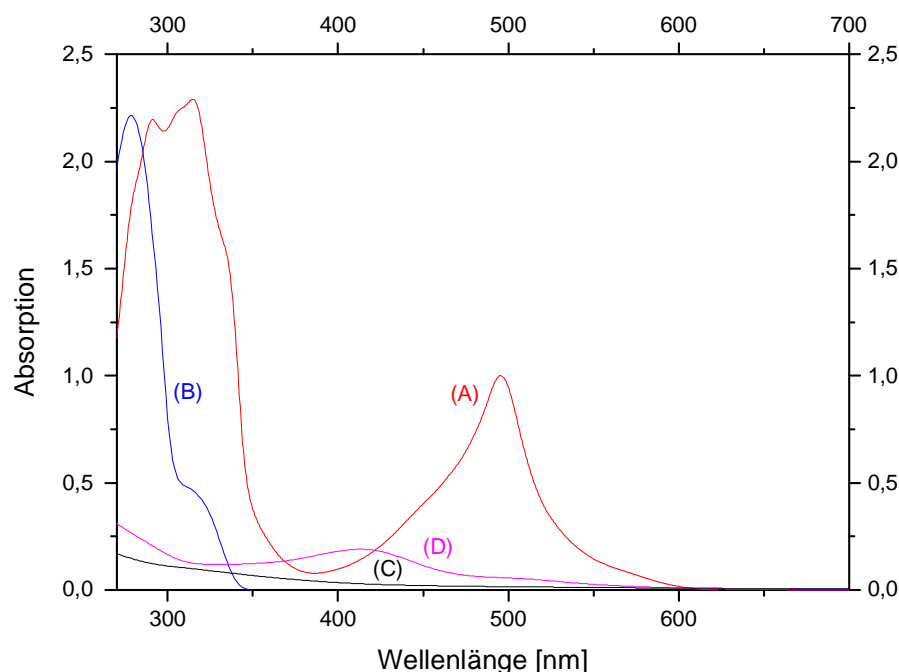


Abbildung 50: UV/Vis-Spektren des gebildeten Rutheniumkomplexes **25a** [0,0278 mmol/L] (A); des Liganden **8a** [0,0556 mmol/L] (B); des aktivierten Rutheniumkomplexes **40\*** [0,0278 mmol/L] (C); von  $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  **40** [0,0361 mmol/L] (D), gelöst in DMAc bei 130 °C.

Im UV-Bereich zwischen 250 nm und 350 nm sind die Absorptionen der aromatischen  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergänge von **8a** und von **25a** gut erkennbar. Die Absorptionen der Rutheniumverbindungen **40** und **40\*** im UV-Bereich sind deutlich schwächer als die von **8a** und **25a**. Im optisch sichtbaren Bereich zeigt  $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  bei einer Wellenlänge von 420 nm ein Absorptionsmaximum, während die Absorption des aktivierten Rutheniumkomplexes **40\*** oberhalb von 400 nm nur noch sehr schwach ausgeprägt ist. Oberhalb Wellenlängen von 350 nm (sichtbarer

Bereich) absorbiert Ligand **8a** nicht. Dagegen besitzt der Produktkomplex **25a** im sichtbaren Bereich eine sehr intensive Absorption, deren Maximum bei 495 nm liegt. Gemäß [147] kann dieser Absorption ein Metall-Ligand-Charge-Transfer-Übergang zugeordnet werden. Wie die genaue Auswertung ergab, ist die Intensität der MLCT-Bande von **25a** bei  $\lambda_{\text{MLCT}} = 495$  nm um den Faktor 70 größer als die der aktivierten Rutheniumionen bei gleicher Wellenlänge. Damit unterscheidet sich seine Absorption hinreichend deutlich von denjenigen der eingesetzten Ruthenium-Ausgangsverbindungen und des freien Liganden **8a**. Der Extinktionskoeffizient wurde bei diesen Bedingungen in DMAc zu  $\epsilon_{(495\text{nm})} = 36000$  L / (mol cm) bestimmt. Aufgrund dieses hohen Extinktionskoeffizienten wurde die Absorption bei 495 nm zur Verfolgung der Komplexbildungsreaktion zu **25a** ausgewählt.

Damit eine *in situ*-Verfolgung der Reaktion möglich war, wurde eine Tauchsonde in Verbindung mit einem UV/Vis-Photodiodenarraygerät eingesetzt, wobei UV/Vis-Spektren der zu untersuchenden Reaktionslösung im zeitlichen Abstand von jeweils  $\Delta t = 3$  Minuten aufgenommen wurden. Dieses Meßsystem musste nämlich gerade zu Beginn der Reaktion schnell sehr verlässliche Werte liefern. Für die Experimente selbst wurde die berechnete Menge aktivierter Rutheniumverbindung hergestellt, in DMAc gelöst und diese Lösung auf 130°C temperiert. Nach Messung der ersten UV/Vis-Spektren konnte zunächst die Intensität der Absorption von **40\*** bei 495 nm ermittelt werden. Auf diese Weise konnte der durch Absorption von **40\*** verursachte systematische Fehler im Vergleich zur Intensität des Produktkomplexes **25a** nochmals abgeschätzt werden. Nach rascher Zugabe des Terpyridinliganden **8a** konnte die Reaktion innerhalb der nächsten 20 Stunden UV/Vis-spektroskopisch gut verfolgt werden. Abbildung 51 zeigt (a) den zeitlichen Verlauf der Intensität der ausgewählten Absorption (bei 495 nm) in der untersuchten Lösung und (b) den zeitlichen Verlauf der Absorptionsunterschiede  $\Delta A$ , die bei jeder Messung im Abstand von  $\Delta t$  ermittelt wurden.

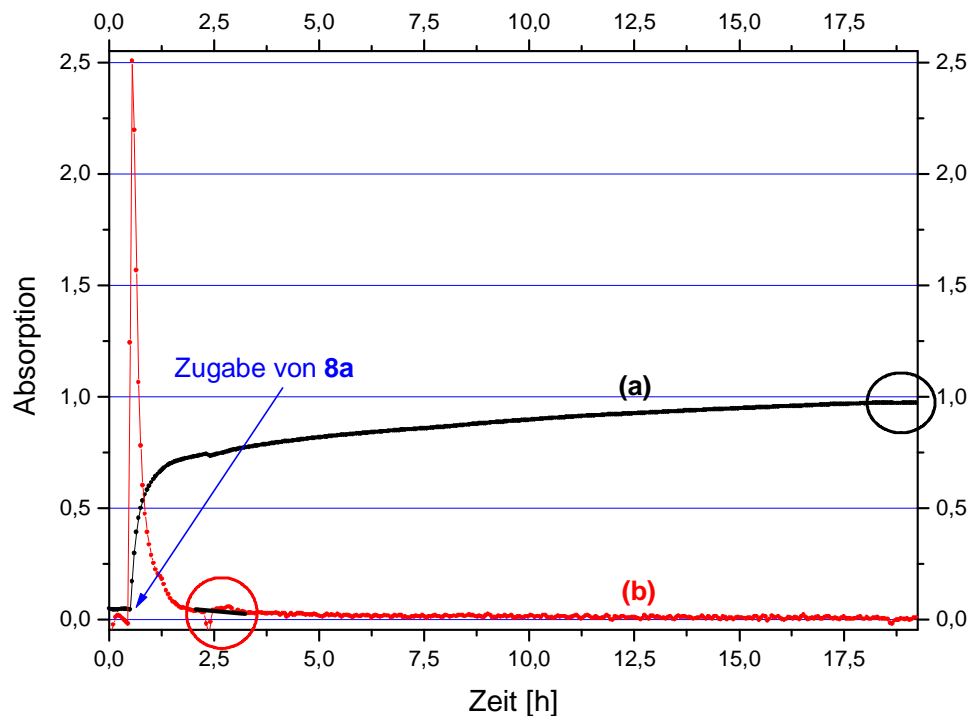


Abbildung 51: (a) Zeitliche Entwicklung des Maximums der Absorptionsbande bei 495 nm im Verlauf der Reaktion gemäß Schema 38 (schwarz). Zeitlicher Verlauf der Absorptionsänderungen  $\Delta A$  des Absorptionsbandenmaximums bei 495 nm jeweils zweier nachfolgender Messungen im zeitlichen Abstand von  $\Delta t$  (rot). Schwarzer Kreis: Reaktionsende nach 18-stündiger Reaktionsdauer; Roter Kreis: Plötzlich auftretende Veränderungen der Absorptionsänderungen  $\Delta A$ .

Die individuellen Messpunkte wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit jeweils durch Linien verbunden. Die im roten Kreis dargestellten plötzlichen Schwankungen von  $\Delta A$  bzw. der Absorptionen zwischen ca. 2,4h und 3h sind vermutlich auf fehlerhafte elektrische oder elektronische Kontaktierung zurückzuführen. Ähnliche Signaländerungen wurden aber bei Erschütterungen der Messapparatur oder Neustart eines Messzyklus an vergleichbaren Untersuchungen festgestellt. Man erkennt darüber hinaus, dass der Kurvenverlauf ab 3h (bei Glättung der Unregelmäßigkeiten von  $\Delta A$ ) die vor der Störung aufgenommene Kurve sinnvoll weiter fortsetzt.

Gemäß Abbildung 51 steigt die Absorption der untersuchten Bande innerhalb der ersten zwei Stunden der Reaktion stark. Diese Zunahme verlangsamt sich dann mit fortschreitender Reaktionsdauer und verschwindet ab 18 Stunden fast vollständig. Der Anstieg der Intensität der Absorption bei 495 nm kann auch anhand der zeitlichen Absorptionsänderungen  $\Delta A$  gut verfolgt werden: Nach zwei Stunden liegt diese bei 0,05 / h, während sie nach 5 Stunden nur

noch 0,025 / h beträgt. Hingegen liegt die detektierte Änderung bei 18 Stunden unterhalb der Nachweisgrenze des Spektrometers:  $\Delta A / \Delta t \leq 1 \cdot 10^{-4} / \text{h}$ . Nach dem Gesetz von Lambert-Beer kann die maximal mögliche Absorption (bei 495 nm) aus dem ermittelten molaren Extinktionskoeffizienten, der Meßstrecke der Tauchsonde (0,2 cm) und der eingesetzten Ligandkonzentrationen **8a** zu 0,967 berechnet werden. Diese stimmt gut mit der hierbei bestimmten Absorption von 0,972 überein.

Damit konnte nach 18 h die Reaktion als abgeschlossen betrachtet werden. Wegen der irreversiblen und nebenproduktfreien Komplexbildungsreaktion musste darüber hinaus nach dieser Reaktionszeit eine vollständige Umsetzung von **40\*** und **8a** zu **25a** erfolgt sein. Um abzuschätzen, innerhalb welcher Fehlergrenzen dieser Wert lag, wurde der Mittelwert der Abweichungen von der Nulllinie vor Zugabe des Liganden **8a** herangezogen:  $\Delta \{ \Delta A / \Delta t \} = 7.5 \cdot 10^3 / \text{h}$ . Innerhalb dieses Bereiches lagen Reaktionszeiten zwischen 14 und 18 Stunden, so dass sich ein zeitlicher Fehlerbereich von etwa 4 Stunden ergab, innerhalb dessen die ermittelte Reaktionszeit bis zum vollständigen Umsatz lag. Dieser Fehlerbereich berücksichtigt Inhomogenitäten der Reaktionslösung, adsorptive Effekte an der Oberfläche der Tauchsonde und apparativ bedingte Messungenauigkeiten.

Aufgrund dessen wurde für alle folgenden Betrachtungen ein vollständiger Umsatz für Reaktionszeiten angenommen, die oberhalb von 18 Stunden lagen. Damit konnten alle vorangegangenen Absorptionsdaten nun unmittelbar in einen Umsatz umgerechnet werden. Die nachfolgende Abbildung 52 zeigt nochmals den schon in gemäß Abbildung 51 gezeigten Verlauf der Absorptionsmaxima bei 495 nm, jetzt aber zusammen mit den Umsätzen als Funktion der Reaktionszeit.

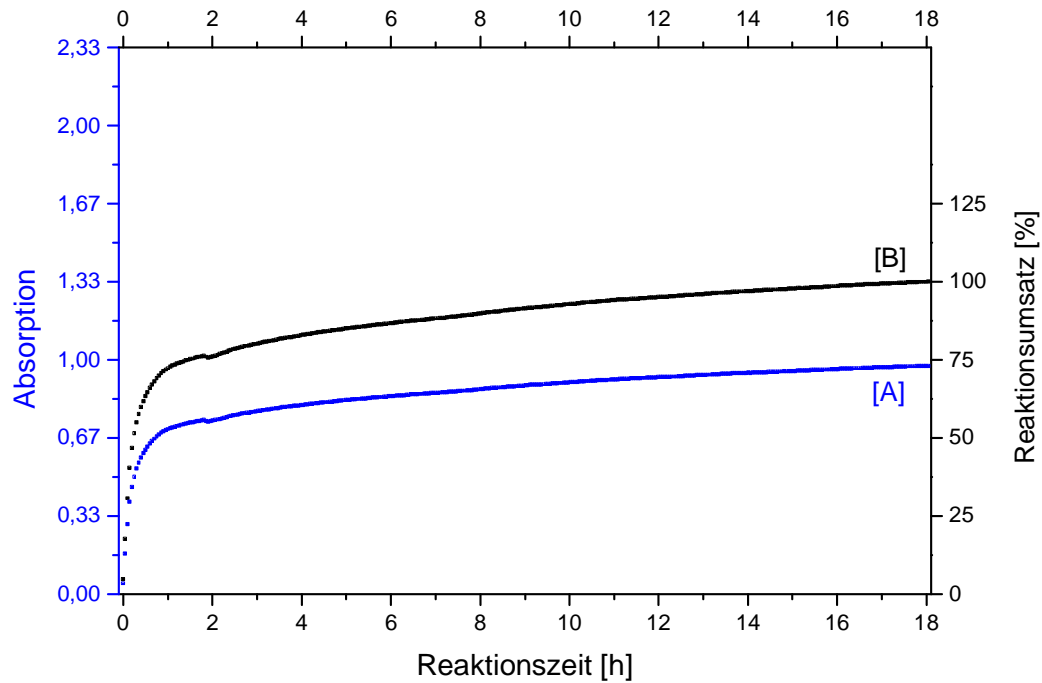


Abbildung 52: Auftragung der zeitlichen Entwicklung des Maximums der Absorptionsbande bei 495 nm der Reaktionslösung A; Auftragung des daraus berechneten Umsatzes gegen die Reaktionszeit B.

Zur Veranschaulichung der Abhängigkeit von Reaktionsumsatz und Reaktionszeit sind nachfolgend einige charakteristische Umsätze und ihre zugehörigen Reaktionszeiten in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5: Reaktionszeiten und korrespondierende Umsätze für die Darstellung von **25a** unter den hier gewählten Reaktionszeiten

Reaktionszeit nach Zugabe von $[\text{Ru}(\text{solv.})_6]^{3+}$ zu <b>8a</b> [h], [min]	Bestimmter Umsatz [%]
6 min	30,6
15 min	51,4
1h 31 min	75,1
2h 58 min	80,0
8h 7 min	90,0
11h 57 min	95,0
14h 1 min	97,0
16 h 32 min	99,0
18 h	100

Demnach ist bereits nach 15 Minuten die Hälfte des eingesetzten Liganden **8a** in Komplex **25a** eingebunden. Nach 1 ½ Stunden sind 75 % der Komplexverbindung **25a** entstanden, während sich nach etwa 8 Stunden 90% der Komplexverbindung gebildet hat. Innerhalb von 14 Stunden war schliesslich 97 % der Komplexverbindung **25a** gebildet. Die Umsatzbestimmung der letzten vier Stunden befand sich bereits innerhalb der oben abgeschätzten Fehlergrenzen, was aufgrund des geringen Umsatzes zu 3 % für die Untersuchung von Modellkomplexen aber nur von untergeordneter Bedeutung war. Verhielt sich jedoch die zu untersuchende Polykomplexbildungsreaktion nach den Gesetzmäßigkeiten der Polykondensationsreaktionen, dann sollten sich diese Ungenauigkeiten stärker auswirken, da nach Gl (4) für hohe Umsätze mit einem signifikanten Anstieg des Molekulargewichts zu rechnen war.

Damit das Molekulargewicht der eigentlich zu betrachtenden Polymere nun mit der oben bestimmten Reaktionszeit-Umsatzbeziehung in Bezug gebracht werden konnte, musste es mit den Reaktionszeiten in Beziehung gesetzt werden. Dann sollte allerdings nur bei Kenntnis der absoluten Molmassen eine Umsatz-Molekulargewichts-Korrelation gemäß der durch das Carothers-Gesetz beschriebenen Gesetzmäßigkeiten (Gl. 4) resultieren. Mittels der GPC-Untersuchungen werden mit den verwendeten PMMA-Standards aber nur apparente Molekulargewichte des Polymers erhalten. Daher könnte der Vergleich der ermittelten Umsatz-Molekulargewichts-Beziehung mit den nach Gl. (4) ermittelten Werten umgekehrt eine Ab-

schätzung des Fehlers erlauben, der sich durch die Verwendung des eher ungeeigneten Standards ergab.

Zunächst wurde daher eine Polymerisationsreaktion des Ligandmonomers **6** mit aktivierten Rutheniumionen **40\*** im stöchiometrischen 1:1-Verhältnis gemäß Schema 36 durchgeführt. Im Verlauf der Polymerisationsreaktion wurden Proben bei jeweils unterschiedlichen Reaktionszeiten entnommen. Um deren Kettenwachstum zuverlässig sofort nach der Entnahme zu beenden, wurden diese in Wasser überführt, wobei die polymeren Produkte **3** ausgefällt und anschliessend abzentrifugiert sowie getrocknet wurden. Diese Aufarbeitungsmethode hatte auch den Vorteil, dass noch nicht umgesetzte Rutheniumionen in der wässrigen Lösung verblieben und die nachfolgende Analytik daher nicht störten. Um darüber hinaus zu überprüfen, ob eine vollständige Umsetzung zum Polymeren **3** nach Ablauf der oben bestimmten Reaktionszeit von 18 Stunden erfolgt war, wurde der Reaktionsansatz nach dieser Zeit in Wasser überführt und die Masse des getrockneten polymeren Niederschlages durch Rückwaage ermittelt. Unter Einberechnung der Massen der zuvor entnommenen Proben wurde so die Ausbeute des Polymers **3** ermittelt. Sie lag – übereinstimmend mit dem am Modellsystem bestimmten Umsatz – bei 100%. Anschliessend wurden alle Proben mittels GPC unter den oben spezifizierten Messbedingungen (DMAc / Lithiumtetrafluoroborat (0,5 mol / L)) analysiert. Von Interesse war insbesondere die Entwicklung von Molekulargewicht mit der Zeit. Abbildung 53 zeigt exemplarisch die Verteilungskurven der nach 10, 40 Minuten und etwa 4 ½ Stunden entnommenen Proben.

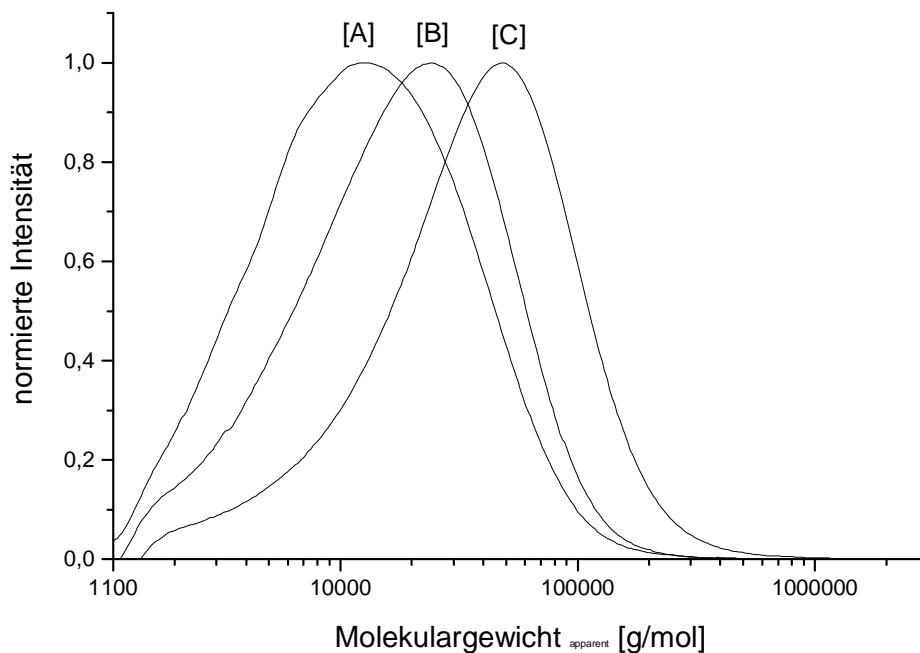


Abbildung 53: Mittels GPC ermittelte Verteilungskurven von Proben 3 nach [A] 10 Minuten, [B] 40 Minuten und [C] ca. 4 1/2 Stunden Reaktionszeit, gelöst in einer 0,5 molaren Lösung von  $\text{LiBF}_4$  in DMAc. Auftragung: normierte Intensität versus Molekulargewicht nach Kalibration gegen PMMA-Standard

Die Verteilungskurven sind durchweg monomodal. Weiterhin ist ersichtlich, dass das mittlere Molekulargewicht mit fortschreitender Reaktionszeit erwartungsgemäß zunimmt. Die absoluten Werte sind, wie schon erläutert, unter dem Vorbehalt zu sehen, dass die Eichung gegen PMMA erfolgte. Darüber hinaus wies die Übereinstimmung des Umsatzes von 100 % mit dem am Modellsystem bestimmten Umsatz auf die bereits vorn beschriebene Annahme hin, dass die Bildung der einzelnen *bis*-Chelatkomplex-Substrukturen im Polymeren als Sequenz voneinander unabhängiger Einzelereignisse betrachtet werden konnten. Damit war es sehr wahrscheinlich, dass Zeitrahmen und zeitlicher Ablauf der Polymerisationsreaktion (im Rahmen der Fehlergrenzen) mit denen der Modellreaktion zur Darstellung von **25** näherungsweise übereinstimmten sollten. Die dafür ermittelte Reaktionszeit-Umsatz-Beziehung erschien daher auch zur Bestimmung polymerer Umsätze geeignet.

Nach Kenntnis der Reaktionszeiten der Polymerproben konnte damit nun deren Umsatz ermittelt werden. Die untere Tabelle 6 enthält die mittels GPC bestimmten apparenten zahlenmittleren Molekulargewichte (bzw. Polymerisationsgrade und Verteilungsbreiten) in Abhängigkeit der jeweils ermittelten Umsätze.

Tabelle 6

Reaktionszeit [h]	Umsatz [%]	$M_{n,apparent}$ [g/mol]	$P_n$
10 min	42,3	5527	6,9
22 min	58,2	9080,4	8,1
40 min	67,2	10676	9,6
1 h 5 min	72,8	14255	12,8
1 h 31 min	75,2	16118	14,4
2 h 20 min	78,4	14875	13,3
3 h 25 min	81,4	16893	15,1
4 h 40 min	84,3	19982	17,9
17 h 20 min	99,5	25853	23,1
18 h	100	41665	37,3

Der Zusammenhang zwischen apparentem Molekulargewicht und Umsatz kann anschaulicher graphisch dargestellt werden. Zum Vergleich ist in Abbildung 54 (B) eine berechnete Kurve dargestellt: Man erhält sie nach Multiplikation der nach Gl.4 bestimmten Umsatz-abhängigen Polymerisationsgrade mit der molaren Masse der Wiederholungseinheiten des Polymers 3.

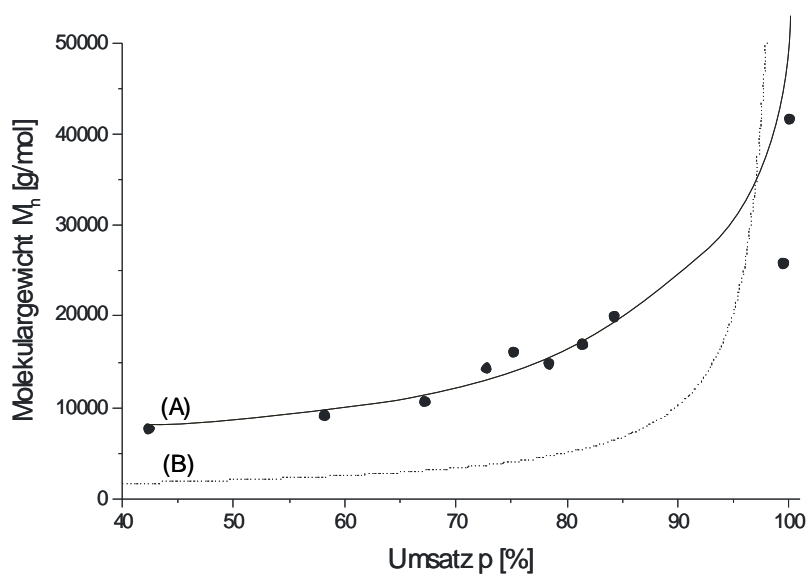


Abbildung 54: Auftragung der apparenten zahlenmittleren Molekulargewichte des Koordinationspolymers 3 gegen den Umsatz (A); nach Gl. (4) und der molaren Masse der ketteninneren Wiederholungseinheit, berechnete Auftragung der Molekulargewichtsänderungen gegen den Umsatz (B).

Nach der oben bestimmten Beziehung der apparenten Molekulargewichte zum Reaktionsumsatz gemäß Abbildung 54(A) steigen die Molekulargewichte ebenso wie die berechnete Molekulargewichts-Umsatz-Korrelation (Abbildung 54 (B)) an. Unterhalb von Umsätzen von 85% sind die apparenten Molekulargewichte noch größer als die in Abbildung 54(B) gezeigten Werte. Bei hohen Umsätzen näherten sich die apparenten Molekulargewichte den absoluten Werten an. Erst bei sehr hohen Umsätzen (> 97%) steigen die berechneten Molekulargewichte stärker an als die ermittelten apparenten Molekulargewichte.

Der ähnliche Verlauf der beiden Kurven bestätigte zunächst die in Kap. III.1.2 vorgenommenen Überlegungen. Die vom Umsatz abhängenden, absoluten Molekulargewichte sollten gemäß (Gl.4) berechnet werden können. Im Vergleich zu diesen konnten so die ermittelten apparenten Molekulargewichte auf den durch Kalibration gegen PMMA-Standards verursachten Fehler zurückgeführt werden. Die auffällig höheren apparenten Molekulargewichte stäbchenförmiger Oligomere von **3** bei Umsätzen von etwa 85% wurden auf ihr höheres hydrodynamische Volumen gegenüber dem knäueförmigen PMMA-Standard (desselben absoluten Molekulargewichts) zurückgeführt. Bei höheren Umsätzen ist mit der Annäherung der apparenten Molekulargewichte gegenüber den ermittelten Molekulargewichten eine Veränderung des hydrodynamischen Volumens der Koordinationspolymere **3** verbunden: Offenbar nähert sich die stäbchenförmige Gestalt mit steigenden Molekulargewichten, bzw. Polymerisationsgraden einer knäueförmigen Konstitution an (so wie sie in PMMA auch vorlag). Dieser Wandel bei höheren Polymerisationsgraden wurde auf die nicht ideale stäbchenförmige Konstitution der Wiederholungseinheiten in **3** zurückgeführt. Ein dann allmählich erkennbar werdendes Durchbiegen der Stäbchen führte bei einer großen Zahl von Wiederholungseinheiten in der Hauptkette zu einer wurmartig gekrümmten Konstitution. Damit sollte bei sehr hohen Umsätzen eine Annäherung des GPC-Verhaltens der Koordinationspolymeren und des PMMA erfolgen. Dies kann gemäß Abbildung 54 bei einem Umsatz von > 97 % allmählich als erreicht angesehen werden. Oberhalb dieses Umsatzes wurden allerdings geringere apparente Molekulargewichte ermittelt. Dieses Verhalten konnte aber vermutlich auf den bereits vorne beschriebenen Fehler in der Umsatzbestimmung für sehr hohe Umsätze und durch vorliegende Kettenabbruchsreaktionen erklärt werden, die von geringen Verunreinigungen herrühren könnten.

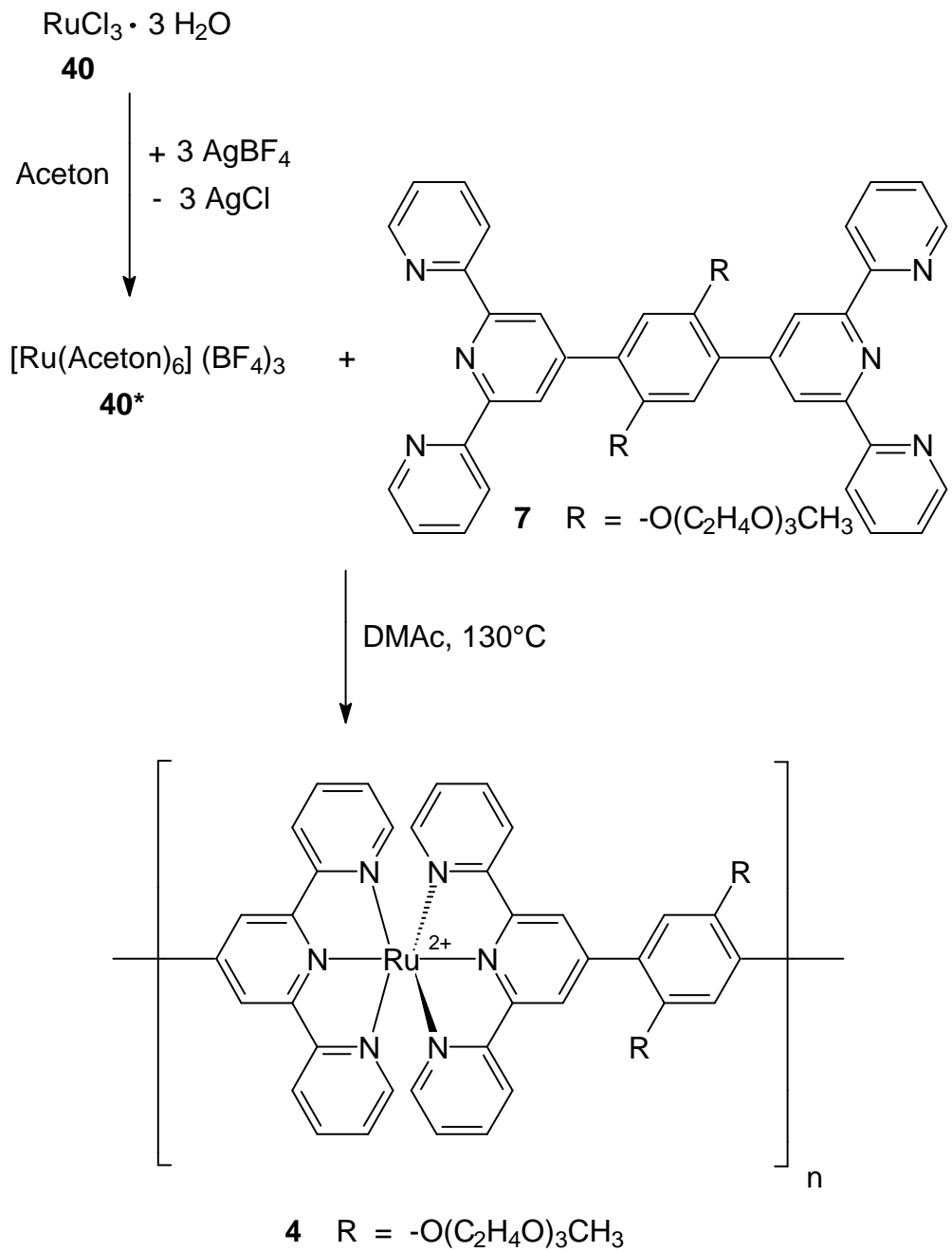
Zusammenfassend ist festzustellen, dass der Einsatz kinetischer Messmethoden (UV/Vis-Spektroskopie) und größenausschlusschromatographischer Methoden eine Molekulargewichts-Umsatz-Korrelation erlaubten. Die Annäherung des Kurvenverlaufs bei hohen Umsät-

zen an die rechnerischen Kurve gemäß Gl. 4 wurde als Übergang der zunächst stäbchenförmigen Polymere in eine gebogene, wurmartige Struktur angesehen.

Die bei Untersuchung der Polymerisationsreaktion zur Darstellung von **3** eingesetzten homogenen Reaktionsbedingungen sollten anschliessend auch auf weitere *bis*-Terpyridin-Ruthenium(II)-koordinationspolymere übertragen werden können. Ob dies möglich war, sollte nun anhand der Bildungsreaktion des Koordinationspolymeren **4** untersucht werden.

### ***V.3 Koordinationspolymer 4***

Das Koordinationspolymer **4** unterscheidet sich vom eben beschriebenen System **3** dadurch, dass die ketteninneren Wiederholungseinheiten zwei Phenylenringe weniger aufweisen. Damit sollte es vor allem eine deutlich veränderte Löslichkeit zeigen: Die Konstitution von **4** ließ vor allem eine deutlich höhere Hydrophilie erwarten als sie bei **1**, **2** oder **3** gegeben war. Bei seiner Synthese gemäß dem unteren Schema 41 war somit insbesondere die Wahl eines geeigneten Lösemittels von Bedeutung: Um höhermolekulare Produkte zu erhalten, wurden alle nachfolgenden Polykondensationsreaktionen in reinem DMac durchgeführt. Ebenso wie in den vorangegangenen Polymerisationsreaktionen lagen bei der Reaktionstemperatur von 130 °C auch hier alle Reaktanden gelöst vor. Dies sollte im Anschluss an die einheitlich verlaufende Synthese von **4** einen eingehenden Vergleich der polymeren Produkte **4** mit **3** oder **2** sowie ein intensiveres Studium der Polykondensation selbst ermöglichen.

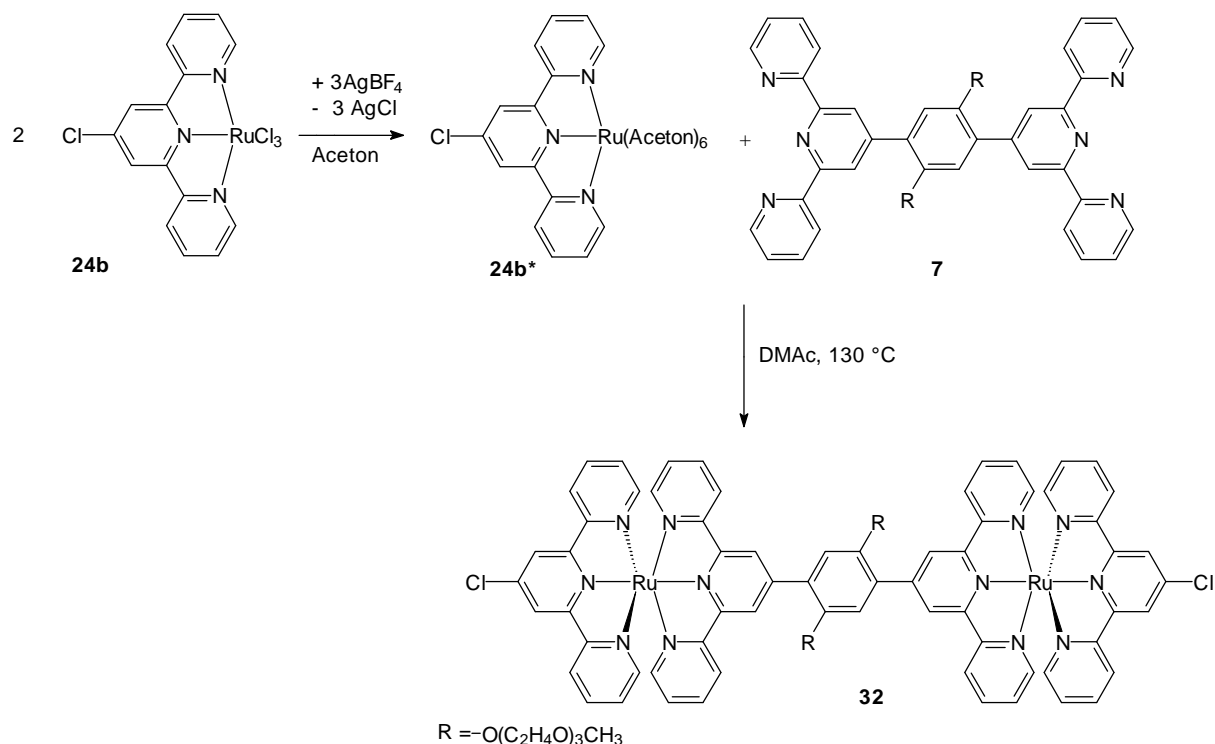


Schema 41

Vor einem detaillierten Studium der Polymerbildung waren jedoch auch in diesem Fall weitere Modelluntersuchungen notwendig. Diese werden im nachfolgenden Kapitel beschrieben.

### V.3.1 Modellkomplexe

Weitere Referenzverbindungen wurden insbesondere deshalb benötigt, um für die NMR-spektroskopische Analyse der neuen Polymeren **4** eine zuverlässige Zuordnung der Signale ketteninnerer Einheiten und insbesondere der möglichen Endgruppensignale zu erlauben. Bei der Auswahl geeigneter Modellverbindungen war weiter zu berücksichtigen, dass nun nicht mehr auszuschließen war, dass die Komplexzentren des angestrebten Koordinationspolymers **4** wegen der um zwei Phenyleneinheiten verkürzten Ligandmonomere intensiver intramolekular wechselwirken könnten. Dies könnte sich beispielsweise in veränderten Reaktivitäten der Monomere während des Polymerwachstums äußern. Auch deutlich veränderte chemische Verschiebungen könnten eine Konsequenz sein. Deshalb waren Referenzverbindungen aufzubauen, deren Konstitution möglichst weitgehend den Wiederholungseinheiten von **4** entsprach. Dies ist z.B. in Verbindung **32** gegeben, die durch Reaktion mit dem gemäß Schvon Rutheniumkomplex **24b** mit dem Ligandmonomeren **7** zu erhalten sein sollte (Schema 42).



Schema 42

Zur Darstellung von **32** wurde **24b\***, das bereits gemäß Schema 16 erhalten wurde, mit **7** während 24 Stunden in DMAc auf  $130^\circ \text{C}$  erhitzt. Durch Zugabe von *n*-Butanol konnte das Produkt danach aus der Reaktionslösung gefällt werden. Die NMR-Spektren des in guten

Ausbeuten erhaltenen Reaktionsprodukts zeigt Abbildung 56. Dort sind die Aromatenbereiche der  $^1\text{H}$ - (C) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (A) sowie der Aliphatenbereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums (B) dargestellt.

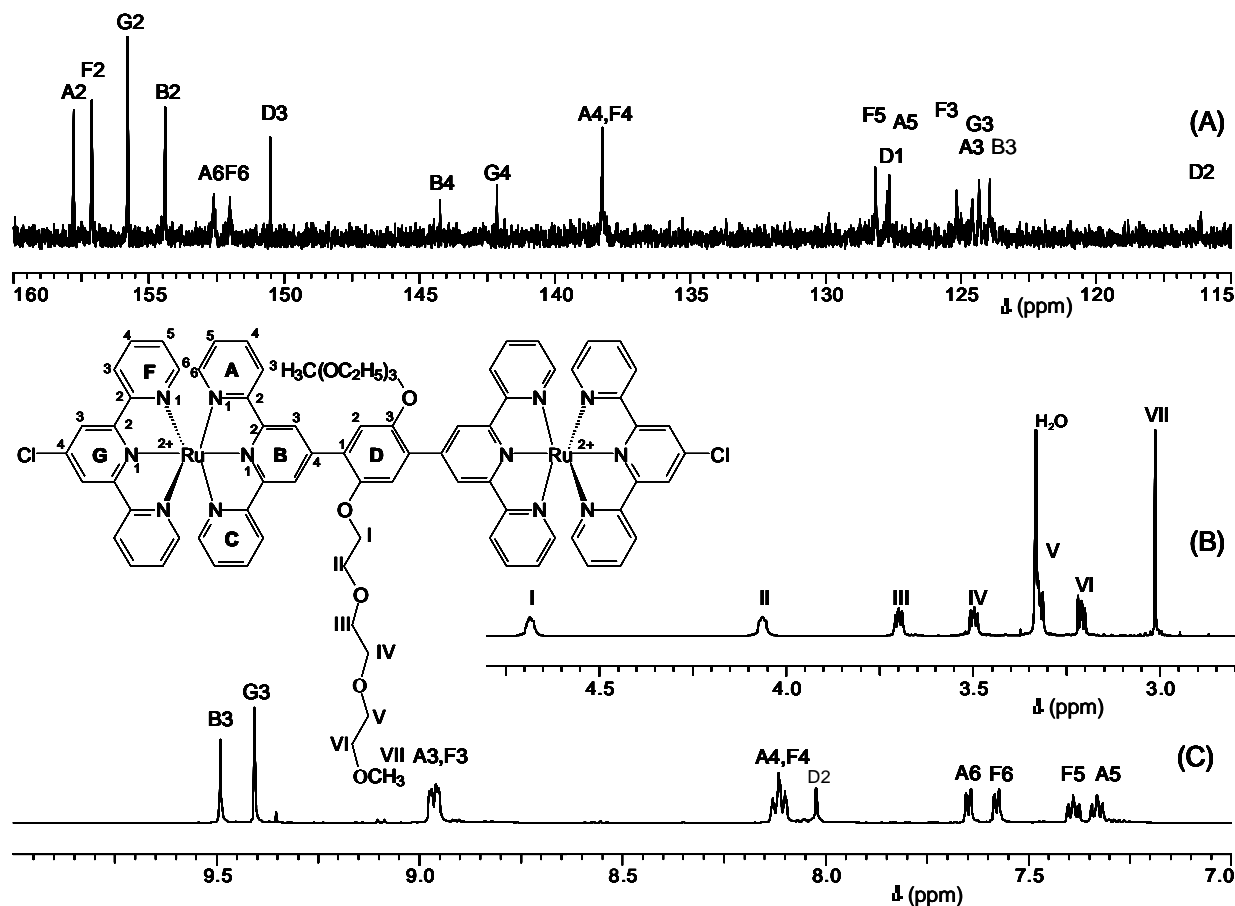


Abbildung 56:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des zweikernigen Modellkomplexes **32** (A), Aliphatenbereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **32** (B), Aromatenbereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **32** (C). Die Spektren wurden in  $\text{DMSO-d}_6$  bei Raumtemperatur aufgenommen.

Die Spektren verdeutlichen, dass die Umsetzung im Rahmen der Meßgenauigkeit der NMR-Spektroskopie nahezu quantitativ verlaufen war: Alle beobachtbaren Absorptionen können eindeutig der Komplexverbindung **32** zugeordnet werden. Hinweise auf Nebenreaktionen sind nicht zu finden. Auffällig im Protonenspektrum war insbesondere, dass die Absorptionen I und II der unmittelbar am Aromaten befindlichen Ethylenoxideinheit eine deutliche Verbreiterung zeigen. Hingegen waren die Absorptionen der übrigen Ethylenoxidglieder vergleichsweise gut aufgelöst. Dies könnte auf den stark ortsabhängigen Einfluss der eng benachbarten Aromaten auf das lokale Magnetfeld sowie auf die Unbeweglichkeit des ersten Kettengliedes am starren aromatischen Gerüst zurückgeführt werden. Wie dreidimensionale Strukturmodel-

le zeigten, ist letzteres vor allem durch sterische Effekte der benachbarten Oktaederkomplexe bedingt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Modellverbindung **32** sowohl die Zuordnung von Signalen ketteninnerer Wiederholungseinheiten wie auch eventuell gezielt dargestellter Kettentermini von **4** ermöglichen sollte. Darüberhinaus ist noch erwähnenswert, dass trotz der kürzeren Ligandmonomeren die Umsetzung vollständig und schnell ablief. Damit wirkte sich die Nähe der Terpyridinliganden nicht negativ auf die Reaktivität aus. Daher konnte nun geprüft werden, ob durch direkte Übertragung der bei der Polykondensation **3** verwendeten Reaktionsbedingungen auch der Aufbau einheitlicher Polymere **4** möglich ist.

### ***V.3.2 Polymersynthese***

Zur Darstellung wohldefinierter Koordinationspolymerer **4** wurde zunächst gemäß Schema 41 vorgegangen: Die benötigte Menge Ligandmonomer **7** wurde mit einer äquivalenten Menge von **40\*** 18 Stunden in DMAc auf 130 °C erhitzt. Das in sehr guten Ausbeuten gebildete Reaktionsprodukt **4-1** wurde durch Eintropfen der Reaktionslösung in eine wässrige Kaliumhexafluorophosphat-Lösung als dunkelrotes, faseriges Material ausgefällt. Da es sich nach dem Trocknen rückstandslos in DMSO und DMAc löste, konnte es mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden. Abbildung 57 zeigt den Aromatenbereich eines repräsentativen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums.

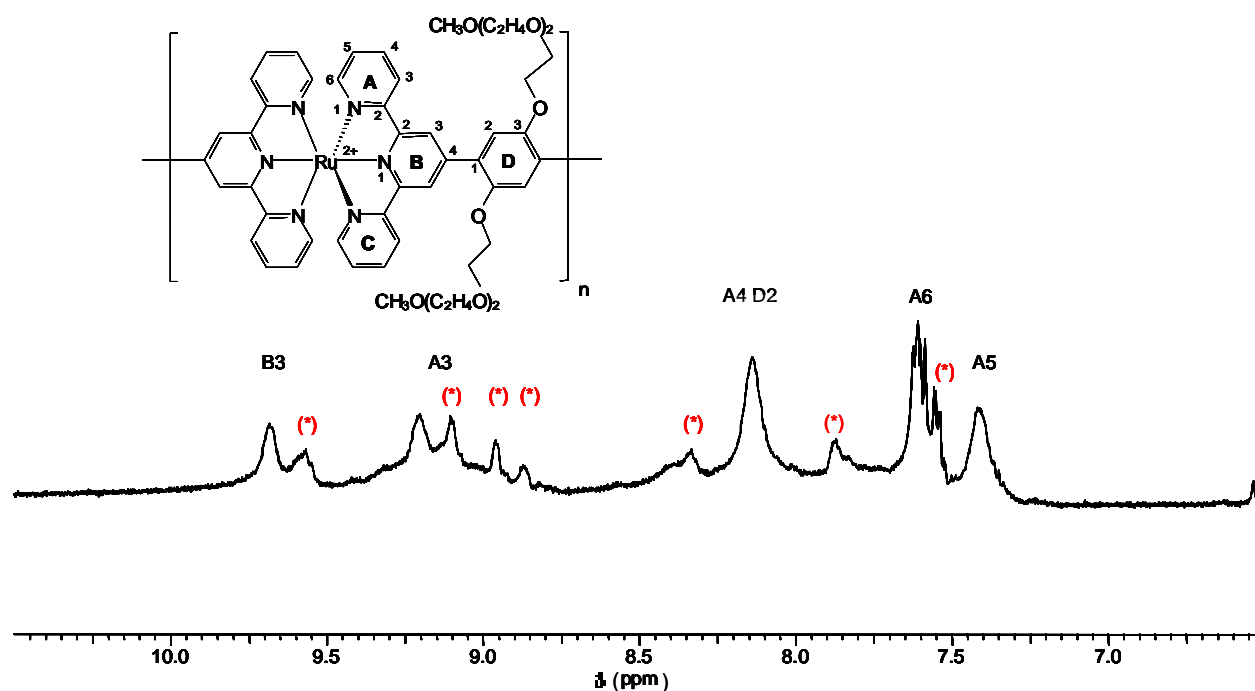
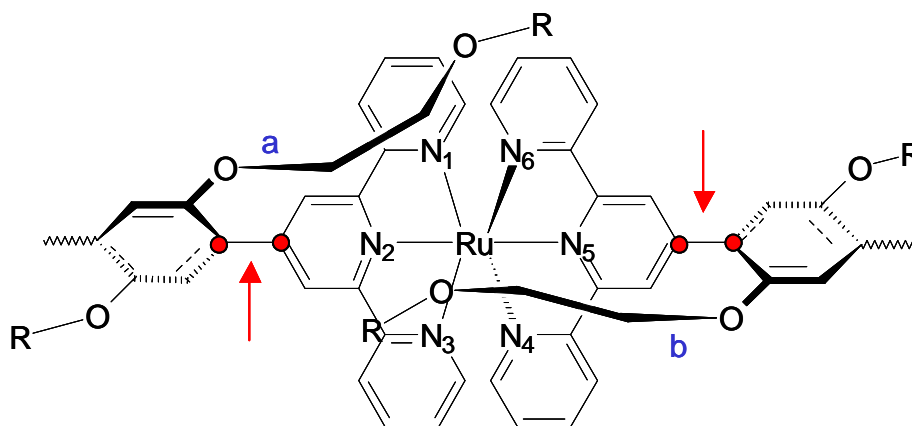


Abbildung 57: Aromatenbereich des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **4-1**, aufgenommen bei  $T = 300\text{ K}$  in  $\text{DMSO-}d_6$ .

Ein Teil der beobachteten Absorptionen konnte nach Vergleich mit den Spektren der zweikernigen Referenzverbindung **32** den Wiederholungseinheiten von **4** zugeordnet werden. Darüber hinaus waren weitere intensive Signale erkennbar, deren Zuordnung nicht unmittelbar möglich war. Diese Absorptionen sind in Abbildung 57 mit (\*) markiert. Da auch diese Signale deutlich verbreitert sind, sollten auch sie aus den offenbar gebildeten Kettenmolekülen resultieren. Es könnte sich dabei entweder um Defekte oder um Kettenendgruppen handeln. Aufgrund der in den vorangegangenen Modellreaktionen festgestellten, nebenproduktfreien Komplexbildungsreaktionen, der Verwendung eines sehr reinen Ligandmonomeren **7** und der auf den breiten Absorptionen basierenden Erwartung eines zumindest höhermolekularen Produktes war es die erste Vermutung, dass diese zusätzlichen  $^1\text{H-NMR}$ -Absorptionen von Konformationsisomeren verursacht wurden.

Hierbei könnte die enge Nachbarschaft der voluminösen, oktaedrischen Komplexe zu den Substituenten-tragenden Phenyleneinheiten dazu führen, dass die OEO-Seitenketten in ihrer Beweglichkeit sehr stark eingeschränkt werden. Die Einschränkung der Beweglichkeit könnte sogar so weit gehen, dass dadurch die Drehbarkeit der C-C-Bindung zwischen Komplex und den mit den OEO-Substituenten unmittelbar verbundenen Phenylenringen sterisch behindert wird. Das Vorliegen einer solchen Energiebarriere, die der „inneren Rotation“ [148] entgegenwirkt, gilt als Voraussetzung für das Auftreten sogenannter Atropisomeren.

Infolge der eingeschränkten Beweglichkeit der OEO-Seitenketten lassen sich zwei Anordnungsmöglichkeiten dieser Seitenketten unterscheiden. Eine dieser Möglichkeiten zeigt die nachfolgende Abbildung 58a. Hierbei sind die an einer Rotation sterisch gehinderten C-C-Bindungen mittels roter Pfeile gekennzeichnet, die Seitenketten unterschiedlicher Phenyleinheiten dagegen mittels blauer Buchstaben.

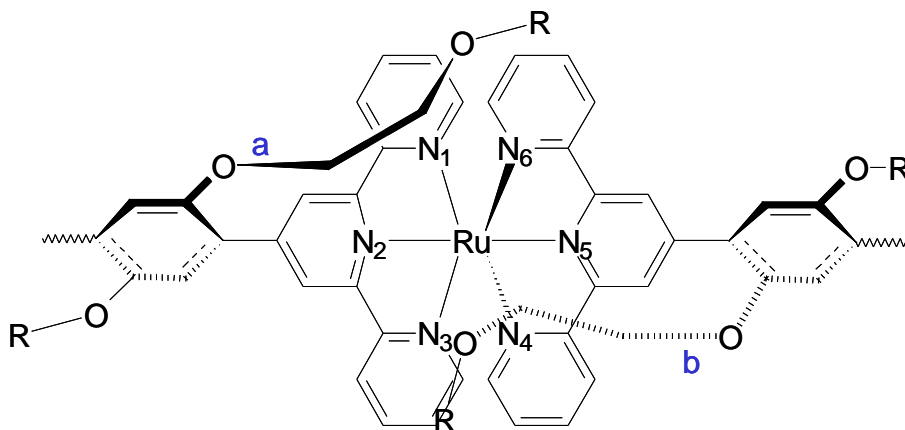


Struktur A

Abbildung 58a: Räumliche Darstellung der Struktur A eines durch eingeschränkte Rotation entstandenen Konformationsisomeren am Rutheniumkomplexzentrum. Rote Pfeile: Rotationsbehinderte C-C-Bindung; Blaue Buchstaben: Kennzeichnung unterschiedlicher Seitenketten

Nach Abbildung 58a befinden sich beide Substituenten auf einer Seite oberhalb der Ebene, die von den Liganden N<sub>1</sub>, N<sub>2</sub>, N<sub>3</sub> und N<sub>5</sub> aufgespannt wird. Seitenkette **a** liegt desweiteren oberhalb der Ebene, die von den Liganden N<sub>2</sub>, N<sub>6</sub>, N<sub>5</sub> und N<sub>4</sub> gebildet wird, während sich Seitenkette **b** darunter befindet. Wie man leicht erkennt, kann diese Struktur durch Drehung um die C<sub>2</sub>-Achse (N<sub>6</sub>-Ru-N<sub>4</sub>-Achse) auf sich selbst abgebildet werden.

Eine alternative Anordnung benachbarter Seitenketten zeigt die Abbildung 58b. Hier befindet sich die Seitenkette **a** oberhalb der Ebene, die von den Liganden N<sub>1</sub>, N<sub>2</sub>, N<sub>3</sub> und N<sub>5</sub> aufgespannt wird, während sich Seitenkette **b** darunter befindet. Damit befindet sich Seitenkette **a** links von der Ebene, die von den Liganden N<sub>2</sub>, N<sub>6</sub>, N<sub>5</sub> und N<sub>4</sub> gebildet wird und Seitenkette **b** rechts davon. Diese Struktur besitzt darüber hinaus am Metallatom ein Inversionszentrum.



**Struktur B**

*Abbildung 58b: Räumliche Darstellung der Struktur B eines durch eingeschränkte Rotation entstandenen Konformationsisomeren*

Sollte diese Erklärung für die erhöhte Zahl an Einzelabsorptionen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4-1** verantwortlich sein, könnte ein Erhitzen des Polymeren **4-1** in Lösung die Rotationsbarriere überwinden helfen und im Falle der Aufnahme von NMR-Spektren bei erhöhten Temperaturen zur Spektrenvereinfachung führen. Deshalb wurde im nachfolgenden NMR-Experiment die Polymerprobe **4-1** bei unterschiedlichen Messtemperaturen NMR-spektroskopisch untersucht (vgl. Abb. 59).

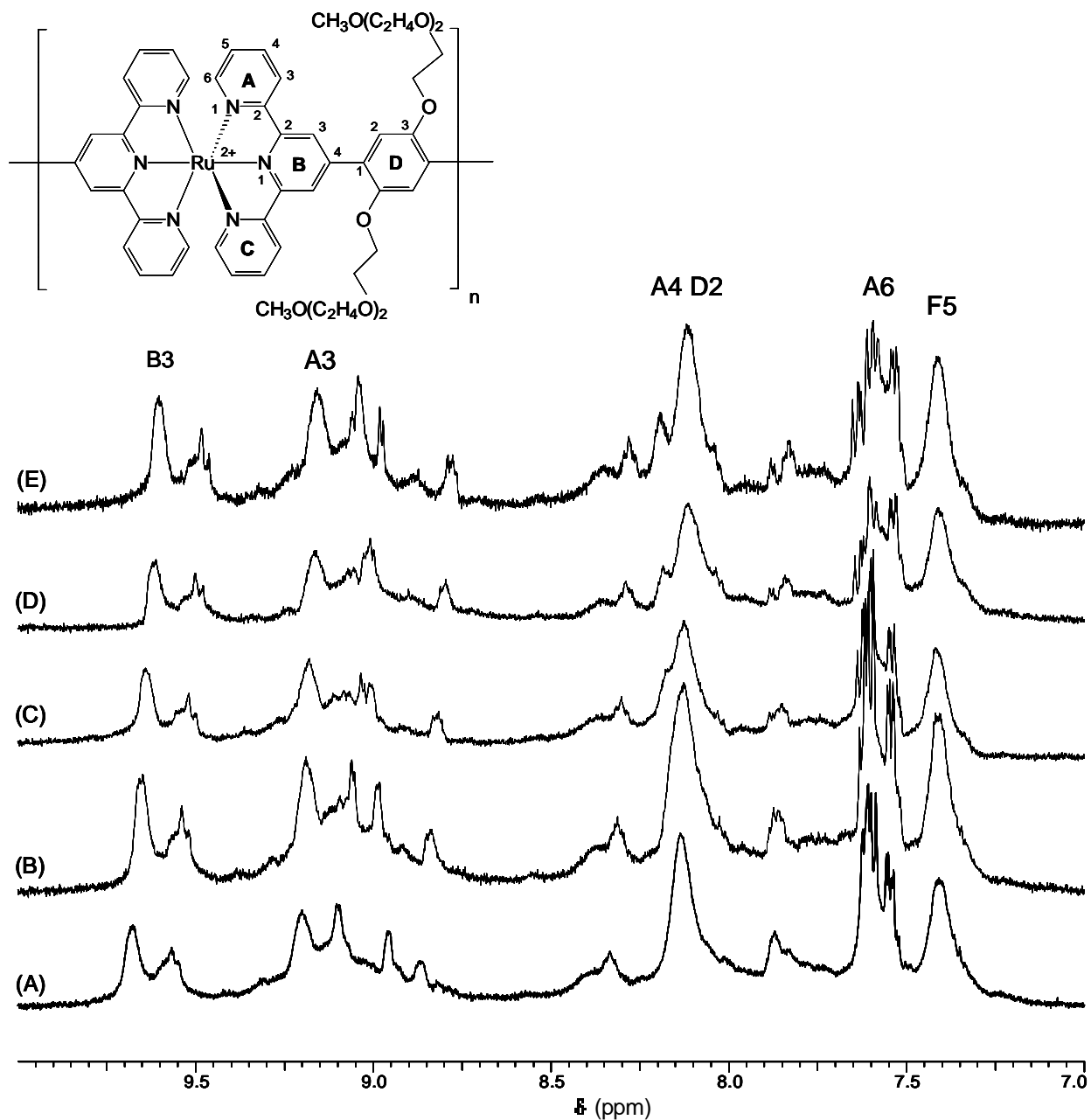


Abbildung 59: Aromatenbereiche der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **4-1**, aufgenommen in  $\text{DMSO-d}_6$  bei:  $T = 313\text{ K}$  (A),  $T = 333\text{ K}$  (B),  $T = 353\text{ K}$  (C),  $T = 373\text{ K}$  (D) und  $T = 393\text{ K}$  (E).

Wie zu erkennen ist, bewirkte die Temperaturerhöhung eine gewisse Veränderung der chemischen Verschiebungen, aber keine Veränderung der Zahl und Breite der Absorptionen. Daraus mußte geschlossen werden, dass entweder die Rotations-Barriere der Aromaten aufgrund der Größe der Komplexe zu groß ist, um im Bereich der experimentell zugänglichen Temperaturen signifikant überwunden zu werden, oder aber die zusätzlichen Absorptionen sind nicht auf eine Atropisomerie zurückzuführen. Da Defektstrukturen wegen der sehr einheitlich verlaufenen Modellreaktionen ausgeschlossen wurden, blieben Endgruppen und damit das Vorliegen

eines nur recht kurzkettigen Produktes die einzige noch mögliche Erklärung. Eine Bestätigung dieser Annahme sollte mit Hilfe der GPC möglich sein. Als Vergleichs-Elugramme konnten dazu für den Fall vergleichbarer Meßbedingungen die Elugramme der zuvor bereits diskutierten Polymere **2** und **3** herangezogen werden.

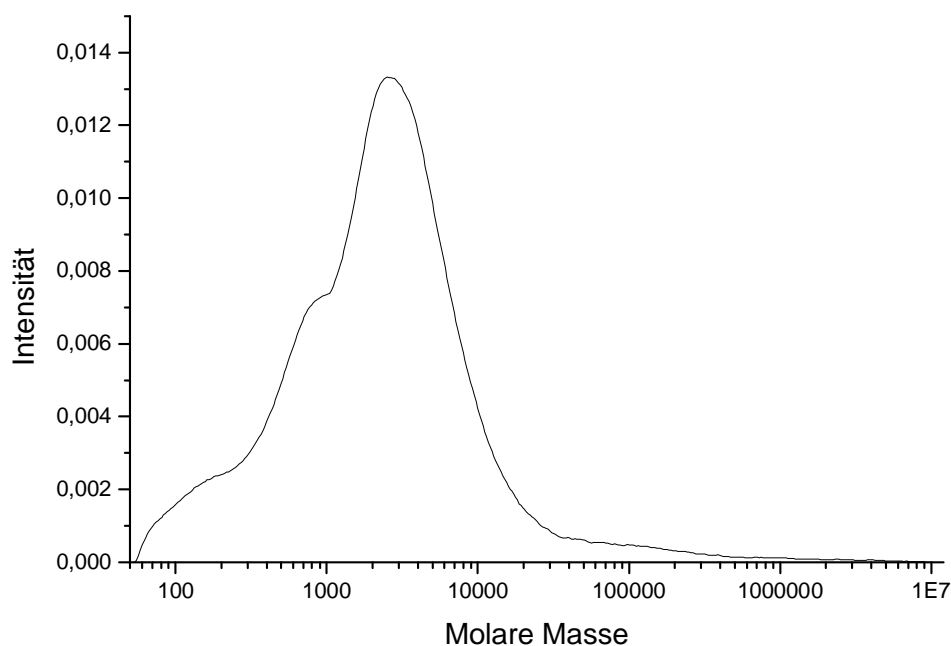


Abbildung 60: Apparente Molekulargewichts-Verteilungskurven von **4-1**, bestimmt durch GPC mit einer Lösung von Lithiumtetrafluoroborat in DMAc (0,05 mol / L) als Eluenten

Die in Abb. 60 dargestellte Verteilungskurve zeigt in der Tat eine Oligomerenverteilung mit einem Maximum des apparenten Molekulargewichts um nur 2000 g/mol sowie zwei niedermolekulare Schultern. Das apparente zahlenmittlere Molekulargewicht beträgt (gemäß Eichung gegen PMMA) etwa 1000 g/mol. Die GPC-Untersuchungen bestätigen somit, dass es sich bei dem hier zunächst erhaltenen Produkt tatsächlich allenfalls um ein Oligomer handelte. Damit ist zum einen der Schluß zu ziehen, dass die zusätzlichen Absorptionen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum den Kettenenden zuzuordnen sind. Zum anderen ist die deutliche Verbreiterung der Absorptionen offenbar weniger das Ergebnis einer großen Kettenlänge, sondern vielmehr der Starrheit der Systeme.

Demnach führte die exakte Übertragung der für die Koordinationspolymere **3** erfolgreichen Reaktionsbedingungen offenbar nicht zu hochmolekularen Produkten **4**. Eine weitere Optimierung der Synthesebedingungen war somit angezeigt. Dabei erschien es zunächst nahelie-

gend, unter sonst unveränderten Bedingungen lediglich verlängerte Reaktionszeiten zu testen: Äquivalente Mengen an **7** und **40\*** wurden nun 3 Tage in DMAc auf 130 °C erhitzt. Das nach unveränderter Aufarbeitung wieder in nahezu quantitativer Ausbeute erhaltene Material **4-2** wurde nach Trocknung NMR-spektroskopisch analysiert.

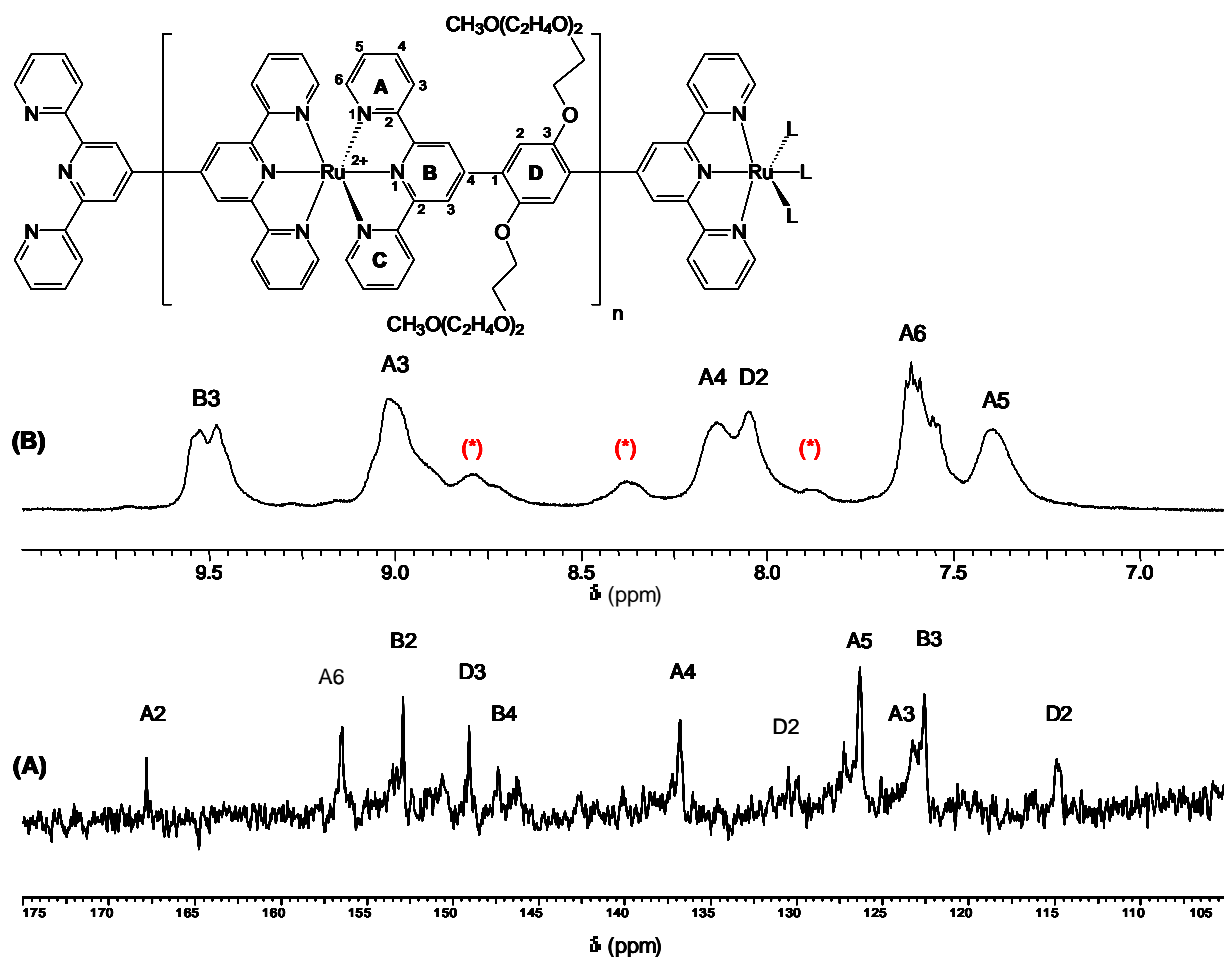


Abbildung 61: Aromatischer Bereich (A) des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums und (B) des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **4-2**, gelöst in  $\text{DMSO-}d_6$  bei Raumtemperatur.

Abbildung 61 zeigt den aromatischen Bereich der so erhaltenen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren. Es fällt auf, dass das Spektrum von **4-2** deutlich weniger Absorptionen aufweist als das des Oligomeren **4-1**. Nach Vergleich mit der zweikernigen Referenzverbindung **32** lassen sich einzelne Signale zweifelsfrei den Protonen und Kohlenstoffatomen ketteninnerer Einheiten eines Polymeren **4** zuordnen. Neben den so eindeutig zugeordneten Absorptionen ketteninnerer Einheiten treten aber auch hier noch zusätzliche Absorptionen auf. Diese ließen sich auch beim eingehenden Vergleich mit Modellverbindungen wie **32** oder Ligandmonomer **7** keiner definierten Substruktur der Polymerketten zuordnen. Der Vergleich mit Abbildung 57 zeigte,

dass die Signallagen nahezu aller Endgruppenabsorptionen mit denen der in Abbildung 61 ermittelten zusätzlichen Absorptionen überein stimmte. Das führte zur Annahme, dass es sich auch hier bei den zusätzlichen Absorptionen um Endgruppensignale handelte. Da deren Signalintensität gegenüber den Endgruppensignalen in Abbildung 57 verringert war, wurde daraus der wichtige Schluss gezogen, dass längere Reaktionszeiten zu einem Verschwinden dieser Endgruppen und damit zu Polymeren mit höheren Molekulargewichten führten. Die chemische Verschiebung (7,78 ppm, 8,45 ppm und 8,80 ppm) dieser möglichen Endgruppenabsorptionen (\*) stimmte aber gut mit den im Zusammenhang mit Abbildung 48 diskutierten Signallagen der Ruthenium-haltigen Endgruppen des Oligomeren **4-1** überein.

Signale freier Terpyridin-Endgruppen konnten andererseits im Polymer **4-2** nicht nachgewiesen werden. Diese könnten aber durch die breiten Absorptionen ketteninnerer Einheiten oder durch Rutheniumendgruppen verdeckt sein. Um dies zu klären, müssten Polymere synthetisiert werden, die gezielt größere Anteile an freien Terpyridinenden (Struktur [**G**] in Schema 28) besitzen. Diese sollten nach Vergleich der NMR-Spektren mit denen von Ligandmonomer **7** gut zu identifizieren sein und könnten danach gemäß Schema 29 durch Umsetzung mit **8e** in die ebenfalls gut analysierbaren Endgruppen [**H**] überführt werden. So charakterisiert, könnten Endgruppenabsorptionen dann auch genutzt werden, um eine Abschätzung der erreichten Polykondensationsgrade des Polymers **4** anhand einer <sup>1</sup>H-NMR-Endgruppenanalyse vorzunehmen.

Durch Reaktion von **7** mit **40\*** nach im Verhältnis von 2,5: 1 wurde daher unter identischen Bedingungen zunächst ein Terpyridin-terminiertes Oligomer **4-3** synthetisiert (Schema 41). Zur Abtrennung von unreaktiertem Ligandmonomer **7** wurde das Reaktionsprodukt in *n*-Butanol ausgefällt, worin sich **7** löst. Das isolierte und getrocknete Reaktionsprodukt **4-3** wurde anschliessend mittels NMR-Spektroskopie analysiert. Abbildung 62 zeigt den Aromatenbereich des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums.

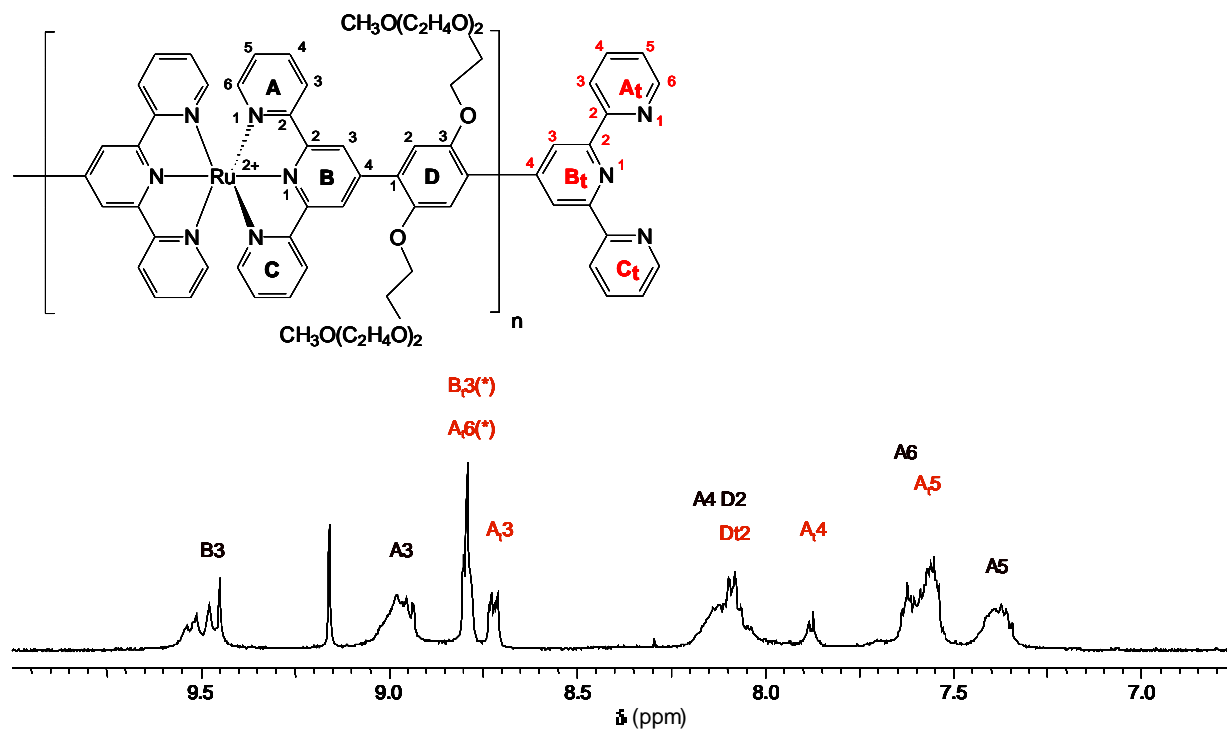
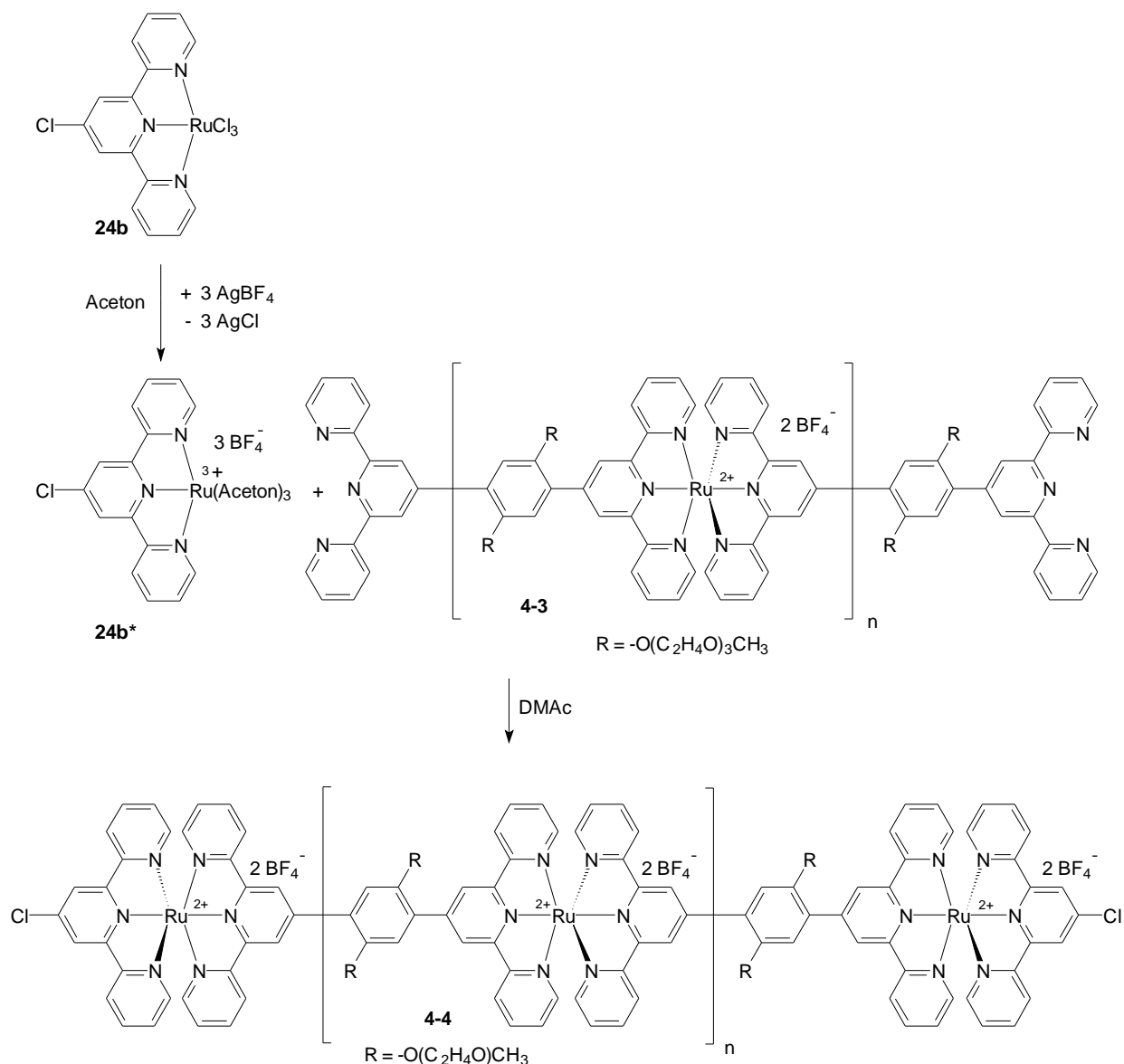


Abbildung 62: Aromatenbereich des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von **4-3**, aufgenommen in DMSO-*d*<sub>6</sub> bei Raumtemperatur. Schwarz markiert: Signale ketteninnerer Einheiten; Rot markiert: Signale freier Terpyridinenden **A**

Neben nur noch mäßig breiten Signalen, die den Atomen von ketteninneren Wiederholungseinheiten zugeordnet werden, treten weitere, recht gut aufgelöste Absorptionen auf. Diese können nach Vergleich mit Spektren des Ligandmonomers **7** und nach Analyse mittels COSY-NMR-Spektren tatsächlich den Protonen von Terpyridin-Endgruppen **A** zugeordnet werden. Der weitere Vergleich mit Abbildung 61 zeigt, dass die dort mittels (\*) markierten Signale bei 7,85 ppm und 8,80 ppm mit den Absorptionen **A<sub>t</sub>4** (7,85 ppm) und **A<sub>t</sub>3**, **A<sub>t</sub>6**, **B<sub>t</sub>3** (8,80 ppm) übereinstimmen. Die Lage der Absorptionen **A<sub>t</sub>5** (7,55 ppm) und **D<sub>t</sub>2** (8,05 ppm) stimmt andererseits sehr gut mit der der ketteninneren Protonen **A6**, **A4** und **D2** überein. Auf diese Weise wurde gezeigt, dass einige Signale der Endgruppen [**G**] tatsächlich von den Absorptionen ketteninnerer Einheiten überlagert sein können. Weiterhin lag es unter Berücksichtigung der chemischen Verschiebungen der Endgruppen-Protonen von [**D**] und [**G**] nahe, dass die in Abbildung 61 detektierten Signale (\*) nicht von Defektstrukturen herrührten. Um diese Schlussfolgerung weiter zu erhärten, wurden die Kettenenden [**G**] der Terpyridin-terminierten Oligomere **4-3** gemäß Schema 43 nachträglich komplexiert und in Endgruppen [**H**] überführt.



*Schema 43*

Nach Aktivierung der Verbindung **24b** mittels AgBF<sub>4</sub> wurde **24b\*** mit Oligomer **4-3** in DMAc im stöchiometrischen Verhältnis von 2:1 umgesetzt. Nach 48-stündigem Erhitzen wurde die intensiv rote Reaktionslösung in wässrige Hexafluorophosphatlösung gegeben, wobei das Produkt in guten Ausbeuten ausfiel. Das isolierte Produkt **4-4** konnte anschliessend mittels NMR-Spektroskopie analysiert werden. Abbildung 63 zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum.

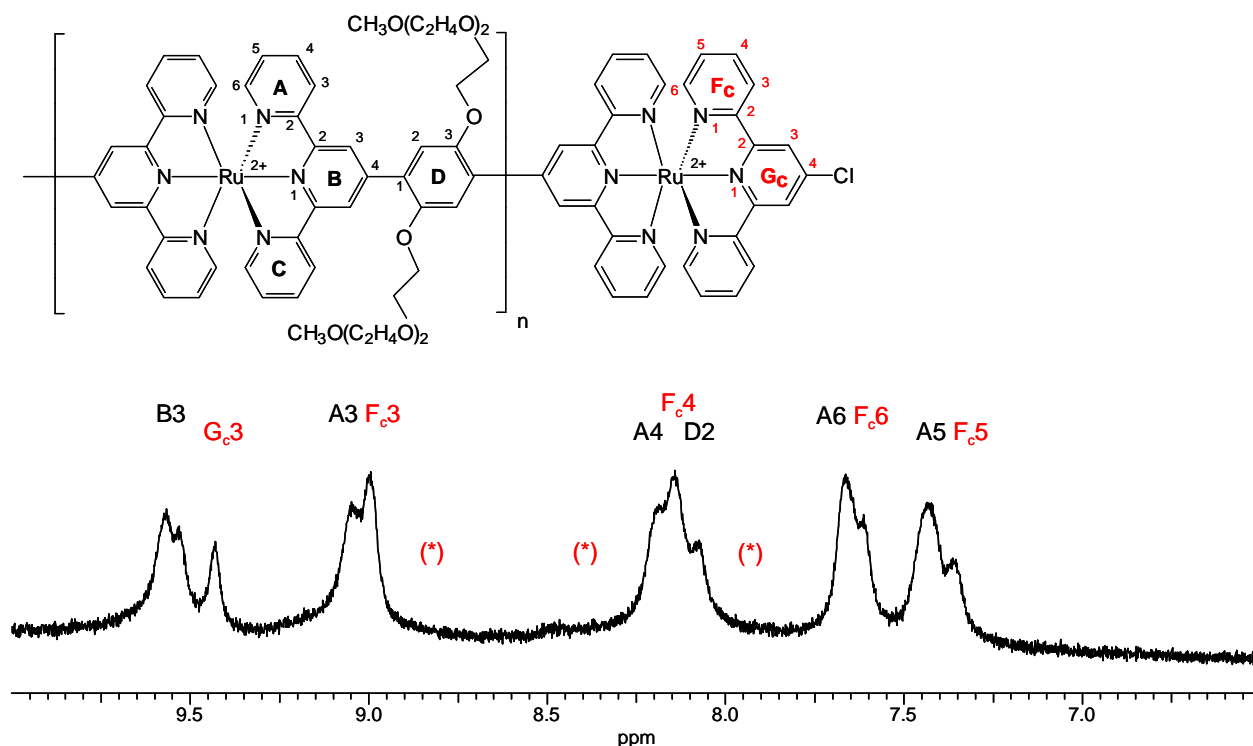


Abbildung 63: Aromatischer Bereich des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **4a-4**, aufgenommen in  $\text{DMSO-d}_6$  bei RT. Schwarz markiert: Signale ketteninnerer Einheiten; Rot markiert: Signale der Endgruppen [H]; (\*): Chemische Verschiebungen der im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4-2** detektierten zusätzlichen Absorptionen.

Man erkennt wieder die Signale, die auf ketteninnere Wiederholungseinheiten zurückzuführen sind. Der Erfolg der Umsetzung ist deutlich am Verschwinden der Absorptionen bei  $\delta = 7,88$  ppm und  $\delta = 8,73$  sowie  $8,78$  ppm und dem Erscheinen neuer Absorptionen bei  $\delta = 9,40$  ppm und  $\delta = 8,95$  ppm abzulesen. Erwartungsgemäß können daher nach dieser Untersuchung keine Absorptionen detektiert werden, die sich den beschriebenen Endgruppenabsorptionen [D] und [G] zuordnen lassen. Neu auftretende Signale werden hingegen nach Vergleich mit der zweikernigen Modellkomplexverbindung **32** den Atomen der Endgruppen von bis-Terpyridinkomplexen zugeordnet. Darüber hinaus können keine weiteren Absorptionen (\*) festgestellt werden.

Diese Untersuchungen belegten eindrucksvoll, dass es sich bei den in Abbildung 61 zu erkennenden, zusätzlichen Absorptionen (\*) um Endgruppen und nicht um Defektstrukturen handeln musste. Da in den [G]-terminierten Oligomeren **4-3** zumindest zwei der Endgruppen basisliniengetrennt von den Absorptionen ketteninnerer Wiederholungseinheiten auftraten, war es möglich, über den Vergleich der Intensitäten der Endgruppensignale mit denen der ketteninneren Wiederholungseinheiten eine Abschätzung der erreichten Polymerisationsgrade vorzunehmen. Eine derartige Abschätzung wurde ebenfalls in den [H]-terminierten Oligome-

ren **4-4** vorgenommen. Der Polykondensationsgrad des Oligomers **4-3** und des Oligomers **4-4**, deren  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in den Abbildungen 62 und 63 gezeigt sind, wurde zu  $P_n \approx 4$  abgeschätzt.

Damit ließ sich ebenfalls der Polymerisationsgrad von **4-2** zu  $P_n \geq 5$  abschätzen. Berücksichtigt man, dass die Reaktionsbedingungen zur Synthese von **4-2** mit denen zur Herstellung von **3** identisch waren, bei **4-2** aber dennoch offene Ligand- und Komplexenden im Polymer vorlagen, so musste der Schluß gezogen werden, dass das Kettenwachstum von Polymer **4** gegenüber dem zu **3** deutlich langsamer war. Andernfalls wären höhermolekulare Reaktionsprodukte **4** entstanden. Überraschend war vor allem das Auftreten von offenen Rutheniumhaltigen Endgruppen. Im Gegensatz zu der in Kapitel III.1.2 angenommenen schnelleren Zweitreaktion eines Terpyridinliganden mit mono-terpyridinsubstituierten Rutheniumzentren unter Aufbau eines Bis-Terpyridinkomplexes musste deshalb die nachfolgende Reaktion mit einem zweiten Terpyridinliganden hier als verlangsamt bewertet werden. Möglicherweise wirkten die Seitenketten aufgrund sterischer Hinderung oder koordinativen Wechselwirkungen dem Aufbau thermodynamisch begünstigter *Bis*-Terpyridin-Komplexe entgegen und verzögerten so die Umsetzung eines weiteren unsubstituierten Terpyridinliganden ([**G**]) mit den Endgruppen [**D**]. Hierbei könnte die Affinität der nach dem HSAB-Prinzip [149] als „harte Basen“ einzustufenden Sauerstoffatome der OEO-Seitenketten auf Ruthenium(III)ionen von „mittlerer Härte“ [150] zur Wechselwirkung der Seitenketten mit dem *mono*-Terpyridinsubstituierten Metallzentrum führen. Die prinzipielle Möglichkeit der intramolekularen Koordination von OEO-Seitenketten mit dem Metall-terminierten Kettenende konnte auch mittels dreidimensionaler Strukturmodelle gezeigt werden (Abbildung 64).

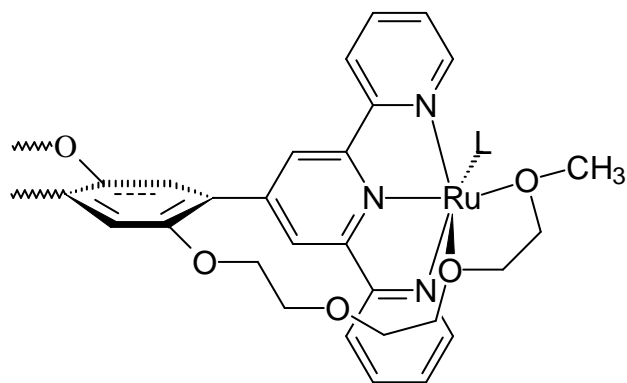


Abbildung 64: Anlagerung der Oligoethoxy substituenten an freie Ruthenium-substituierte Kettenenden

Allerdings könnte die Zunahme der Dichte der geladenen Zentren entlang der Ketten über eine zunehmende elektrostatische Abstoßung ebenfalls die effiziente Reaktion von Ruthenium(III)ionen mit den Terpyridin-Termini behindern.

Letztendlich müsste die Reaktion bei hinreichender Reaktionszeit und –temperatur aber doch zu den thermodynamisch begünstigten Komplexen weiterlaufen und dazu führen, dass höhermolekulare Polymere **4** entstehen. Daher wurde die Synthese von **4** bei erhöhten Reaktionstemperaturen und –zeiten, aber unter Beibehaltung der übrigen Reaktionsbedingungen, wiederholt. Wieder wurden aktivierte Rutheniumionen **40\*** mit Ligandmonomer **7** im molaren 1:1 Verhältnis gemischt, die DMAc-Lösung dann aber 5 Tage auf 165°C erhitzt. Anschließend wurde das Produkt in gesättigter Kochsalzlösung oder wäßriger KPF<sub>6</sub>-Lösung als flockiges Material nahezu quantitativ ausgefällt. Im Falle der mit NaCl gefällten Polymerproben **4-5** liess sich das Reaktionsprodukt nach Auflösen in dest. Wasser erneut durch Zugabe von gesättigter Kochsalzlösung ausfällen und wurde auf diese Weise gereinigt. Nach Trocknung folgte die Konstitutionsanalyse mittels NMR-Spektroskopie. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Koordinationspolymeren **4-5** ist in Abbildung 65 gezeigt.

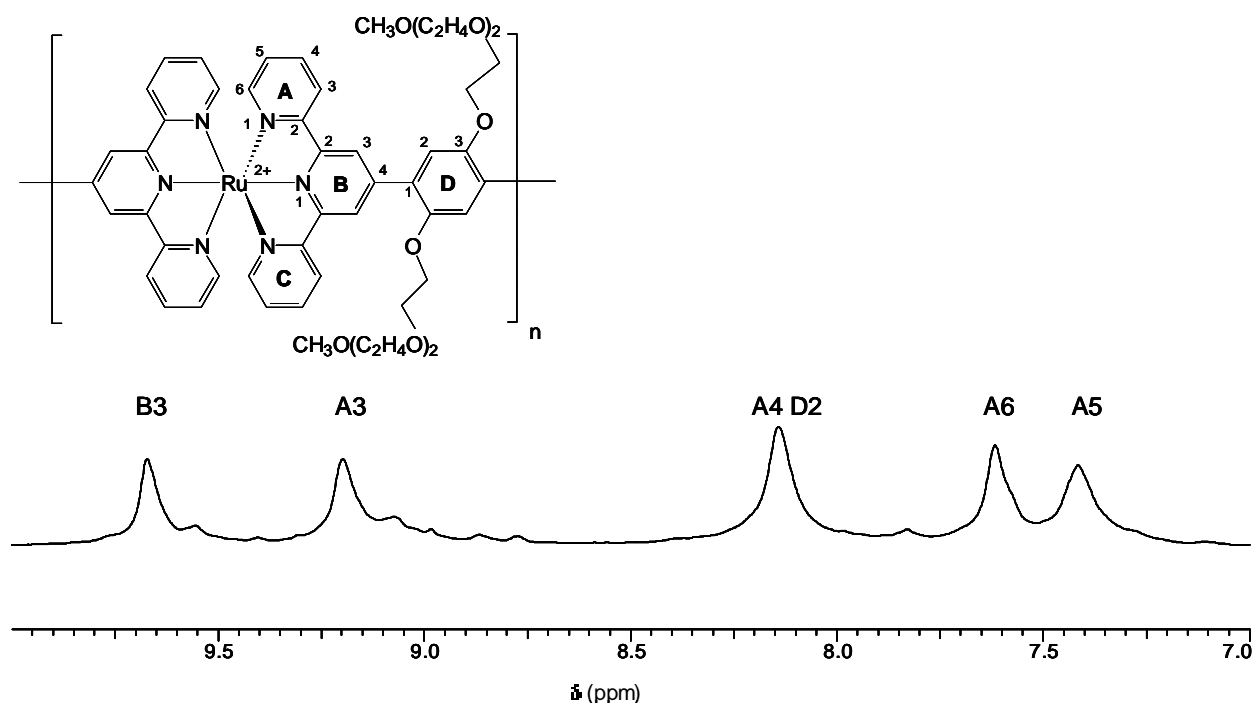


Abbildung 65: Aromatischer Bereich des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von Koordinationspolymer **4-5**, gelöst in DMSO-d<sub>6</sub> bei Raumtemperatur.

In diesem Spektrum lassen sich die breiten und intensiven Signale den Protonen ketteninnerer Einheiten zuordnen. Der Vergleich mit dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4-2** (Abbildung 61) zeigt, dass die mittels (\*) markierten Endgruppensignale mit Ausnahme einer Absorption von schwacher Intensität um 7,8 ppm nun nicht mehr vorhanden sind. Darüber hinaus können weitere Absorptionen von geringer Intensität detektiert werden, die sich nicht eindeutig zuordnen lassen.

Die fehlenden Endgruppenabsorptionen belegten eine weitestgehende Umsetzung der eingesetzten Monomeren **40\*** und **7** zu polymerem Material. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur um etwa 30°C und Verlängerung der Reaktionszeiten gelang somit eine deutlich vollständigere Bildung der thermodynamisch begünstigten *Bis*-Terpyridinkomplexeinheiten (während *mono*-substituierte Komplexeinheiten nicht mehr als Endgruppen auftraten). Die bislang noch nicht zugeordneten schwachen Absorptionen könnten aufgrund der breiten Absorptionsbanden entweder auf nicht vollständig abgetrennte paramagnetische Verunreinigungen – die z.B. aus der Reaktion des Lösemittels mit nicht umgesetzten Ruthenium(III)ionen hervorgehen – oder doch auf noch verbliebene Endgruppen zurückgeführt werden. Die Signalintensität all dieser zusätzlichen Absorptionen war aber deutlich niedriger als die derjenigen Absorptionen, die nach Abbildung 61-63 den Endgruppensignalen **[D]** und **[G]** zugeordnet wurden. Mit der Annahme, dass die Absorption der chemischen Verschiebung um 7,8 ppm einem Endgruppensignal zuzuordnen war, wurde für auch **4-5** eine Abschätzung des Polymerisationsgrades vorgenommen. Dazu wurde das Verhältnis der Signalintensitäten der Absorption um 7,8 ppm mit der benachbarten Absorption A6 (7,6 ppm) im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Abbildung 65 gebildet. Ebenso wurde das Verhältnis der Signalintensitäten bei 7,8 ppm und 7,6 ppm des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **4-2** gemäß Abbildung 61 gebildet. Nach Vergleich beider Signalflächenverhältnisse erhielt man nach vorsichtiger Abschätzung des Polymerisationsgrades von **4-5** Werte im Bereich von  $P_n \approx 15 - 20$ .

Nach Optimierung der Reaktionsführung war es damit gelungen, auch Polymere **4** mit nennenswerten Kettenlängen zu erhalten. Als nächstes interessierte der Vergleich optischer und elektronischer Eigenschaften der dargestellten Verbindungen. Daher soll im Folgenden kurz auf diese Eigenschaften der Polymere **2**, **3** und **4** eingegangen werden.

## VI UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen

Es sollten die elektronischen Eigenschaften der synthetisierten Ruthenium(II)-Modell-Komplexe und der Ruthenium(II)-Koordinationspolymeren in Lösung mittels ihrer UV/Vis-Spektren untersucht werden. Die hierbei zu beobachtenden Absorptionen können gemäß [151] grundsätzlich in zwei Bereiche eingeteilt werden: Entweder sie resultieren aus Übergängen innerhalb der aromatischen Ligand-zentrierten Orbitale ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) oder aus Elektronenübergängen von 4d-Orbitalen der Rutheniumzentren in antibindende Ligandorbitale ( $d \rightarrow \pi^*$ ). Letztere sind auch als intensiv farbige, so genannte MLCT-Banden (Metal to Ligand Charge Transfer) bekannt.

Als erstes sollte untersucht werden, wie sich eine Ruthenium-Kohlenstoff-Bindung auf die elektronischen Eigenschaften des Polymers **2** auswirkt. Dazu wurde dieses Polymer in DMSO gelöst und in einem konventionellen Zweistrahlphotometer UV/Vis-spektroskopisch untersucht. Um Veränderungen an Polymeren, die eine solche Bindung nicht aufweisen, festzustellen, wurden die dabei ermittelten Absorptionen mit dem UV/Vis-Spektrum des im gleichen Lösemittel gelösten, isoelektronischen Polymeren **1** verglichen. Um gegebenenfalls auch solche Effekte nachzuweisen, die auf den Einbau vieler Komplexzentren in Polymerketten zurückgingen, waren die Spektren der Polymeren weiterhin mit denen der einkernigen Modellkomplexe **25a** und **26a** sowie des zweikernigen Modellkomplexes **30** zu vergleichen. Die erhaltenen UV/Vis Spektren sind in Abbildung 66 gezeigt.

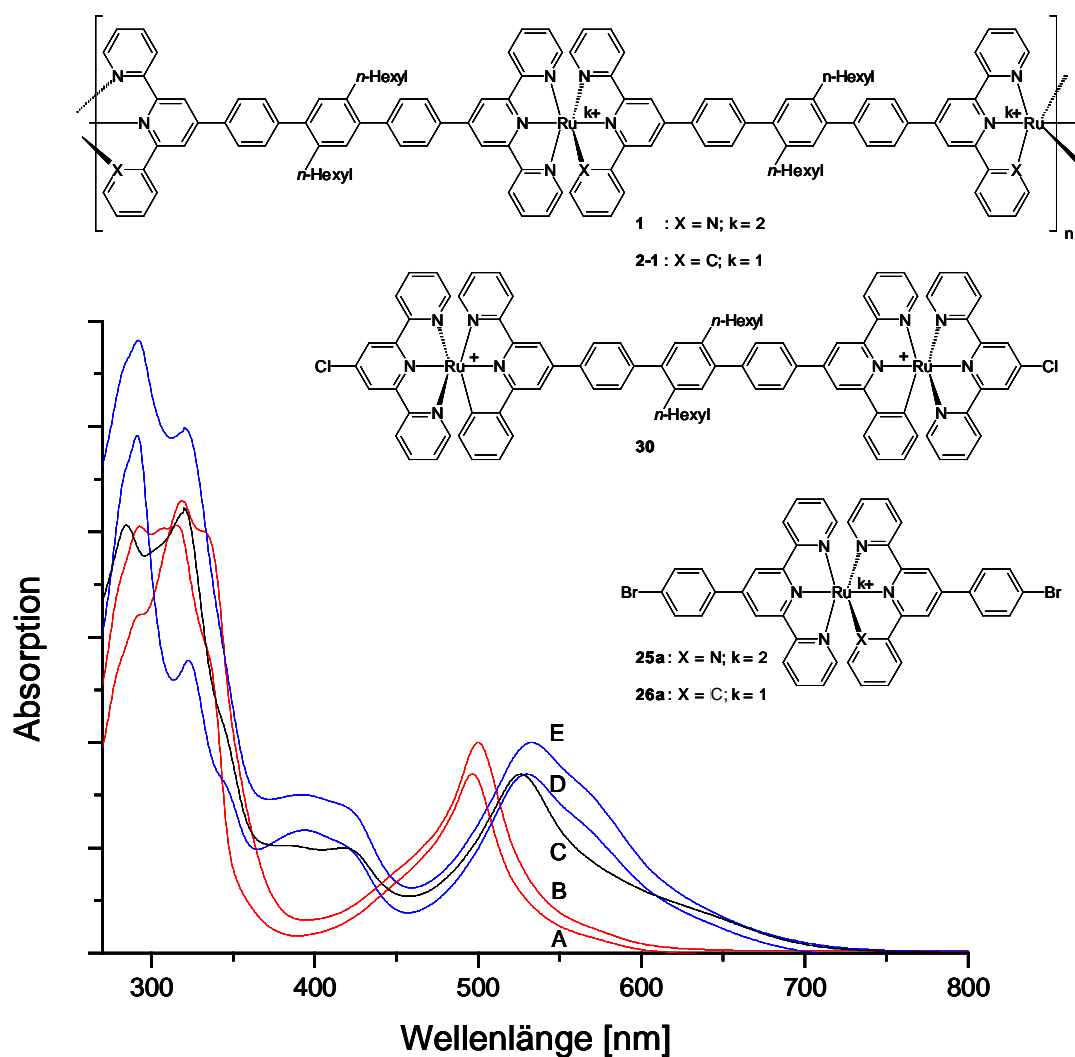


Abbildung 66: UV/Vis-Absorptionsspektren: (A) einkernige Modellverbindung **25a**, (B) Polymer **1**, (C) zweikerniger Modellkomplex **30**, (D) einkernige Modellverbindung **26a**, und (E) Polymer **2-1**, gelöst in DMSO bei Raumtemperatur.

In Abbildung 66 können für Wellenlängen unterhalb von  $\lambda = 380$  nm in den Spektren (A) und (B) der nicht-cyclometallisierten Verbindungen **25a** und **1** sehr intensive Absorptionen detektiert werden. Diese werden den  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergängen innerhalb der Pyridin- bzw. Phenylenringe zugeordnet. Sie zeigen keine signifikanten Veränderungen der Absorptionen beim Übergang vom einkernigen- zu den mehrkernigen Systemen. Im sichtbaren Wellenlängenbereich (oberhalb von 380 nm) lassen sich ebenfalls intensive Absorptionsbanden feststellen, die den Metall  $\rightarrow$  Ligand-Übergängen zugeordnet werden (MLCT) [152, 153, 154]. Das Absorptionsmaximum dieser MLCT-Banden liegt in den Spektren A und B einheitlich bei einer Wellenlänge von  $\lambda \approx 495$  nm. Damit unterscheiden sich die Absorptionen des einkernigen Komplexes **25a** und des Polymers **1** nicht wesentlich voneinander.

In den Spektren (C-E) der Verbindungen **26a**, **30** und **2-1** stellt man ebenfalls eine sehr intensive und breite Absorption im sichtbaren Bereich ( $\lambda \approx 530$  nm) fest. Gemäß [154, 155] wird diese Bande als MLCT-Übergang im cyclometallierten  $\{\text{RuN}_5\text{C}_1\}$ -Motiv interpretiert: Sie entspricht damit einem Elektronenübergang in das LUMO der Pyridinliganden. Nach Vergleich der Spektren C-E wird erkennbar, dass die Lage dieser intensiven MLCT-Bande des Polymers **2-1** recht gut mit der Lage der MLCT-Banden der ein- und zweikernigen Verbindung **26a** und **30** übereinstimmt. Eine weitere intensive CT-Absorptionsbande wird in den Spektren (C-E) für Wellenlängen um  $\lambda \approx 400$  detektiert, die in den Spektren A und B nicht vorkommt. Sie kann daher einem Metall  $\rightarrow$  Ligand-Elektronentransfer in antibindende Orbitale des cyclometallierten Phenylrings zugeordnet werden [156]. Dieser Elektronentransfer liegt aber energetisch höher als der MLCT-Übergang um 530 nm. Die bei noch kleineren Wellenlängen (unterhalb von 380 nm) in den Spektren (C-E) beobachteten, intensiven Absorptionen entsprechen wiederum den  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen innerhalb von Pyridin- und Phenylliganden sowie Phenyleneinheiten. Auch hier werden keine signifikanten Verschiebungen der Absorptionen beim Übergang von einkernigen hin zu den mehrkernigen Systemen festgestellt.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der UV/Vis-Untersuchungen an *n*-Hexylsubstituierten  $\{\text{RuN}_6\}$ -Koordinationspolymeren **1** von Kelch [49] wurde damit auch für die Koordinationspolymere **2** keine Verschiebung der Absorptionsmaxima als Funktion der Kettenlänge bzw. der Zahl der Komplexe in einem Molekül beobachtet. Deshalb ist weder von  $\pi$ -Elektronen-Konjugation entlang der Ketten noch von intramolekularen elektronischen Wechselwirkungen der Übergangsmetallkomplexe zumindest im elektronischen Grundzustand auszugehen. Damit können die hier untersuchten Polymersysteme **1** und **2** als Abfolge elektronisch nahezu unabhängiger Ruthenium(II)-Komplexe in einem nicht durchgängig konjugierten Polymer-Rückgrat angesehen werden. Die Ursachen für diese geringe Wechselwirkung zwischen den Ruthenium-Zentren liegt zum einen vermutlich in den großen Abständen der Ruthenium-Komplexe entlang der Polymerkette und zusätzlich in der wenig effizienten  $\pi$ -Elektronen-Konjugation der nicht koplanaren Ligandmonomeren.

Neben den Konsequenzen, die der Einbau von Komplexzentren in kettensteife Koordinationspolymere mit sich bringen könnte, sollte auch der Effekt unterschiedlicher Seitenketten überprüft werden. In Abbildung 67 werden die UV/Vis-Spektren der Rutheniumkoordinationspolymeren **1** und **3**, sowie der zweikernigen Verbindungen **23** und **32** gezeigt.

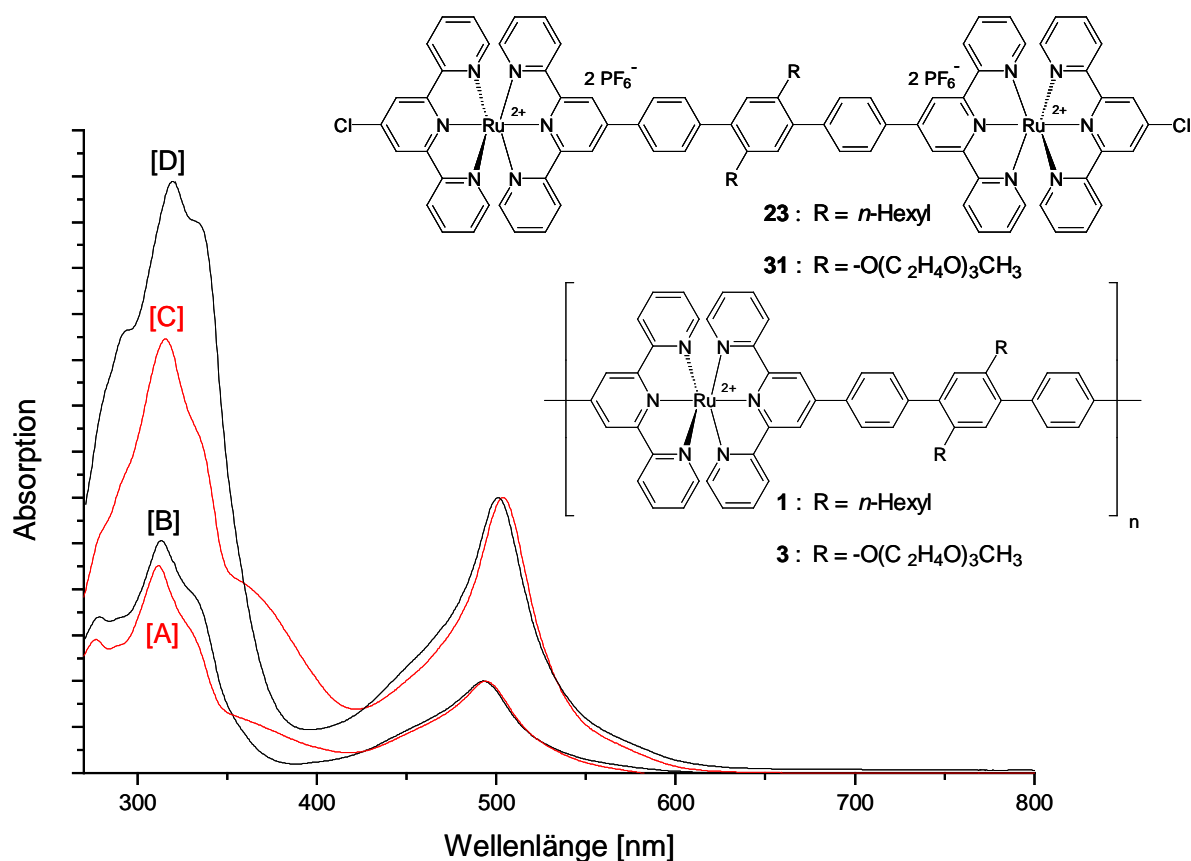


Abbildung 67: UV/Vis-Spektren der zweikernigen Referenzverbindungen **32** [A] und **23** [B] sowie der Koordinationspolymeren **3** [C] und **1** [D], gelöst in DMAc bei Raumtemperatur.

Die Spektren [A]-[D] zeigen die typischen  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der aromatischen Pyridinliganden und Phyleneinheiten um  $\lambda \approx 310$  nm. Im Gegensatz zu den Spektren der Verbindungen **23** und **1** (B bzw. D) wird in den UV/Vis-Spektren der Verbindungen **32** und **3** (A bzw. C) im Bereich zwischen 350 und 390 nm eine signifikante Absorption detektiert, die vermutlich von den OEO-Seitenketten stammt. Weiterhin weisen alle untersuchten Komplexverbindungen intensive MLCT-Banden auf, die sich über den Bereich von 450-550 nm erstrecken und deren Absorptionsmaximum bei den zweikernigen Komplexen **23** und **32** übereinstimmend bei 495 nm und bei den Koordinationspolymeren **1** und **3** nur minimal verändert bei 502 nm liegt.

Demzufolge wirkte sich der Übergang von der Alkyl- auf die Oligoethoxy-Seitenkette faktisch weder auf die energetische Lage der MLCT- noch der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge aus. Die minimal veränderte Position des Maximums der MLCT-Übergänge kann auf das Vorliegen von in 4'-Position fixierten Chloratomen bei **23** und **32** zurückgeführt werden. Diese Interpretation ist konsistent mit literaturbekannten Untersuchungen [157], nach denen ein in 4'-Position

mit dem Terpyridinliganden verbundener Phenylring zu einer bathochromen Verschiebung der MLCT-Bande um bis zu 20 nm im Vergleich zu den analogen unsubstituierten Rutheniumkomplexen führt. Allerdings wird, wie bereits angedeutet, für die Oligoethoxy-substituierten Koordinatpolymere wie auch für die zweikernige Komplexverbindung **23** eine weitere Absorption im Bereich zwischen 350 und 400 nm detektiert. Diese war entweder auf Wechselwirkungen des OEO-Substituenten mit dem Komplex zurückzuführen oder auf Interaktionen der Seitenkette mit aromatischen Ringen. Eine Klärung dieser Fragestellung sollte nach Untersuchung des Monomers **6** gut möglich sein. Abbildung 68 zeigt daher den UV-Bereich des Absorptionsspektrums [A] des Ligandmonomers **6**. Zur Identifizierung der möglichen neuen Bande ist zum Vergleich dort auch das Absorptionsspektrum des Monomerliganden **5a** [B] gezeigt.

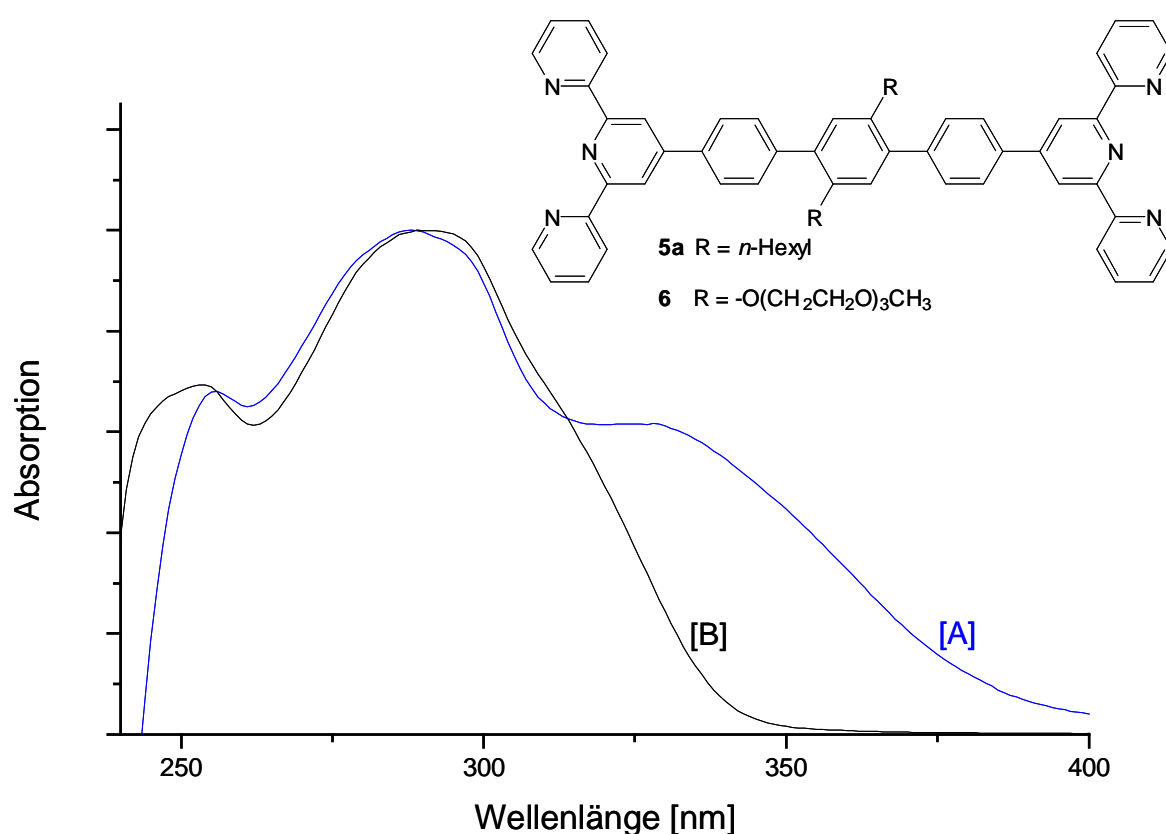


Abbildung 68: Ausschnitte aus den UV-Spektren des Oligoethoxy-substituierten Monomers **6** [A] und des Hexyl-substituierten Monomers **5a** [B], gelöst in CHCl<sub>3</sub> bei Raumtemperatur.

Auch hier erkennt man wieder die zusätzliche breite Absorptionsbande im Bereich zwischen 320-400 nm in Spektrum [A] des Oligoethoxy-substituierten Monomeren **6**. Bei **5a** fehlt diese hingegen. Daher wurde diese auf das eingesetzte Monomer zurückgeführt, so dass Wechselwirkungen der Seitenkette mit dem Komplex ausgeschlossen werden konnten. Damit kamen als

Ursache dieser Absorption nur Wechselwirkungen der Seitenkette mit dem oder den aromatischen Ringen in Frage. Derartige UV-Banden im Bereich zwischen 320 und 400 nm wurden ebenfalls bei der Untersuchung von Poly(2,5-dialkoxy-*p*-phenylenen) beobachtet: Ihre Existenz wurde auf die Möglichkeit einer verbesserten  $\pi$ -Konjugation [158, 159] der aromatischen Phenyleneneinheiten innerhalb des organischen Monomers **6** zurückgeführt. Diese sollte nach [101] aus der Verkleinerung des Torsionswinkels zwischen benachbarten Phenyleneneinheiten resultieren, welcher sich nach (formaler) Substitution von Alkyl- gegen Alkoxyseitenketten aufgrund der verringerten sterischen Hinderung ergab. Entscheidend hierbei war, dass die in  $\alpha$ -Position der Seitenkette befindliche voluminöse Methylengruppe eine größere Torsion der aromatischen Phenylringe bewirkte als das deutlich kleinere Sauerstoffatom. Deshalb sollte auch bei Austausch von Butoxy- gegen Oktyloxy-, Dodecyloxy- keine Änderung der Absorptionslage festgestellt werden. Es wurde aber eine Änderung der Signalintensität dieser Absorption festgestellt. Dies liess aber auch die Schlussfolgerung zu, dass die Absorption von Poly(2,5-dialkoxy-*p*-phenylenen) ebenso wie im hier untersuchten Polymer **3** auf eine elektronische Wechselwirkung (vermutlich des aromatischen Ringes und der freien Elektronenpaaren am Sauerstoffatom) zurückzuführen war.

Zuletzt wurde noch das Koordinationspolymer **4** UV/Vis-spektroskopisch analysiert. Die Abbildung 69 zeigt die in DMAc erhaltenen Spektren der Koordinationspolymere **4-5** und **4-2** sowie – zum Vergleich – die der einkernigen Komplexverbindungen **25a** und **25c** und die der zweikernigen Komplexverbindung **32**.

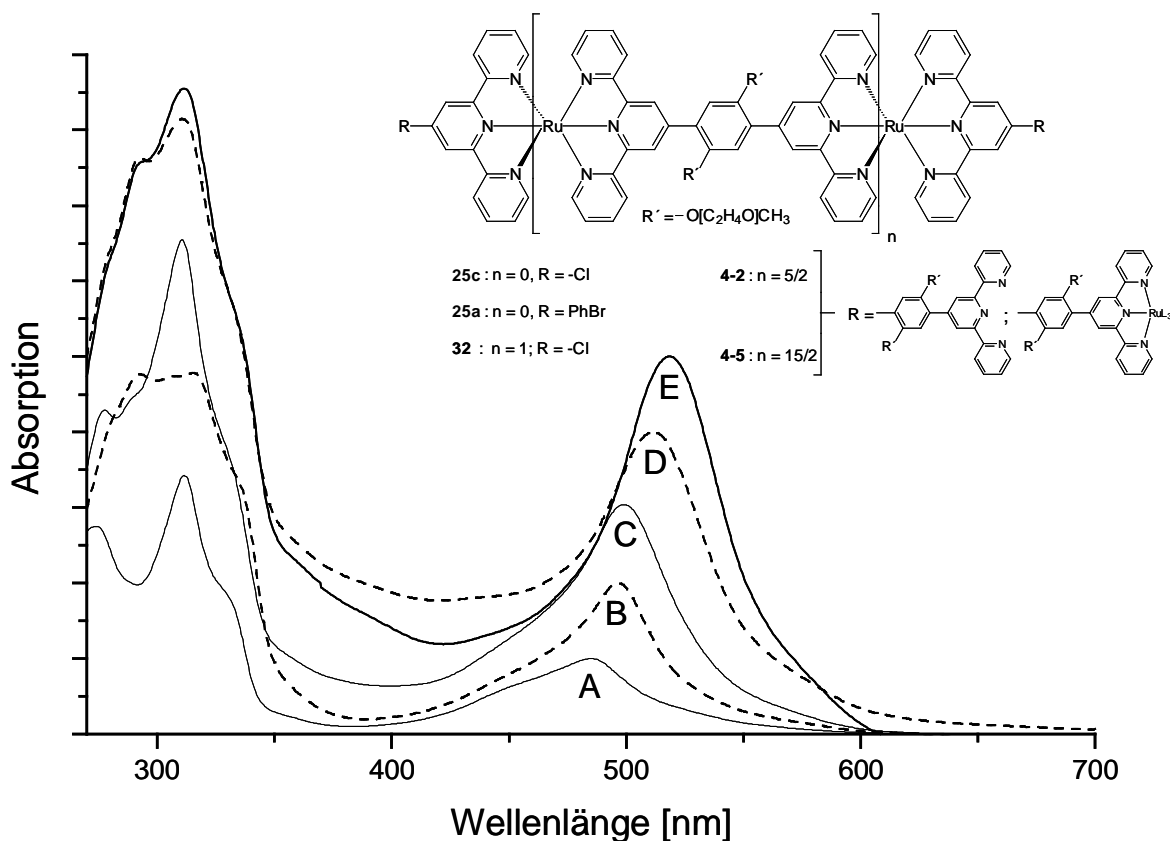


Abbildung 69: UV/Vis-Spektren der Rutheniumverbindungen **25c** (A), **25a** (B), **32** (C), **4-2** (D), **4-5** (E), gelöst in DMAc und aufgenommen bei Raumtemperatur.

Man erkennt wiederum die für  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge typischen UV-Banden unterhalb von  $\lambda \approx 350$  nm und die charakteristische MLCT-Bande im sichtbaren Bereich der Absorptionsspektren. Bei Polymer **4-2** liegt das Maximum des deutlich verbreiterten MLCT-Überganges bei  $\lambda = 512$  nm, während bei **4-5** eine weniger verbreiterte Absorption mit einem Maximum bei etwa 520 nm erkennbar ist. Das Absorptionsmaximum der einkernigen Verbindung **25c** und der zweikernigen Verbindung **32** ist hypsochrom gegenüber dem des Polymeren **4-5** verschoben und liegt bei 485 nm und 499 nm. Um abschätzen zu können, welcher Anteil der hier festgestellten Verschiebung des MLCT-Überganges auf den bereits oben erläuterten Effekt der mit dem Terpyridinliganden verknüpften Chlorsubstituenten zurückgeht, ist zusätzlich das Absorptionsspektrum (B) von **25a** gezeigt. Das Maximum der MLCT-Bande liegt hier bei 496 nm. Die ermittelten Maxima liegen demnach bei kleineren Wellenlängen als die MLCT-Banden der Polymere **4-5** ( $\lambda_{max.} = 520$  nm). Daraus lässt sich folgern, dass die Verschiebung des MLCT-Maximums der Polymere nicht alleine auf den (formalen) Austausch des in 4'-Position fixierten Chloratoms durch eine Phenyleneinheit zurückzuführen ist, sondern noch

andere Ursachen hat. Um diese zu ermitteln, wurde nachfolgend ein Vergleich der jeweils beobachteten Wellenlängen der MLCT- und  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergänge mit der Zahl der in den Verbindungen enthaltenen Komplexzentren vorgenommen. Dies zeigt die nachfolgende Tabelle:

Tabelle 8: Lage der Absorptionsmaxima in den UV/Vis-Spektren von **4-5**, **4-2**, **32**, **25a** und **25c** im Vergleich zur Zahl der enthaltenen Komplexzentren

Spektrum Nummer: Abb.69	Verbindung Nummer:	Zahl der Komplexzentren	MLCT: $\lambda_{\text{max}}$ [nm]	$\pi \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{\text{max}}$ [nm]
A	<b>25c</b>	1	485	312
B	<b>25a</b>	1	496	316
C	<b>32</b>	2	499	311
D	<b>4-2</b>	$\approx 5$	512	312
E	<b>4-5</b>	$\approx 15$	519	311

Demnach verschiebt sich die Wellenlänge des Absorptionsmaximums der MLCT-Bande mit zunehmender Kettenlänge bathochrom, während die Lage der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge bei allen Komplexverbindungen nahezu konstant bleibt. Die Rotverschiebung des MLCT-Maximums um bis zu 35 nm vom einkernigen Komplex **25a** bis zum Koordinationspolymer **4-5** ist auffällig. Die bathochrome Verschiebung des MLCT-Maximums in Abhängigkeit von der Anzahl der enthaltenen Komplexeinheiten konnte anhand der von Mohler [160] durchgeführten Untersuchungen an *bis*-Terpyridinkomplexen (Abbildung 70) bestätigt werden. Im Vergleich dazu wurden sehr ähnliche Ergebnisse auch von Schütte [161] nach UV/Vis-Untersuchungen strukturidentischer Eisenoligomere erhalten.

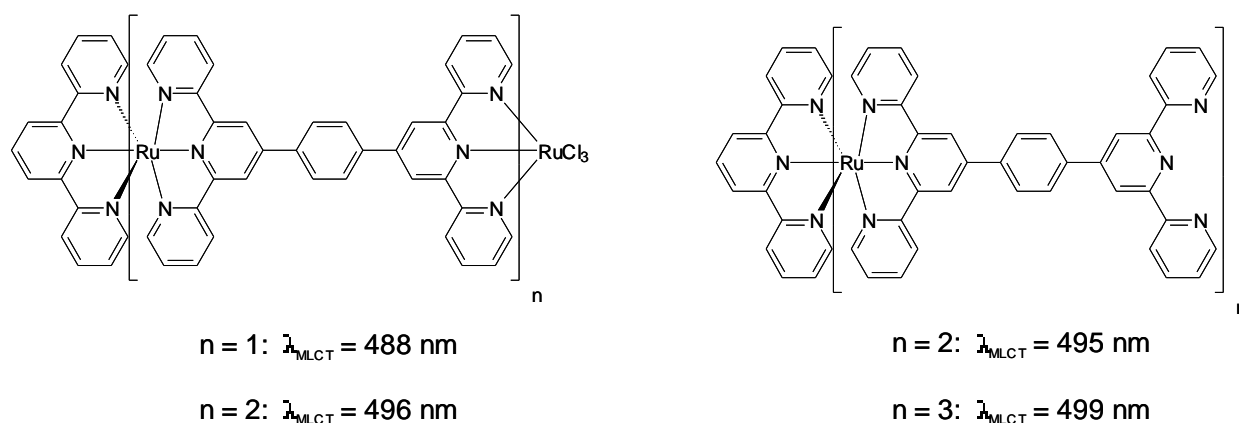


Abbildung 70: Rotverschiebung des MLCT-Maximums

Diese Verschiebung des MLCT-Maximums zu höheren Wellenlängen mit zunehmender Zahl an Metallzentren zeigte, dass nur sehr schwache Metall-Metall-Wechselwirkungen vorlagen. NIR-Untersuchungen von Sauvage [162] an oxidierten *bis*-Terpyridinkomplexen, die über einen Phenylring miteinander verbunden waren, belegten dies ebenfalls (Abbildung 71).

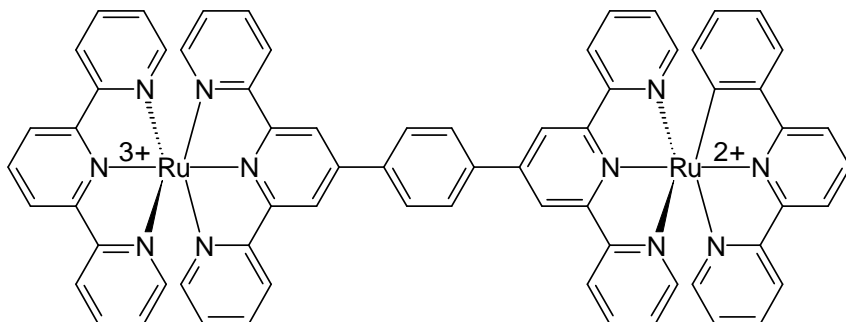
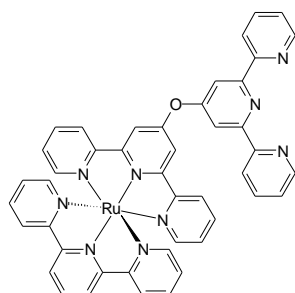
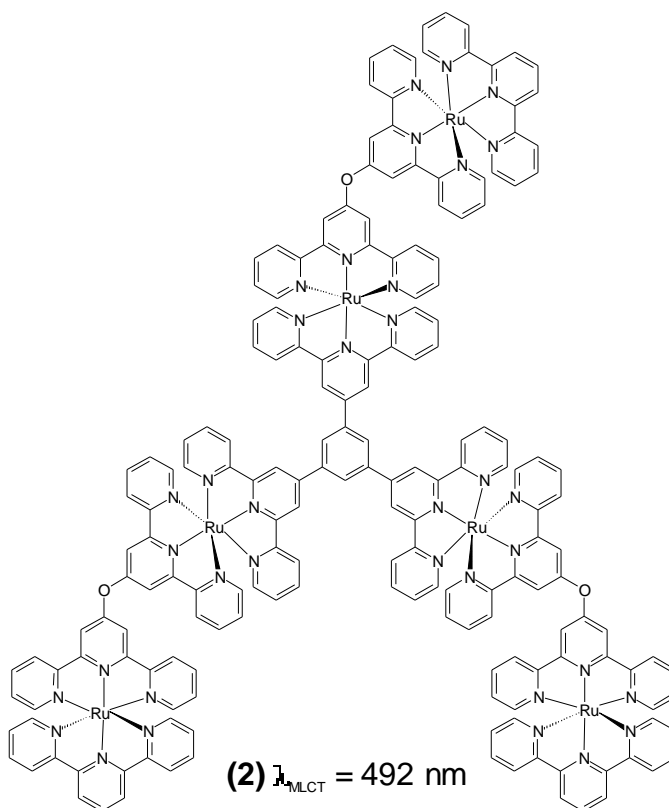


Abbildung 71

Die Ursachen dafür sollten im relativ großen Abstand der Metalle voneinander und der durch Torsion der Aromatenebenen unterbrochenen  $\pi$ -Konjugation liegen. Für eine Unterbrechung der  $\pi$ -Konjugation sprach zumindest auch die in Tabelle 8 gezeigte Unveränderlichkeit aller  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge. Die Richtigkeit dieser Schlussfolgerungen konnte auch anhand eines Literaturvergleiches mit von Constable [163] untersuchten Verbindungen (Abbildung 72) gezeigt werden: Oligomere *Bis*-Terpyridin-Ruthenium(II)-Koordinationsverbindungen, deren Komplexeinheiten mit Koordinationspolymer **4** vergleichbare Metall-Metall-Abstände besaßen und die aufgrund struktureller Voraussetzungen keine  $\pi$ -Konjugation besitzen durften, zeigten ebenfalls eine schwache Rotverschiebung der MLCT-Bandenlage.



(1)  $\lambda_{\text{MLCT}} = 479 \text{ nm}$



(2)  $\lambda_{\text{MLCT}} = 492 \text{ nm}$

Abbildung 72

Eine Erklärung für die in den hier untersuchten Polymeren **4** eindeutig feststellbare Rotverschiebung der MLCT-Banden mit zunehmender Kettenlänge ist in [161] gegeben. Demnach wird diese bei zunehmender Zahl der Wiederholungseinheiten durch die elektronenanziehende Wirkung der positiv geladenen, räumlich benachbarten Metallkomplexe verursacht. Ähnlich der in 4'-Position durch Elektronenakzeptor-substituierten Terpyridin-Komplexe wird das niedrigste unbesetzte  $\pi^*$ -Orbital des zwischen zwei Komplexzentren befindlichen verbrückenden *Bis*-Terpyridinliganden (LUMO) durch Energieabsenkung stabilisiert, während die Stabilisierung für das höchste besetzte d-Orbital (Metallion, HOMO) nur sehr schwach ist. Dies führt zur Verringerung der Energiedifferenz des MLCT-Überganges und damit letztendlich zu seiner bathochromen Verschiebung.

## VII Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Dissertation war die Erforschung von wohldefinierten, stäbchenförmigen Ruthenium(II)-Koordinationspolymeren. Insbesondere wurde der Zusammenhang zwischen der Konstitution und polymeren Löslichkeitseigenschaften untersucht.

Zuerst wurde die Synthese von Koordinationspolymeren **2** beschrieben, deren Hauptkette von (pseudo)oktaedrischen Ruthenium(II)-Komplexen aufgebaut werden, die einen Kohlenstoffliganden und fünf Stickstoffliganden tragen. Zunächst wurden zwei Ligandmonomere **5a,b** unter Umsetzung der aromatischen Bisboronsäure **10** mit Oligopyridinliganden **8a** oder **8b** dargestellt. Die mittels einer ausgewählten Dreistufensynthese synthetisierten Oligopyridinliganden waren darüber hinaus auch geeignet, um Referenzverbindungen zu synthetisieren. Die Optimierung dieser Komplexbildung führte im Vergleich zu literaturbekannten Syntheseverfahren zu einer erheblichen Steigerung der Ausbeute und Reinheit der gebildeten Modellkomplexe. Von entscheidender Bedeutung war der Einsatz des Lösemittels DMAc, in dem alle Komponenten gelöst vorlagen. Diese Strategie wurde nun auf das neu entwickelte metallorganische Monomer **22** und Ligandmonomer **5b** unter Aufbau hochmolekularer  $\{\text{RuN}_5\text{C}_1\}$ -Koordinationspolymere **2** angewendet. Die homogene Konstitution des erhaltenen, in DMSO leicht löslichen polymeren Materials wurde anschliessend mittels  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen und sein Polykondensationsgrad auf  $P_n \geq 25$  abgeschätzt. Die im Zuge der vorliegenden Dissertation für derartige Koordinationspolymere erstmals angewandten GPC-Untersuchungen bestätigten dieses Ergebnis ebenfalls. Ausserdem wurde in dieser Arbeit erstmals eine zweifach cyclometallisierte, ladungsneutrale Rutheniumkomplexverbindung dargestellt. Aufgrund ihrer geringen Stabilität konnten damit aber keine ladungsneutralen  $\{\text{RuN}_4\text{C}_2\}$ -Koodinationspolymere aufgebaut werden.

Zur Synthese des  $\{\text{RuN}_6\}$ -Koordinationspolymers **3** wurde Ligandmonomer **6** mittels Kupplungsreaktion der oligoethoxysubstituierten Benzoldiboronsäure **11** und Terpyridinligand **8a** umgesetzt. Bei der sich anschliessenden Polykondensationsreaktion wurden - in Anlehnung an literaturbekannte Verfahren - aktivierte Rutheniumionen in homogener Lösung mit Ligandmonomer **6** zur Reaktion gebracht. Diese Reaktion wurde ebenfalls mittels geeigneter Modellreaktionen optimiert und untersucht. Ein wichtiges Ergebnis war der notwendige Einsatz eines Überschusses an Rutheniumchlorid, so dass „aktivierte“ Rutheniumionen nachfolgend mit Ligandmonomer **6** im richtigen stöchiometrischen 1: 1-Verhältnis miteinander umgesetzt werden konnten. Eine Bestätigung dieser Untersuchungen erfolgte mittels nachfolgender Polymerisationsexperimente,

die ebenfalls unter Verwendung von DMAc als Lösemittel durchgeführt wurden. Dies ermöglichte auch eine Verfolgung der Komplexbildungsreaktion mittels UV/Vis-spektroskopischer Untersuchungen, und GPC-Messungen, die eine Ermittlung apparater Molekulargewichte von **3** in Abhängigkeit der Reaktionsumsätze ermöglichte. Die Abweichungen der so erhaltenen Molekulargewichts-Umsatz-Beziehung von dem für Polykondensationsreaktionen typischen Kurvenverlauf wurden auf die Konstitutionsänderung der Koordinationspolymere bei Übergang zu hohen Molekulargewichten zurückgeführt.

Der (formale) Austausch hydrophober *n*-Hexyl-Seitenketten gegen hydrophile Triethoxy-substituenten reichte alleine nicht aus, um eine entsprechende Solubilitätsänderung der Koordinationspolymere zu erzielen. Daher wurde ein um zwei Phenyleneinheiten verkürztes Ligandmonomer synthetisiert. Dazu wurde 4'-Brom-2,2':6',2"-terpyridin **9** mit **11** unter Bildung des neuen Ligandmonomeren **7** umgesetzt. Nach Übertragung der zum Aufbau von **3** ermittelten Reaktionsparameter wurde mittels GPC-Messungen und NMR-Spektroskopie festgestellt, dass damit aber nur Oligomere erzeugt wurden. Dies zeigte auch der Vergleich mit Oligomeren, die nur eine bestimmte Endgruppe aufwiesen. Unter Einsatz hoher Reaktionstemperaturen und verlängerter Reaktionszeiten erhielt man schliesslich höher-molekulare Polymere. Interessanterweise waren die so erhaltenen Materialien sowohl in DMAc, als auch in Wasser löslich.

Zuletzt wurden alle synthetisierten Polymere **1-4** mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht und die ermittelten Absorptionsspektren mit denen ausgewählter Referenzverbindungen verglichen. Das Wellenlängenmaximum der charakteristischen MLCT-Bande der {RuN<sub>6</sub>}-Koordinationspolymere **1** und **3** liegt etwa bei 500 nm und stimmt mit dem einkerniger Modellkomplexe überein. Daher musste man davon ausgehen, dass sich diese nicht gegenseitig beeinflussten. Ähnliches galt auch für Koordinationspolymer **2**. Das Maximum der MLCT-Bande dieser {RuN<sub>5</sub>C<sub>1</sub>}-Koordinationspolymere liegt gegenüber dem der {RuN<sub>6</sub>}-Motive um 30 nm verschoben bei 530 nm. Im Gegensatz dazu verschob sich die Lage der MLCT-Bande von **4** beim Übergang von einkernigen Modellkomplexen zu oligo- und polynuklearen Verbindungen zu höheren Wellenlängen und lag bei Koordinationspolymer **4-5** mit etwa 15 -20 Wiederholungseinheiten bei 520 nm. Somit war die elektronische Unabhängigkeit der Komplexzentren entlang der Repetiereinheiten von **4** aufgehoben.

## VIII. Experimenteller Teil

### VIII.1. Allgemeiner experimenteller Teil

#### VIII.1.1 Chemikalien und Lösemittel

Alle Chemikalien und Lösungsmittel wurden von Acros, Aldrich, Fluka, Strem und Lancaster Chemical Co. bezogen; und ein Großteil davon wurde ohne weitere Reinigung in den Synthesen eingesetzt. 1,4-Dibrom-2,5-di-n-hexylbenzol **16c**, das zur Synthese von **10** benötigt wurde, wurde freundlicherweise von Gisela Brodowoski aus Karlsruhe zur Verfügung gestellt. Alle Reaktionen und das Trocknen der Lösemittel wurden unter Verwendung von Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten technischen Lösungsmittel bzw. Edukte Ethanol, Toluol, n-Butylchlorid und Pyridin wurden gemäß [94] gereinigt und enthaltenes Wasser unter Schutzgas entfernt.

#### VIII.1.2 Verwendete Geräte

Die Kernresonanzspektren wurden mit einem Bruker Avance 500 NMR- Spektrometer bei 500 MHz ( $^1\text{H}$ -NMR) bzw. 125 MHz ( $^{13}\text{C}$ -NMR) aufgenommen. In einigen Fällen sind auch 300 MHz- ( $^1\text{H}$ -NMR) bzw. 75 MHz- ( $^{13}\text{C}$ -NMR) NMR-Daten angegeben. Die zugehörigen Spektren wurden an einem Bruker AC 300 aufgenommen. Zur eindeutigen Signalzuordnung wurden desweiteren  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -(COSY),  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -(HSQC) und  $^1\text{H}$ -Long-Range- $^{13}\text{C}$ -(HMBC) Korrelations-Spektren der synthetisierten Produkte herangezogen. Die Auswertung der NMR-Daten erfolgte mit dem 1- bzw. 3D-NMR-Prozessor der Firma ACD-LABs. Als Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie wurde in den meisten Fällen  $\text{CDCl}_3$  bzw.  $\text{DMSO-d}_6$  oder deren Mischungen verwendet

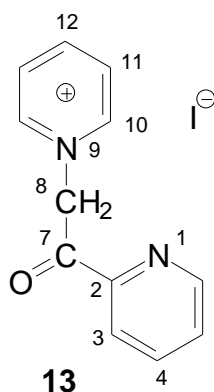
UV/Vis-Messungen wurden unter Verwendung eines Analytik Jena AG Specord 200 Photospektrometers durchgeführt. Zur Durchführung der zeitabhängigen UV/Vis-Untersuchungen wurde ein Gerät der Firma J&M (Tidas 2) verwendet. Die Detektion erfolgte mit einer Tief-

temperaturtauchsonde der Firma Hellma. GPC-Analysen wurden mittels thermostabilisierten Chromatographiesäulen (20°C) der Firma PSS, Mainz, des Typs GRAL linear, 10 und GraL 30 bei Flussraten von 1 mL / min durchgeführt Die Detektion erfolgte mit einem RI-Detektor. Elementaranalysen wurden unter Verwendung eines Perkin Elmer 240-B Elementaranalysengeräts durchgeführt. Doppeltfokussierte Massenspektren wurden bei Verwendung eines MAT 311A Instruments der Firma Varian aufgenommen: EI = electron impact; FD = field desorption; ESI = electron spray ionization. Maldi-Spektren wurden mittels eines MALDI-TOF IV Instruments der Firma Shimadzu / Kratos aufgenommen.

## VIII.2 Monomersynthesen

### VIII.2.1. Synthese von Monomer 5a

#### 1-(2-Oxo-2-pyridin-2-ylethyl)-pyridiniumiodid **13** [79]



40,00 g (0,33 mol) 2-Acetylpyridin **12a** werden in 83 mL Pyridin gelöst und eine Lösung von 83,81 g Jod (0,33 mol) in 247 mL Pyridin zugegeben. Dann heizt man die Reaktionsmischung unter Rühren 4 h auf 95 °C und lässt zum Nachreagieren auf Raumtemperatur abkühlen. Nach 10 h trennt man den entstandenen kristallinen schwarzen Niederschlag ab, wäscht mit Pyridin nach und trocknet im Vakuum (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>). Die Ausbeute dieses Rohprodukts beträgt 96,73 g. Die weitere Reinigung erfolgt durch wiederholte Umkristallisation aus Ethanol in der Gegenwart von Aktivkohle. Man erhält eine Ausbeute von 79,4 g (73,7 %) an beigefarbenen Kristallen.

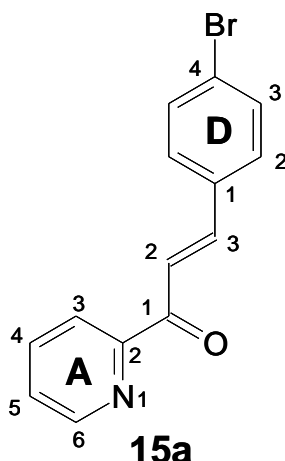
#### <sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) [ppm]:

$\delta$  = 6.52(s, 2H, H<sup>8</sup>), 7.83 (dd, 1H, H<sup>5</sup>), 8.06 (d, 1H, H<sup>3</sup>), 8.14 (dd, 1H, H<sup>4</sup>), 8.29 (dd, 2H, H<sup>11</sup>), 8.74 (dd, 1H, H<sup>12</sup>), 8.87 (d, 1H, H<sup>6</sup>), 9.03 (d, 2H, H<sup>10</sup>)

#### <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) [ppm]:

$\delta$  = 65.64 (t, C<sup>8</sup>), 122.03 (d, C<sup>3,5</sup>), 127.70 (d, C<sup>11</sup>), 129.13 (d, C<sup>4</sup>), 138.14 (d, C<sup>6</sup>), 146.29 (d, C<sup>10</sup>), 149.55 (d, C<sup>12</sup>), 150.40 (s, C<sup>2</sup>), 191.44 (s, C<sup>7</sup>)

**(2E)-3-(4-Bromphenyl)-1-pyridin-2-ylprop-2-en-1-on 15a [78]**



10,69 g (0,058 mol) *p*-Brombenzaldehyd **14** werden in Methanol (16 mL) aufgelöst. Diese Lösung gibt man langsam zu 46,7 g (10 %; 1,153 mol) wässriger NaOH. Die so erzeugte weiße Suspension wird dann auf 5 °C abgekühlt. Unter starkem Rühren gibt man tropfenweise 7,00 g (0,058 mol) 2-Acetylpyridin **12a** innerhalb von 30 Minuten zur gekühlten Suspension hinzu, wobei ein flockiger Niederschlag ausfällt. Nach 30 Minuten wird destilliertes Wasser (dest., 400 mL) zugegeben und eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der gelbe Niederschlag wird mittels eines Büchner-Trichters abgetrennt und mit Methanol (3 x 40 mL) nachgewaschen. Nach Trocknen im Vakuum (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) erhält man ein Produkt ausreichender Reinheit in einer Ausbeute von 15,51 g (93,2 %). Es kann in Methanol mit einer Ausbeute von 7,30 g (44,1 %) umkristallisiert werden.

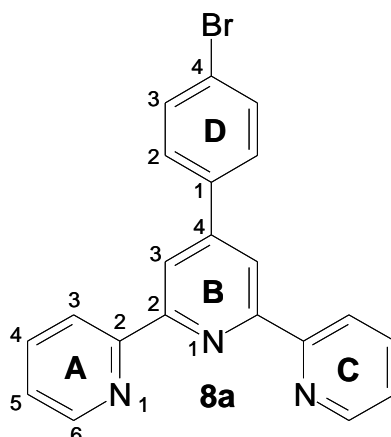
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:

δ = 7.47(t, 1H, H<sup>A5</sup>), 7.51 (d, 2H, H<sup>D3</sup>), 7.56 (d, 2H, H<sup>D2</sup>), 7.83 (d, 1H, H<sup>3</sup>), 7.86 (t, 1H, H<sup>A4</sup>), 8.17 (d, 1H, H<sup>A6</sup>), 8.28 (d, 1H, H<sup>2</sup>), 8.72 (d, 1H, H<sup>A3</sup>)

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:

δ = 121.34 (d, C<sup>A3</sup>), 122.96 (d, C<sup>A5</sup>), 124.80 (s, C<sup>D4</sup>), 127.01 (d, C<sup>2</sup>), 130.12 (d, C<sup>D2</sup>), 132.07 (d, C<sup>D3</sup>), 133.99 (s, C<sup>D1</sup>), 137.15 (d, C<sup>A4</sup>), 143.26 (d, C<sup>3</sup>), 148.72 (d, C<sup>A2</sup>), 153.84 (s, C<sup>A6</sup>), 189.10 (s, C<sup>1</sup>)

### *4'-(p-Bromphenyl)-2,2':6,2''-terpyridin 8a*



#### Methode A:

Ein Gemisch aus 69,00 g (0,895 mol) Ammoniumacetat und 10,00 g (0,035 mol) (2E)-3-(4-bromophenyl)-1-pyridin-2-ylprop-2-en-1-on **15a** wird zusammen mit 11,32 g (0,0347 mol) 1-(2-Oxo-2-pyridin-2-ylethyl)-pyridiniumiodid **13** unter starkem Rühren in 69 mL Essigsäure aufgeschlämmt und auf 160°C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 5 Stunden kühlt man auf RT ab. Der ausgefallene graue Niederschlag wird mit Hilfe eines Büchner-Trichters von der Reaktionslösung abgetrennt. Man wäscht mit Wasser (50 mL) und Ethanol (20 mL) nach. Anschliessend wird zweimal in jeweils 200 mL Ethanol umkristallisiert und im Ölpumpenvakuum (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) getrocknet. Man erhält eine Ausbeute von 8,87 g (65,9 %).

#### Methode B

Die eingesetzten Reaktanden werden unter Vakuum (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) bei Raumtemperatur getrocknet. Anschliessend werden 5,00 g (0,0413 mol) 2-Acetylpyridin **12a** und 5,09 g (0,0275 mol) 4-Brombenzaldehyd mit 31,65 g Ammoniumacetat und 48,85 g Acetamid unter starkem Rühren auf 180 °C erhitzt. Nach 2,5 h Reaktionszeit wird auf 120 °C abgekühlt und eine Lösung von 24,07 g Natriumhydroxid in 55 mL Wasser zugesetzt. Nach weiteren 2 h Reaktionszeit wird auf RT abgekühlt und die flüssige Phase von einem schwarzen, gummiähnlichen Rückstand abdekantiert. Man wäscht mit 10 mL Wasser nach und löst erneut in 20 mL konz. Essigsäure auf. Nach Zugabe von 30 mL konz. Bromwasserstoffsäure (48 %) fällt ein gelblicher Niederschlag aus. Dieser wird abfiltriert, in 100 mL Wasser aufgeschlämmt und die entstandene Emulsion mit 1N Natronlauge auf einen pH-Wert von 7 eingestellt. Danach wird mehrere Male mit 200 mL Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Lösungen durch Zugabe von Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration und Entfernen des Lösemittels im

Vakuum wird das getrocknete Rohprodukt in Ethanol umkristallisiert. Man erhält nach anschließendem Trocknen im Vakuum ( $P_4O_{10}$ ) eine Ausbeute von 1,03 g (19,3 %).

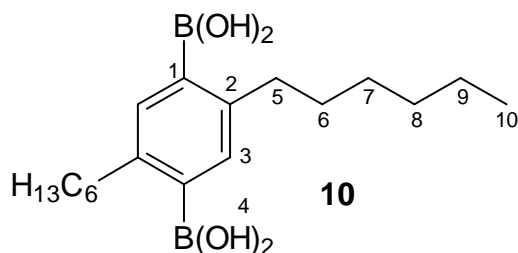
$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-}d_6$  4/1) [ppm]:

$\delta = 7.42$  (ddd, 2H,  $\text{H}^{\text{A}5}$ ),  $7.59$  (dt, 2H,  $\text{H}^{\text{D}2}$ ),  $7.83$  (dt, 2H,  $\text{H}^{\text{D}3}$ ),  $7.94$  (td, 2H,  $\text{H}^{\text{A}4}$ ),  $8.67$  (d, 2H,  $\text{H}^{\text{A}3}$ ),  $8.70$  (s, 2H,  $\text{H}^{\text{B}3}$ ),  $8.72$  (d, 2H,  $\text{H}^{\text{A}6}$ )

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-}d_6$  4/1) [ppm]:

$\delta = 117.82$  (d,  $\text{C}^{\text{B}3}$ ),  $120.76$  (d,  $\text{C}^{\text{A}3}$ ),  $122.81$  (s,  $\text{C}^{\text{D}4}$ ),  $123.63$  (d,  $\text{C}^{\text{A}5}$ ),  $128.20$  (d,  $\text{C}^{\text{D}2}$ ),  $131.55$  (d,  $\text{C}^{\text{D}3}$ ),  $136.52$  (s,  $\text{C}^{\text{B}4}$ ),  $136.73$  (d,  $\text{C}^{\text{A}4}$ ),  $148.10$  (s,  $\text{C}^{\text{D}1}$ ),  $148.24$  (d,  $\text{C}^{\text{A}6}$ ),  $154.67$  (s,  $\text{C}^{\text{B}2}$ ),  $155.12$  (s,  $\text{C}^{\text{A}2}$ )

### 2,5-Di-*n*-hexyl-1,4-benzolbisboronsäure **10** [88]



10,00 g (24,74 mmol) 1,4-Dibrom-2,5-di-*n*-hexylbenzol **16c** werden in 90 mL trockenem Hexan vorgelegt und unter Rückfluss erhitzt. Dazu gibt man langsam 46,5 mL (1,6 M) *n*-Butyllithium-Lösung und erhitzt weitere 24 h unter Rückfluss. Die auf Raumtemperatur gekühlte Suspension wird unter Eiskühlung in 26,6 mL (24,82 g, 238,8 mmol) Trimethylborat getropft. Diese Mischung wird 24 Stunden bei RT gerührt. Zur Hydrolyse gibt man 145 mL 2M Salzsäure hinzu und lässt den Ansatz bei Raumtemperatur weitere 72 h rühren. Der ausgefallene weisse Niederschlag wird auf einem Büchner-Trichter abgesaugt. Zur Abtrennung gebildeter Borsäure wurde 250 mL Wasser zugesetzt, zum Sieden erhitzt und der Produktniederschlag heiß abfiltriert. Nach dem Abkühlen wird das Rohprodukt abgetrennt, getrocknet und in 170 mL Aceton unter Aufkochen gelöst. Noch verbleibende, unlösliche Borsäure wird durch Filtration abgetrennt. Anschließend fällt man durch Zugabe von 50 mL 2n Salzsäure

und 40 mL Wasser erneut aus, filtriert ab und trocknet im Ölpumpenvakuum (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>). Die Ausbeute beträgt 1,59 g (33,8 %).

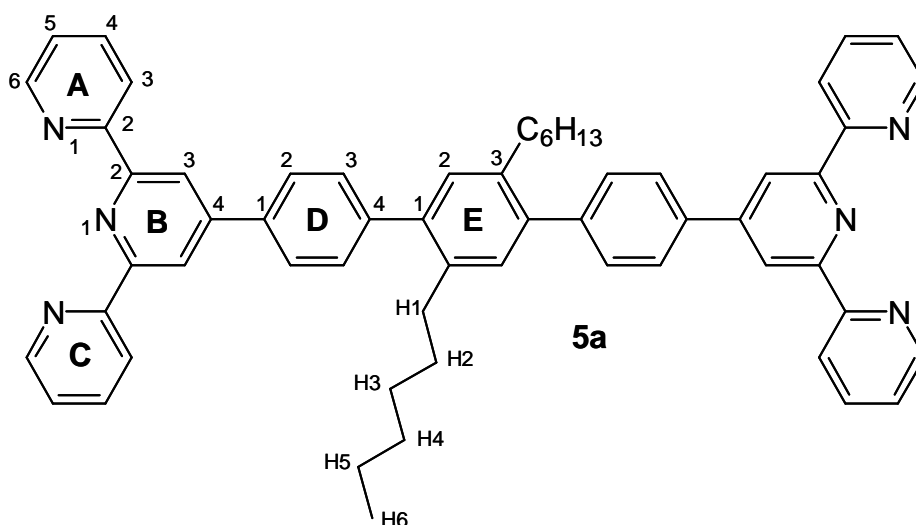
<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>/CDCl<sub>3</sub> 4/1) [ppm]:

δ = 0.87 (t, 6H, H<sup>10</sup>), 1.28 (m, 12H, H<sup>7-9</sup>), 1.48 (m, 4H, H<sup>6</sup>), 2.68(t, 4H, H<sup>5</sup>), 7.19 (s, 2H, H<sup>3</sup>), 7.65(s, 4H, H<sup>4</sup>)

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>/CDCl<sub>3</sub> 4/1) [ppm]:

δ = 14.04 (q, C<sup>10</sup>), 22.79, 29.23, 31.48, 32.92, 35.54 (5t, C<sup>5-9</sup>), 133.96 (d, C<sup>3</sup>), 134.07 (s, C<sup>1</sup>), 142.92 (s, C<sup>2</sup>)

#### **4,4''-Bis(2,2':6':2''-terpyridin)-2',5'-dihexyl-p-terphenylen 5a [49]**



1,00 g (2,58 mmol) 4'-(p-Bromphenyl)-2,2':6':2''-terpyridin **8a** wird mit 0,43 g (1,28 mmol) 2,5-Di-n-hexylbenzol-1,4-diboronsäure **10** versetzt. Nach Zusatz von 0,015 g (0,013 mmol, 1 Mol-%) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] erhitzt man unter heftigem Rühren unter Schutzgasatmosphäre im heterogenen Medium aus 25 mL Toluol und 25 mL 1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Lösung innerhalb von 24 h zum Sieden. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur setzt man 100 mL Wasser zu und extrahiert das Reaktionsgemisch dreimal mit jeweils 100 mL CHCl<sub>3</sub>. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösemittel entfernt. Anschliessend wird der erhaltene Feststoff in einer Mischung von Ethanol und Chloroform (9:1; v/v) umkristallisiert. Man er-

hält nach dem Trocknen unter Ölpumpenvakuum einen weißen Feststoff in einer Ausbeute von 0,91 g (82 %).

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]:

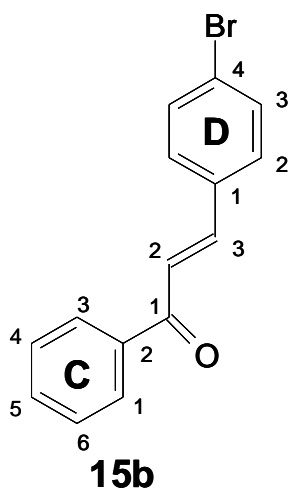
$\delta = 0.83$  (t, 6 H,  $\text{H}^{\text{H}6}$ ),  $1.25$  (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ),  $1.54$  (dd, 4H,  $\text{H}^{\text{H}2}$ ),  $2.66$  (t, 4H,  $\text{H}^{\text{H}1}$ ),  $7.23$ (s, 2H,  $\text{H}^{\text{E}2}$ ),  $7.36$  (t, 4H,  $\text{H}^{\text{A}5}$ ),  $7.55$  (d, 4H,  $\text{H}^{\text{D}2}$ ),  $7.88$  (t, 4H,  $\text{H}^{\text{A}4}$ ),  $8.00$  (d, 4 H,  $\text{H}^{\text{D}3}$ ),  $8.70$  (d, 4H,  $\text{H}^{\text{A}6}$ ),  $8.75$  (d, 4H,  $\text{H}^{\text{A}5}$ ),  $8.84$  (s, 4H,  $\text{H}^7$ )

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]:

$\delta = 14.05$  (m,  $\text{C}^{\text{H}6}$ ),  $22.51$ ,  $29.26$ ,  $31.52$ ,  $32.21$ ,  $32.75$  (5t,  $\text{C}^{\text{H}1-\text{H}5}$ ),  $118.78$  (d,  $\text{C}^{\text{B}3}$ ),  $121.32$  (d,  $\text{C}^{\text{A}3}$ ),  $123.80$  (d,  $\text{C}^{\text{A}5}$ ),  $127.00$  (d,  $\text{C}^{\text{D}2}$ ),  $129.87$  (d,  $\text{C}^{\text{D}3}$ ),  $130.89$  (d,  $\text{C}^{\text{E}2}$ ),  $136.83$  (m,  $\text{C}^{\text{A}4,\text{B}1,\text{D}2}$ ),  $137.68$  (s,  $\text{C}^{\text{E}3}$ ),  $140.34$  (s,  $\text{C}^{\text{E}1}$ ),  $142.77$  (s,  $\text{C}^{\text{D}4}$ ),  $149.11$  (d,  $\text{C}^{\text{A}6}$ ),  $149.98$  (s,  $\text{C}^{\text{B}4}$ ),  $155.91$  (s,  $\text{C}^{\text{A}2}$ ),  $156.24$  (s,  $\text{C}^{\text{B}2}$ )

## VIII.2.2 Synthese von Monomer 5b

*(2E)*-3-(4-Bromphenyl)-1-phenylprop-2-en-1-on 15 b [164], [165]



14,6 g (0,365 mol) Natriumhydroxid werden in 132 mL Wasser zusammen mit 15 mL Ethanol gelöst. Dazu gibt man 35,0 g (0,2913 mol) Acetophenon **12b** und kühlt die entstandene Emulsion auf 15°C ab. Dazu gibt man eine Lösung von 53,9 g (0,2913 mol) Brombenzaldehyde

hyd **14** in 52,5 g Ethanol. Nach wenigen Minuten bildet sich ein charakteristisch hellgelber Produkt Niederschlag. Man lässt noch etwa 1 h weiter reagieren und trennt den entstandenen Niederschlag ab. Dann wäscht man mit 400 mL Wasser und 70 mL Ethanol (5°C) und trocknet unter Vakuum bei Raumtemperatur (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>). Die Ausbeute des in ausreichender Reinheit erhaltenen Produkts beträgt 79,05 g (94,5%). Zur weiteren Reinigung ist eine Umkristallisation in Ethanol möglich.

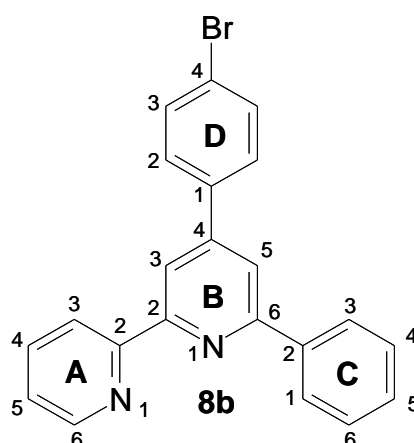
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:

δ = 7.49 (d, 2H, H<sup>D3</sup>), 7.52 (m, 3H, H<sup>C4-6</sup>), 7.53 (d, 2H, H<sup>D2</sup>), 7.73 (d, 1H, H<sup>2</sup>), 8.06 (m, 2H, H<sup>C1,3</sup>)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:

δ = 122.44(C<sup>C2</sup>), 124.74 (s, C<sup>D4</sup>), 128.45 (d, C<sup>C1,3</sup>), 128.63 (d, C<sup>C4,6</sup>), 129.74 (d, C<sup>D2</sup>), 132.15 (d, C<sup>D3</sup>), 132.92 (d, C<sup>2</sup>), 133.73 (s, C<sup>D1</sup>), 137.92(d, C<sup>C5</sup>), 143.30(s, C<sup>3</sup>), 190.13(s, C<sup>1</sup>)

#### 4'-(*p*-Bromphenyl)-6'-phenyl-2,2'-bipyridin **8b**



Eine Mischung aus 4,00 g (0,0139 mol) (2E)-3-(4-Bromphenyl)-1-phenylprop-2-en-1-on **15b**, 4,54 g (0,0139 mol) 1-(2-Oxo-2-pyridin-2-ylethyl)-pyridiniumiodid **13** wird mit 28,0 g (0,3633 mol) Ammoniumacetat und 28 mL Essigsäure unter Rühren und auf 160°C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 5 h wird die resultierende schwarzbraun gefärbte Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei ein kristalliner Niederschlag ausfällt. Nach Filtrieren und



Eine Mischung aus 0,70 g (1,81 mmol) 4'-(p-Bromphenyl)-6'-phenyl-2,2'-bipyridin **8b**, 0,30 g (0,90 mmol) 2,5-Di-*n*-hexylbenzol-1,4-diboronsäure **10** und 0,015 g (0,013 mmol, 0.72 Mol-%) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] wird in einem Gemisch aus 35 mL Toluol und 35 mL wässriger Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung (1M) unter Rückfluss und starkem Rühren erhitzt. Nach 24 h lässt man auf Raumtemperatur abkühlen, gibt 100 mL dest. Wasser dazu und extrahiert mehrmals mit jeweils 100 mL CHCl<sub>3</sub>. Die vereinigten organischen Phasen werden mit dest. Wasser nachgewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wird abdestilliert und das Rohprodukt aus einer Mischung von Ethanol und Chloroform (9:1; v/v) umkristallisiert. Man erhält eine Ausbeute von 0,52 g (66,7%).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>/DMSO-d<sub>6</sub>: 7/1) [ppm]:

δ = 0.82 (t, 6H, H<sup>H6</sup>), 1.21 (m, 12H, H<sup>H3-H5</sup>), 1.54 (m, 4H, H<sup>H2</sup>), 2.67 (t, 4H, H<sup>H1</sup>), 7.21 (s, 2H, H<sup>E2</sup>), 7.49 (m, 2H, H<sup>C5</sup>), 7.55 (m, 10H, H<sup>A5,C4,D3</sup>), 7.98 (d, 4H, H<sup>D2</sup>), 8.07 (t, 2H, H<sup>A4</sup>), 8.07 (t, 2H, H<sup>A4</sup>), 8.17 (s, 2H, H<sup>B5</sup>), 8.28 (d, 4H, H<sup>C1,3</sup>), 8.76 (d, 2H, H<sup>A3</sup>), 8.80 (m, 4H, H<sup>B3,A6</sup>)

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>/DMSO-d<sub>6</sub>: 7/1) [ppm]:

δ = 13.97 (q, CH<sub>3</sub>), 22.27, 28.95, 31.20, 31.31, 32.49 (5t, CH<sub>2</sub>), 117.61 (d, C<sup>B3</sup>), 118.54 (d, C<sup>B5</sup>), 124.42 (d, C<sup>A3</sup>), 126.85 (d, C<sup>A5</sup>), 127.02 (d, C<sup>D2,C13</sup>), 128.72 (d, C<sup>C4,6</sup>), 129.26 (d, C<sup>C5</sup>), 129.95 (d, C<sup>D3</sup>), 130.79 (d, C<sup>E2</sup>), 136.42 (s, C<sup>D1</sup>), 137.41 (s, C<sup>E3</sup>), 138.68 (s, C<sup>C2</sup>), 138.86 (d, C<sup>A4</sup>), 140.11 (s, C<sup>E1</sup>), 142.87 (s, C<sup>D4</sup>), 147.75 (d, C<sup>A6</sup>), 149.97 (s, C<sup>B4</sup>), 154.47 (s, C<sup>A2</sup>), 154.87 (s, C<sup>B2</sup>), 157.20 (s, C<sup>B6</sup>)

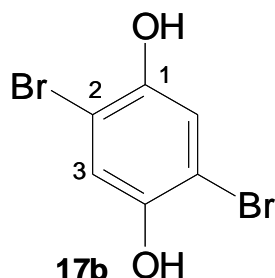
<u>Elementaranalyse</u>	Berechnet für C <sub>62</sub> H <sub>58</sub> N <sub>4</sub> :	C 85.46, H 6.80, N 6.52
	Gefunden:	C 85.67, H 6.75, N 6.33

MS(FD) C<sub>62</sub>H<sub>58</sub>N<sub>4</sub>:

m/z = 859 (M<sup>+</sup>)

### VIII.2.3 Synthese von Monomer 6

#### 2,5-Dibromhydrochinon 17b



Zu einer Suspension von 110 g (1,00 mol) Hydrochinon **17a** in 900 mL Eisessig gibt man innerhalb von 45 Minuten unter Rühren eine Mischung aus 320 g (2,00 mol) Brom und 100 mL Eisessig hinzu. Bei Raumtemperatur bildet sich bereits nach einigen Minuten ein weißer kristalliner Niederschlag, den man nach weiteren 90 Minuten Reaktionszeit abfiltriert und mit 250 mL Wasser nachwäscht. Durch Zugabe von Eis zur Reaktionslösung kann weiteres Rohprodukt erhalten werden. Nach Trocknen im Ölpumpenvakuum ( $P_4O_{10}$ ) wird in Toluol oder Essigsäure umkristallisiert. Man erhält 136,0 g (50,8 %) eines weißen, kristallinen Feststoffes.

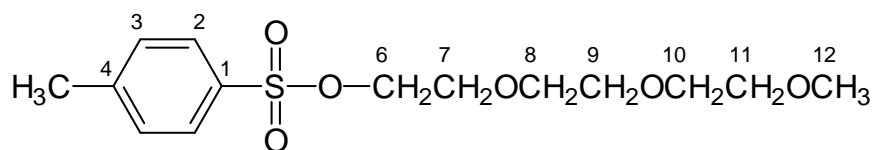
$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ), [ppm]:

$\delta = 7.04$  (s, 2H,  $H^3$ ),  $9.92$  (s, 2H,  $H^4$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ), [ppm]:

$\delta = 108.34$  (s,  $C^2$ ),  $119.49$  (d,  $C^3$ ),  $147.36$  (s,  $C^1$ )

#### 1,4,7,10-Tetraoxaundecanyl-4-methylbenzolsulfonat



98,4 g (0,60 mol) Triethylglykolmonomethylether werden in 150 mL THF gelöst. Anschließend fügt man 180 mL einer 5 M Natronlauge hinzu, kühlt das Gemisch auf 5 °C und gibt bei dieser Temperatur eine Lösung von 108,6 g (0,57 mol) Toluolsulfonsäurechlorid in 150 mL THF hinzu. Nach vollständiger Zugabe erwärmt man die gelblich-trübe Lösung auf Raumtemperatur und rührt über Nacht. Die wässrige Phase wird abgetrennt, dreimal mit jeweils 150mL *tert*-Butylmethylether gewaschen und die organische Phase mit der erhaltenen etherischen Lösung vereinigt. Diese wird nochmals mit 100 mL Wasser gereinigt und anschließend über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, wobei das Reaktionsprodukt als ölige Flüssigkeit in einer Ausbeute von 159,3 g (92 %) zurückbleibt.

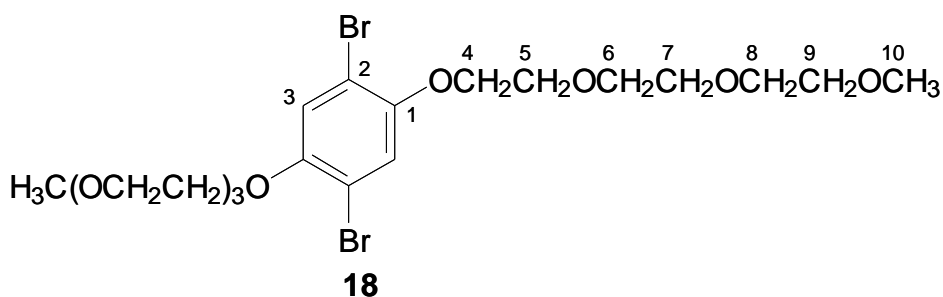
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>), [ppm]:

$\delta = 2.41$  (s, 3H, H<sup>5</sup>), 3.33 (s, 3H, H<sup>9</sup>), 3.52 (m, 8H, H<sup>8</sup>), 3.64 (t, 2H, H<sup>7</sup>), 4.12 (t, 2H, H<sup>6</sup>), 7.31 (d, 2H, H<sup>2</sup>), 7.76 (d, 2H, H<sup>3</sup>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>), [ppm]:

$\delta = 21.5$  (m, C<sup>5</sup>), 58.8 (m, C<sup>12</sup>), 68.5 (t, C<sup>6</sup>), 69.1 (t, C<sup>7</sup>), 70.3(t, C<sup>8</sup>), 70.5 (t, 2C, C<sup>9</sup>, C<sup>10</sup>), 71.7 (t, C<sup>11</sup>), 127.8 (d, C<sup>3</sup>), 129.7 (d, C<sup>2</sup>), 132.7 (s, C<sup>4</sup>), 144.7 (s, C<sup>1</sup>)

***1,4-Dibrom-2,5-bis(1,4,7,10-tetraoxaundecanyl)benzol 18***



Man löst 30,15 g (112,5 mmol) Dibromhydrochinon **17b** und 70,68 g (225 mmol) 1,4,7,10-Tetraoxaundecanyl-4-methylbenzolsulfonat in 270 mL DMF und gibt 46,65 g (337,5 mmol) Kaliumcarbonat dazu. Man erhitzt während 5 Stunden auf 80°C und läßt noch weitere 20 h bei Raumtemperatur nachreagieren. Anschliessend engt man das Reaktionsgemisch ein und versetzt die so erhaltene rote viskose Flüssigkeit mit jeweils 500 mL *tert*-Butylmethylether und Wasser. Die organische Phase wird nacheinander mit 2 M NaOH (2 x 75 mL) und Was-

ser (3 x 150 mL) gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels wird die erhaltene viskose Flüssigkeit in 150 mL Ethanol gelöst und auf -20 °C abgekühlt, wobei das reine Produkt auskristallisiert. Es werden weiße, blättchenförmige Kristalle in einer Ausbeute von 37,44 g (59 %) erhalten.

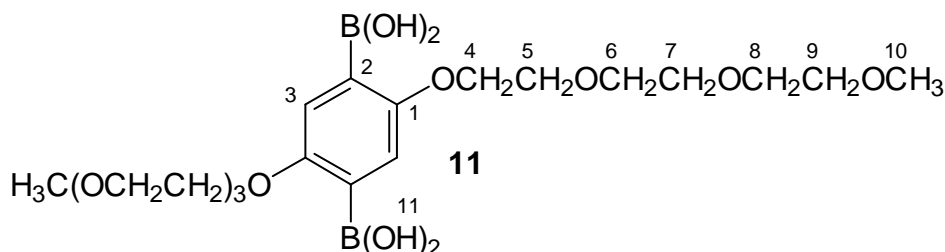
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:

δ = 3.36 (s, 6H, H<sup>10</sup>), 3.52 (m, 4H, H<sup>9</sup>), 3.65 (m, 8H, H<sup>7</sup>, H<sup>8</sup>), 3.75 (t, 4H, H<sup>6</sup>), 3.86 (t, 4H, H<sup>5</sup>), 4.11 (t, 4H, H<sup>4</sup>), 7.13 (s, 2H, H<sup>3</sup>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:

δ = 58.9 (m, C<sup>10</sup>), 69.5 (t, C<sup>4</sup>), 70.1, 70.5, 70.7, 71.0, 71.9 (5t, C<sup>5-9</sup>), 111.3 (d, C<sup>2</sup>), 119.0 (d, C<sup>3</sup>), 150.2 (s, C<sup>1</sup>)

**2,5-Bis(1,4,7,10-tetraoxaundecanyl)benzol-1,4-diboronsäure **11** [74]**



Zu einer Lösung von 6,0 g (10,7 mmol) 1,4-Dibrom-2,5-bis-(1,4,7,10-tetraoxaundecanyl)-benzol **18** in 90 mL wasserfreiem THF werden bei -90 °C 20 mL (26 mmol) einer 1,3 M *sec*-Butyllithiumlösung in Cyclohexan hinzuge tropft. Bei der Zugabe ist darauf zu achten, dass die Temperatur -60 °C nicht übersteigt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisch auf -70 °C gibt man 22,5 mL (20,9 mmol) Trimethylborat zügig unter starkem Rühren hinzu. Die erhaltene Lösung lässt man über Nacht bei Raumtemperatur rühren und filtriert anschließend unlösliche Bestandteile ab. Überschüssiges Trimethylborat und Lösungsmittel wird destillativ entfernt. Der Rückstand wird mit 40 mL 2 M Salzsäure versetzt und 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach extrahiert man mehrere Male mit jeweils 70 mL Chloroform. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösemittel nach Abfiltrieren von Niederschlägen im Vakuum entfernt. Das weiße Rohprodukt kann in 150 mL Toluol umkristallisiert werden.

Nach Trocknen im Vakuum erhält man 2,40 g der Zielverbindung, was einer Ausbeute von 49,0 % entspricht.

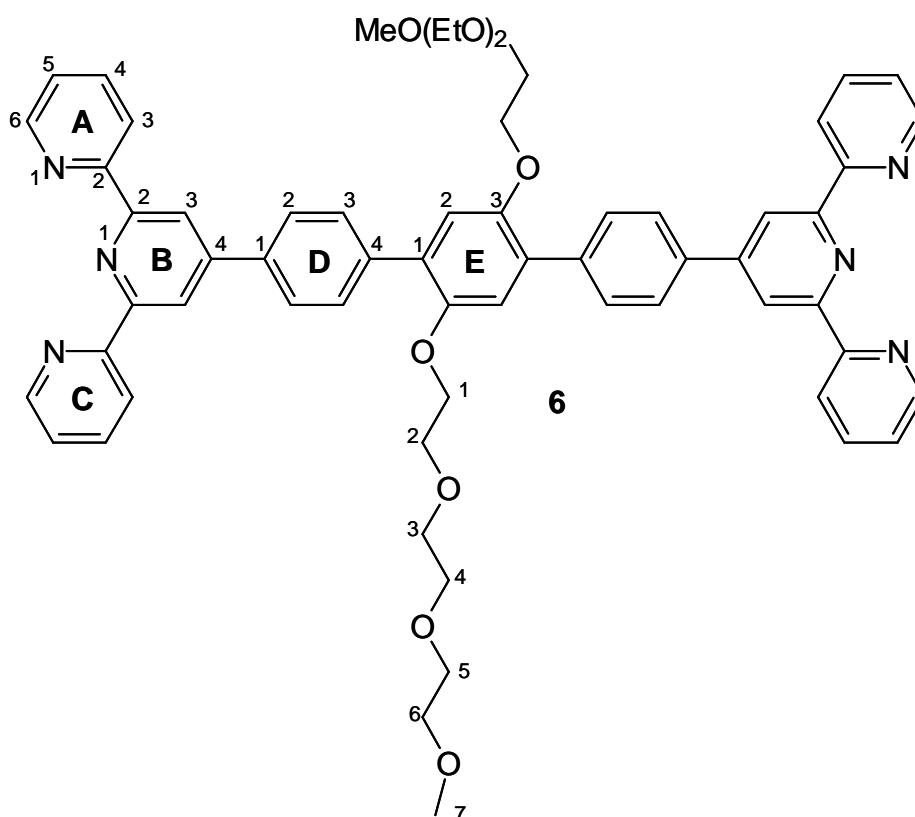
$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ) [ppm]:

$\delta = 3.21$  (s, 6H,  $\text{H}^{10}$ ), 3.60-3.35 (m, 16H,  $\text{H}^{6-9}$ ), 3.86 (t, 4H,  $\text{H}^5$ ), 4.12 (t, 4H,  $\text{H}^4$ ), 7.23 (s, 2H,  $\text{H}^3$ ), 7.83 (s, 4H,  $\text{H}^{11}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ) [ppm]:

$\delta = 58.08$  (q,  $\text{C}^{10}$ ), 68.01 (t,  $\text{C}^4$ ), 68.76, 69.65, 69.70, 69.73, 71.25 (5t, C), 119.11 (d,  $\text{C}^3$ ), 124.98 (s,  $\text{C}^2$ ), 157.25 (s,  $\text{C}^1$ )

***4,4''-Bis(2,2':6':2''-terpyridin)-2',5'-di(1,4,7,10-tetraoxaundecanyl)-p-terphenyl 6***



Eine Mischung aus 1,00 g (2,58 mmol) 4'-(p-Bromphenyl)-2,2':6':2''-terpyridin **8a**, 0,63 g (1,29 mmol) 2,5-Bis(1,4,7,10-tetraoxaundecanyl)benzol-1,4-diboronsäure **11** und 0,015 g (0,013 mmol, 0,50 Mol-% bezogen auf **8a**) [ $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ] wird in einem Gemisch aus 3,32 g

(0,039 mol) NaHCO<sub>3</sub>, 25 mL dest. Wasser und 25 mL THF 24 h unter N<sub>2</sub> und starkem Rühren zum Rückfluss erhitzt. Man lässt die Reaktionslösung abkühlen, gibt 60 mL dest. Wasser hinzu und extrahiert diese dreimal mit jeweils 100 mL Chloroform. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 mL dest. Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wird im Vakuum abdestilliert und das Rohprodukt in Methanol / Chloroform (9:1) umkristallisiert. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen erhält man einen hellgelben Feststoff in einer Ausbeute von 0,948 g (72,2 %).

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>:CDCl<sub>3</sub> 1:1) [ppm]:

δ = 3.15 (s, 6H, H<sup>7</sup>), 3.35 (m, 4H, H<sup>6</sup>), 3.49 (m, 4H, H<sup>5</sup>), 3.52 (m, 4H, H<sup>4</sup>), 3.55 (m, 4H, H<sup>3</sup>), 3.73 (t, 4H, H<sup>2</sup>), 4.14 (t, 4H, H<sup>1</sup>), 7.13 (s, 2H, H<sup>E2</sup>), 7.41 (dt, 4H, H<sup>A5</sup>), 7.83 (d, 4H, H<sup>D3</sup>), 7.92 (m, 8H, H<sup>A4</sup>, H<sup>D2</sup>), 8.64 (d, 4H, H<sup>A3</sup>), 8.69 (ddd, 4H, H<sup>A6</sup>), 8.75 (s, 4H, H<sup>B3</sup>)

<sup>13</sup>C-NMR: (DMSO-d<sub>6</sub>:CDCl<sub>3</sub> 1:1) [ppm]:

δ = 57.88(d, 2C, C<sup>7</sup>), 68.60(d, 2C, C<sup>1</sup>), 68.98(d, 2C, C<sup>2</sup>), 69.58(d, 2C, C<sup>3</sup>), 69.82(d, 2C, C<sup>4</sup>), 69.90(d, 2C, C<sup>5</sup>), 71.14(d, 2C, C<sup>6</sup>), 116.19(d, 2C, C<sup>E2</sup>), 121.15(d, 4C, C<sup>B3</sup>), { 120.66(d, 4C, C<sup>A3</sup>), 123.83(d, 4C, C<sup>A5</sup>), } 127.78(d, 4C, C<sup>D2</sup>), 129.42(s, 4C, C<sup>D4</sup>), 130.65(d, 4C, C<sup>D3</sup>), 136.03(s, 4C, C<sup>D1</sup>), 136.77(d, 4C, C<sup>A4</sup>), 138.55(s, 4C, C<sup>E1</sup>), 148.71(s, 4C, C<sup>B4</sup>), 148.93(d, 4C, C<sup>A6</sup>), 149.78(s, 4C, C<sup>E3</sup>), 154.96(s, 4C, C<sup>A2</sup>), 155.34(s, 4C, C<sup>B2</sup>)

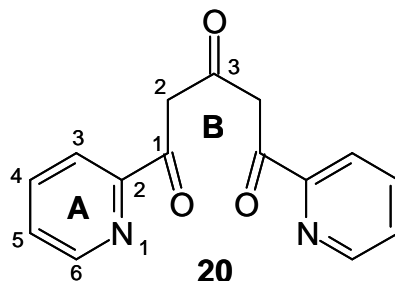
<u>Elementaranalyse</u>	Berechnet für C <sub>62</sub> H <sub>60</sub> O <sub>8</sub> N <sub>6</sub> :	C 73.21, H 5.95, N 8.26
	Gefunden:	C 72.50, H 6.00, N 7.96

MS (FD) (C<sub>62</sub>H<sub>60</sub>O<sub>8</sub>N<sub>6</sub>):

m/z = 1017 (M<sup>+</sup>), 508 (M<sup>2+</sup>)

## VIII.2.4 Synthese von Monomer 7

### 1,5-Bis(2'-pyridyl)-pentan-1,3,5-trion **20** [104]



7,50 g (0.19 mmol) NaH werden in 75 mL 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Dazu wird eine Mischung aus 2,8 mL (2.18 g, 37.5 mmol) Aceton, 17.01 g (15.32 mL, 112.5 mmol) Picolinsäureethylester **19** und 75 mL 1,2-Dimethoxyethan zugetropft. Die Reaktionsmischung wird dann solange bei Raumtemperatur gerührt, bis eine exotherme Reaktion eintritt. Die entstandene, leuchtend orangefarbene Suspension erhitzt man 6 h zum Sieden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum gibt man zu der orangefarbenen Paste vorsichtig 150 mL Wasser, trennt anschliessend von ungelösten Bestandteilen ab und stellt den pH-Wert der Lösung durch Zugabe von 2M NH<sub>4</sub>Cl Lösung auf pH 7 ein. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen. Man extrahiert das Rohprodukt durch Zugabe von 350 mL Diethylether und 350 ml Wasser. Die organische Phase wird mittels MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösemittel abdestilliert. Nach dem Trocknen im Vakuum (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) erhält man 7,11 g (71,2 %) der Verbindung **20**.

#### <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:

δ = 6.79 (s, 2H, H<sup>B3,B5</sup>), 7.37 (ddd, 2H, H<sup>A5</sup>), 7.81 (td, 2H, H<sup>A4</sup>), 8.00 (ddd, 2H, H<sup>A3</sup>), 8.67 (ddd, 2H, H<sup>A6</sup>)

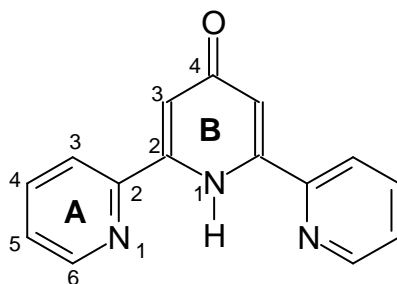
#### <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:

δ = 98.64 (t, C<sup>B3,B5</sup>), 121.45 (d, C<sup>A3</sup>), 125.56 (d, C<sup>A5</sup>), 136.83 (d, C<sup>A4</sup>), 149.44 (d, C<sup>A6</sup>), 151.15 (s, C<sup>B4</sup>), 171.16 (s, C<sup>B2,B6</sup>), 195.53 (s, C<sup>A2</sup>)

#### MS (EI) C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

m/z = 268 (M<sup>+</sup>)

**2,6-Bis(2'-pyridyl)-1H-pyridin-4-on 21 [73]**



2,0 g (7,5 mmol) der Verbindung **20** werden mit 4,0 g (52,0 mmol) Ammoniumacetat in 50 mL Ethanol gelöst und 6 h zum Sieden erhitzt. Das Lösemittel wird abdestilliert und der Feststoff anschliessend mit Ethanol und Aktivkohle umkristallisiert. Nach dem Trocknen im Vakuum ( $P_4O_{10}$ ) erhält man eine Ausbeute von 1,53 (82,3%) eines weißen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ : ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]:

$\delta$  = 7.29 (s, 2H,  $\text{H}^{\text{B}3,\text{B}5}$ ), 7.36 (dd, 2H,  $\text{H}^{\text{A}5}$ ), 7.81 (dd, 2H,  $\text{H}^{\text{A}4}$ ), 7.89 (d, 2H,  $\text{H}^{\text{A}3}$ ), 8.69 (d, 2H,  $\text{H}^{\text{A}6}$ )

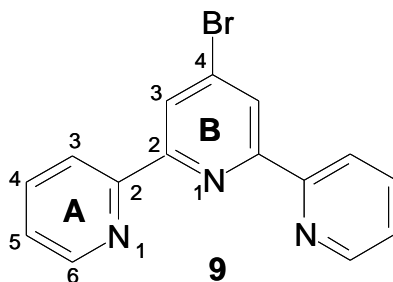
$^{13}\text{C-NMR}$ : ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]:

$\delta$  = 113.00 (d,  $\text{C}^{\text{B}3,\text{B}5}$ ), 120.48 (d,  $\text{C}^{\text{A}3}$ ), 125.17 (d,  $\text{C}^{\text{A}5}$ ), 137.55 (d,  $\text{C}^{\text{A}4}$ ), 144.82 (s,  $\text{C}^{\text{B}2,\text{B}6}$ ), 148.14 (s,  $\text{C}^{\text{A}2}$ ), 149.30 (d,  $\text{C}^{\text{A}6}$ ), 174.65 (s,  $\text{C}^{\text{B}4}$ )

MS (EI)  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ :

$m/z$  = 249 ( $\text{M}^+$ )

**4'-Brom-2,2':6',2''-terpyridin 9 [73]**



Zu einer Lösung aus 27,6 mL (300,9 mmol) POCl<sub>3</sub>, 28,6 mL (300,9 mmol) POBr<sub>3</sub> und 2,88 g (10,0 mmol) PBr<sub>3</sub> werden 2,50 g (10,0 mmol) der Verbindung **19** zugegeben. Man erhitzt 7 Tage auf 100 °C. Anschließend gießt man die Reaktionsmischung auf 70 mL eiskaltes Wasser und kühlt intensiv im Eisbad. Mittels 20 %iger Natronlauge wird der pH-Wert der Mischung auf 12 eingestellt. Der dabei entstehende Niederschlag wird abfiltriert. Zur Reinigung wird der Feststoff mit 5 mL CHCl<sub>3</sub> versetzt und unlösliche Verunreinigungen werden abfiltriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Trocknen (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) erhält man das Produkt **9** in einer Ausbeute von 1,44 g (46,5 %).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:

δ = 7.34 (dd, 2H, H<sup>A5</sup>), 7.85 (dd, 2H, H<sup>A4</sup>), 8.57 (d, 2H, H<sup>A3</sup>), 8.64 (s, 2H, H<sup>B3,B5</sup>), 8.69 (d, 2H, H<sup>A6</sup>)

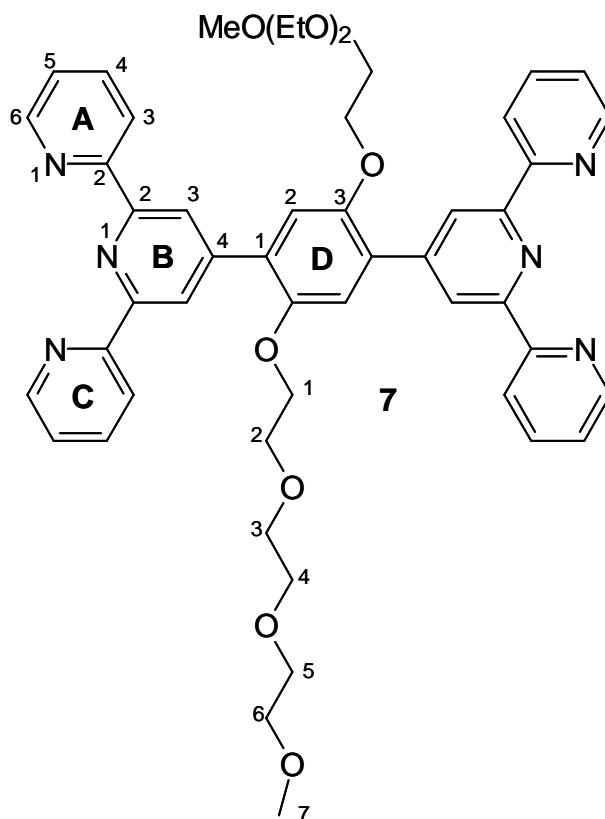
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) [ppm]:

δ = 121.39 (d, C<sup>A3</sup>), 124.16 (d, C<sup>A5</sup>), 136.92 (d, C<sup>A4</sup>), 149.20 (d, C<sup>A6</sup>), 154.93 (s, C<sup>A2</sup>), 156.47 (s, 2C, C<sup>B2,B6</sup>), 206.87 (d, 1C, C<sup>B4</sup>)

MS (EI) C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>Br:

m/z = 312 (M<sup>+</sup>)

*Bis-(4'-(2,2':6',2'')-terpyridin)-2,5-di-(1,4,7,10-tetraoxaundecanyl)-benzol 7*



187,3 mg (0,60 mmol) 4'-Brom-(2,2':6',2'')-terpyridin **9** werden zusammen mit 147,0 mg (0,3 mmol) 2,5-Bis-(1,4,7,10-tetraoxaundecanyl)-benzol-1,4-diboronsäure **10** und 10,0 mg (0,0087 mmol, 1,4 mol-% bezogen auf **9**) Pd[PPh<sub>3</sub>]<sub>4</sub> vorgelegt. Man gibt 3 mL Toluol, 2 mL dest. Wasser sowie 1 mL Ethanol und 143,1 mg Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1,35 mmol) hinzu und erhitzt 24 h unter Rückfluss. Anschliessend fügt man 50 mL dest. Wasser hinzu und extrahiert das Reaktionsgemisch mehrmals mit jeweils 25 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die vereinigten organischen Phasen werden mit dest. Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der braune Rückstand durch Umfällen aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / Hexan gereinigt. Nach Trocknen im Ölpumpenvakuum (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) erhält man ein gelbes, hochviskoses Material in einer Ausbeute von 200,4 mg (77,3 %). Zur weiteren Reinigung suspendiert man das Rohprodukt in DMSO. Nach zwei Tagen kristallisiert das Produkt aus, das anschliessend abfiltriert und im Ölpumpenvakuum (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) getrocknet wird. Man erhält weisse Kristalle in einer Ausbeute von 186,1 mg (71,8 %).

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) [ppm]:

δ = 3.09 (s, 3 H, H<sup>7</sup>), 3.22 (t, 4 H, H<sup>6</sup>), 33.25 (t, 4 H, H<sup>5</sup>), 3.27 (t, 4 H, H<sup>4</sup>), 3.42 (t, 4 H, H<sup>3</sup>), 3.70 (t, 4 H, H<sup>2</sup>), 4.24 (t, 4 H, H<sup>1</sup>), 7.41 (s, 2 H, H<sup>D2</sup>), 7.50 (ddd, 4 H, H<sup>A5</sup>), 8.00 (ddd, 4 H, H<sup>A4</sup>), 8.65 (d, 4 H, H<sup>A3</sup>), 8.70 (s, 4 H, H<sup>B3,B5</sup>), 8.74 (d, 4 H, H<sup>A6</sup>)

<sup>13</sup>C-NMR (d-DMSO) [ppm]:

δ = 57.74 (C<sup>7</sup>), 68.91 (C<sup>2</sup>), 69.16 (C<sup>4</sup>), 69.24 (C<sup>5</sup>), 69.43 (C<sup>1</sup>), 69.77 (C<sup>3</sup>), 70.95 (C<sup>6</sup>), 115.68 (C<sup>D2</sup>), 120.73 (C<sup>A3</sup>), 121.00 (C<sup>B3,B5</sup>), 124.18 (C<sup>A5</sup>), 128.97 (C<sup>D1</sup>), 137.21 (C<sup>A4</sup>), 147.16 (C<sup>D3</sup>), 149.19 (C<sup>A6</sup>), 150.08 (C<sup>B4</sup>), 154.75 (C<sup>A2</sup>), 155.11 (C<sup>B2,B6</sup>)

MS [ESI]:

m/z= 865.5 (M<sup>+</sup>)

## VIII.2.5 Synthese von Monomer 22

### *4,4''-Bis(2,2':6',2''-terpyridin)-2',5'-di-n-hexyl-p-terphenylendiruthenium(III)chlorid, 22*

450.6 mg (0.5226 mmol) 4,4''-Bis(2,2':6',2''-terpyridin)-2',5'-di-n-hexyl-p-terphenyl **5a** werden in 550 mL wasserfreiem *n*-Butanol (550 mL) zum Sieden erhitzt, bis es sich vollständig auflöst. Parallel dazu löst man 546.4 mg (2.0903 mmol) RuCl<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O **40** in 50 mL wasserfreiem *n*-Butanol. Diese Lösung gibt man zur Lösung von **5a**, wobei ein brauner Niederschlag ausfällt. Anschliessend rührt man weitere 15 Minuten unter Rückfluss und lässt die Mischung innerhalb von 1h auf Raumtemperatur abkühlen. Danach trennt man den erzeugten Niederschlag durch Filtrieren ab. Der Feststoff wird zweimal mit 50 mL Ethanol und einmal mit 50 mL Diethylether nachgewaschen und im Vakuum getrocknet (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>). Man erhält eine Ausbeute von 615.7 mg (92.3 %).

### VIII.3 Einkernige Ruthenium(II)-Modellkomplexverbindungen

#### *(4'-(p-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin)ruthenium(III) chlorid 24a*

Man löst 776,5 mg (2,00 mol) 4'-(p-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin **8a** in 300 mL wasserfreiem Ethanol und erhitzt zum Rückfluss. Innerhalb von 30 Minuten gibt man eine Lösung von 520,0 mg (1,99 mol)  $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  **3** in wasserfreiem Ethanol (100 mL) tropfenweise dazu. Nachdem eine weitere Stunde unter Rückfluss erhitzt wurde, lässt man die Mischung auf Raumtemperatur abkühlen und isoliert den entstandenen Niederschlag durch Filtrieren. Dann wäscht man den Feststoff zweimal mit jeweils 50 mL Ethanol und einmal mit 50 mL Diethylether nach und trocknet im Vakuum ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ). Die Ausbeute beträgt 1,02 g (85,5 %).

MS [MALDI] ( $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{BrRuCl}_3$ ):

$m/z = 560 (\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{BrRuCl}_2^+)$ ;  $525 (\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{BrRuCl}^+)$ ;  $488 (\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{BrRu}^+)$

UV/VIS: (Dichloroethan) [nm]:

$\lambda = 287.5$  (stark),  $311.5$  (stark),  $422.5$  (Schulter),  $491.0$  (mittel-stark),  $530.5$  (Schulter)

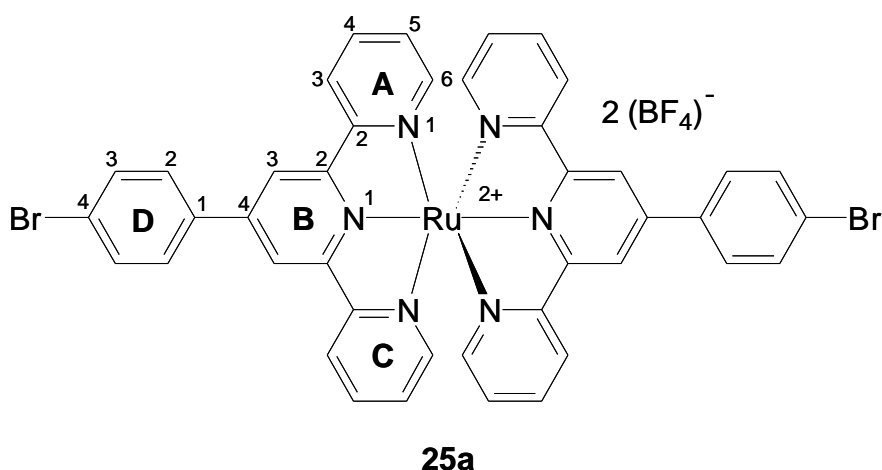
#### *4'-Chlor-2,2':6',2''-terpyridinruthenium(III)chlorid 24b*

Man löst 296,9 mg (1,1206 mol) 4'-Chlor-2,2':6',2''-terpyridin in 150 mL wasserfreiem Ethanol und erhitzt zum Rückfluss. Innerhalb von 15 Minuten fügt man tropfenweise eine Lösung von 289,8 mg (1,1083 mol)  $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  in 60 mL wasserfreiem Ethanol hinzu. Nachdem eine weitere Stunde unter Rückfluss gerührt wird, lässt man die Mischung auf Raumtemperatur abkühlen und filtriert den ausgefallenen Feststoff ab. Der Niederschlag wird zweimal mit jeweils 50 mL Ethanol und einmal mit 50 mL Diethylether nachgewaschen und im Vakuum ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ) getrocknet. Die Ausbeute beträgt 467,3 mg (96,3 %).

### **4'-Brom-(2,2':6',2'')-terpyridin-ruthenium(III)-chlorid 24c**

250,0 mg (0,801 mmol) 4'-Brom-2,2':6',2''-terpyridin **9** werden zusammen mit 110 mL wasserfreiem Ethanol vorgelegt und zum Sieden erhitzt. Parallel dazu werden 209,4 mg (0,801 mmol)  $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  in 30 mL trockenem Ethanol gelöst und innerhalb von 15 Minuten zu der siedenden Reaktionsmischung gegeben. Es bildet sich sofort ein dunkelroter Niederschlag. Man lässt noch 1h kochen. Nach dem Abkühlen wird der entstandene Niederschlag abzentrifugiert, zweimal mit jeweils 100 mL Ethanol und einmal mit 50 mL Diethylether nachgewaschen und im Vakuum ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ) getrocknet. Man erhält 298,3 mg (72,0%) eines braunroten Feststoffes.

### **Bis[4'-(p-bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin] ruthenium(II) tetrafluoroborat 25a [49]**



Eine Mischung von 172,20 mg (0,66 mmol)  $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  und 397,4 mg (2,04 mmol)  $\text{AgBF}_4$  in 55 mL Aceton wird unter Stickstoffatmosphäre 3 h zum Sieden erhitzt. Nach Abtrennen des weißen Silberchloridniederschlags wird die resultierende schwarzbraune Lösung bis zur Trocknung eingengt. Anschliessend gibt man 550,10 mg (1,42 mmol) 4'-(p-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin **8a** und 55 mL *n*-Butanol hinzu und erhitzt das Reaktionsgemisch weitere 24 h unter Rückfluss, wobei ein roter Niederschlag ausfällt. Dieser wird nach dem Abkühlen abfiltriert und mit 25 mL *n*-Butanol nachgewaschen. Man erhält einen violett-schwarzen Feststoff in einer Ausbeute von 632,1 mg (91,3 %). Zur weiteren Reinigung gibt man 49,3 mg (0,13 mmol) 4'-(p-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin und 50 mL *n*-Butanol hinzu und kocht

erneut 12 h unter Rückfluss. Der resultierende Feststoff wird abfiltriert und mit 20 mL *n*-Butanol und 20 mL Diethylether nachgewaschen. Man trocknet das Reaktionsprodukt anschliessend im Vakuum (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>). Die Ausbeute beträgt 571,1 mg (82,5 %).

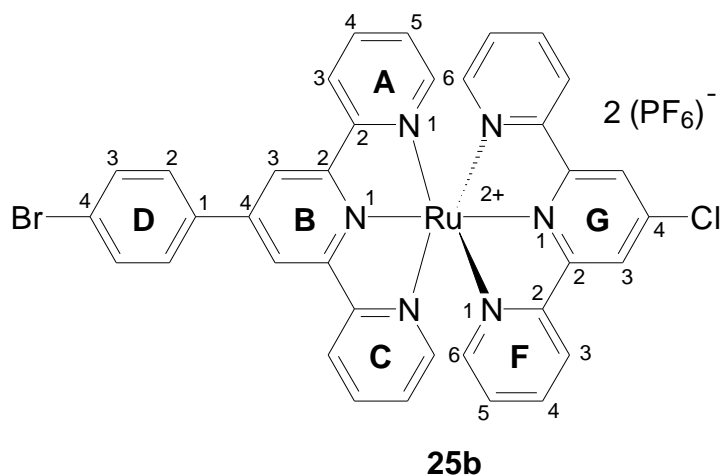
<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) [ppm]:

δ = 7.30 (t, 4H, H<sup>A5</sup>), 7.57 (d, 4H, H<sup>A6</sup>), 8.01 (d, 4H, H<sup>D3</sup>), 8.08 (t, 4H, H<sup>A4</sup>), 8.43 (d, 4H, H<sup>D2</sup>), 9.11 (d, 4H, H<sup>A3</sup>), 9.50 (s, 4H, H<sup>B3</sup>)

<sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) [ppm]:

δ = 120.91 (d, C<sup>B3</sup>), 124.03 (s, C<sup>D4</sup>), 124.77 (d, C<sup>A3</sup>), 127.68 (d, C<sup>A5</sup>), 129.61 (d, C<sup>D2</sup>), 132.26 (d, C<sup>D3</sup>), 135.24 (s, C<sup>D1</sup>), 137.97 (d, C<sup>A4</sup>), 145.58 (s, C<sup>B4</sup>), 152.13 (d, C<sup>A6</sup>), 155.06 (s, C<sup>B2</sup>), 157.84 (s, C<sup>A2</sup>)

***[(4'-Chlor-2,2':6',2''-terpyridin) (4'-(p-bromphenyl)2,2':6',2''-terpyridin)] ruthenium(II) hexafluorophosphat 25b***



Man erhitzt 166,8 mg (0,28 mmol) 4'-(p-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridinruthenium(III)-chlorid **24a** und 166,3 mg (0,854 mmol) AgBF<sub>4</sub> in 20 mL Aceton 3 h unter. Der entstandene AgCl-Niederschlag wird nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur abgetrennt. Nachdem das Lösemittel abdestilliert wurde, gibt man 75,0 mg (0,28 mmol) 4'-Chlor-2,2':6',2''-terpyridin und 7,5 mL DMAc hinzu. Diese Mischung erhitzt man auf 130 °C. Nach einer Reaktionszeit von 36 h wird das Reaktionsprodukt durch Zugabe von 40 mL *n*-Butanol ausgefällt und durch

Zentrifugieren abgetrennt. Zum Anionenaustausch löst man den Niederschlag erneut in 5 mL DMAc und setzt eine Lösung von 0,4 g  $\text{KPF}_6$  in 20 mL Wasser hinzu. Der sich bildende rote Produkt Niederschlag wird abzentrifugiert, mit 20 mL Wasser nachgewaschen und im Vakuum ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ) getrocknet. Die Ausbeute beträgt 239,0 mg (81,5 %).

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ) [ppm]:

$\delta = 7.29$  (m, 4H,  $\text{H}^{\text{A}5,\text{F}5}$ ),  $7.57$  (m, 4H,  $\text{H}^{\text{A}6,\text{F}6}$ ),  $8.00$  (d, 2H,  $\text{H}^{\text{D}3}$ ),  $8.06$  (m, 4H,  $\text{H}^{\text{A}4,\text{F}4}$ ),  $8.41$  (d, 2H,  $\text{H}^{\text{D}2}$ ),  $8.92$  (d, 2H,  $\text{H}^{\text{F}3}$ ),  $9.09$  (d, 2H,  $\text{H}^{\text{A}3}$ ),  $9.36$  (s, 2H,  $\text{H}^{\text{G}3}$ ),  $9.48$  (s, 2H,  $\text{H}^{\text{B}3}$ )

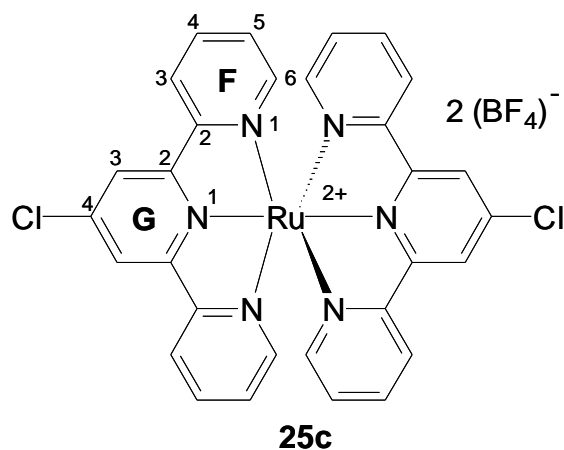
$^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ ) [ppm]:

$\delta = 120.92$  (d,  $\text{C}^{\text{B}3}$ ),  $124.05$  (s,  $\text{C}^{\text{D}4}$ ),  $124.16$  (d,  $\text{C}^{\text{G}3}$ ),  $124.74$  (d,  $\text{C}^{\text{A}3}$ ),  $124.95$  (d,  $\text{C}^{\text{F}3}$ ),  $127.59$  (d,  $\text{C}^{\text{A}5}$ ),  $128.02$  (d,  $\text{C}^{\text{F}5}$ ),  $129.60$  (d,  $\text{C}^{\text{D}2}$ ),  $132.25$  (d,  $\text{C}^{\text{D}3}$ ),  $135.18$  (s,  $\text{C}^{\text{D}1}$ ),  $138.04$  (d,  $\text{C}^{\text{A}4}$  or  $\text{F}4$ ),  $138.09$  (d,  $\text{C}^{\text{A}4}$  or  $\text{F}4$ ),  $141.99$  (s,  $\text{C}^{\text{G}4}$ ),  $145.76$  (s,  $\text{C}^{\text{B}4}$ ),  $152.23$  (d,  $\text{C}^{\text{F}6}$ ),  $152.37$  (d,  $\text{C}^{\text{A}6}$ ),  $155.07$  (s,  $\text{C}^{\text{B}2}$ ),  $155.72$  (s,  $\text{C}^{\text{G}2}$ ),  $156.91$  (s,  $\text{C}^{\text{F}2}$ ),  $157.75$  (s,  $\text{C}^{\text{A}2}$ )

MS (ESI)  $\text{C}_{62}\text{H}_{58}\text{N}_4$ :

$m/z = 379.0$  ( $\text{M}^{2+}$ )

*Bis(4'-chlor-2,2':6',2''-terpyridin)ruthenium(II) tetrafluorborat 25c*



464,7 mg (0,978 mmol) **24b**, 591,0 mg (3,036 mmol)  $\text{AgBF}_4$  und 50 mL Aceton werden 3 h unter Rückfluss erhitzt. Der dabei entstandene Niederschlag wird abzentrifugiert und die er-

haltene Lösung bis zur Trockne eingedampft. Danach gibt man 261,8 mg (0,978 mmol) 4'-Chlor-2,2':6',2''-terpyridin **8e** und 50 mL *n*-Butanol hinzu und erhitzt unter Rückfluss für einen weiteren Tag. Der ausgefallene rote Niederschlag wird abfiltriert und mit *n*-Butanol gewaschen. Die Ausbeute beträgt 633,5 mg (78,4 %). Zur weiteren Reinigung werden zum Rohprodukt 26,6 mg 4'-Chlor-2,2':6',2''-terpyridin (0,0994 mmol), 25 mL *n*-Butanol und 12,5 mL dest. Wasser hinzugegeben und erneut 24 h unter Rückfluss erhitzt. Das erhaltene Reaktionsprodukt wird abfiltriert, mit *n*-Butanol nachgewaschen und im Ölpumpenvakuum (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) getrocknet. Die Ausbeute beträgt 444,2 mg (55,0 %).

Um eine geeignete Identifizierung der gemäß Abbildung 24 detektierten <sup>1</sup>H-NMR-Absorptionen nach Vergleich mit literaturbekannten Daten [39] zu erlauben sowie einen Vergleich mit den in DMSO gelösten Komplexverbindungen zu ermöglichen, erfolgte die Charakterisierung der <sup>1</sup>H-NMR-Absorptionen zusätzlich in CD<sub>3</sub>CN.

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) [ppm]:

δ = 7.28 (t, 4H, H<sup>F5</sup>), 7.59 (d, 4H, H<sup>F6</sup>), 8.04 (t, 4H, H<sup>F4</sup>), 8.89 (d, 4H, H<sup>F3</sup>), 9.34 (s, 4H, H<sup>G3</sup>)

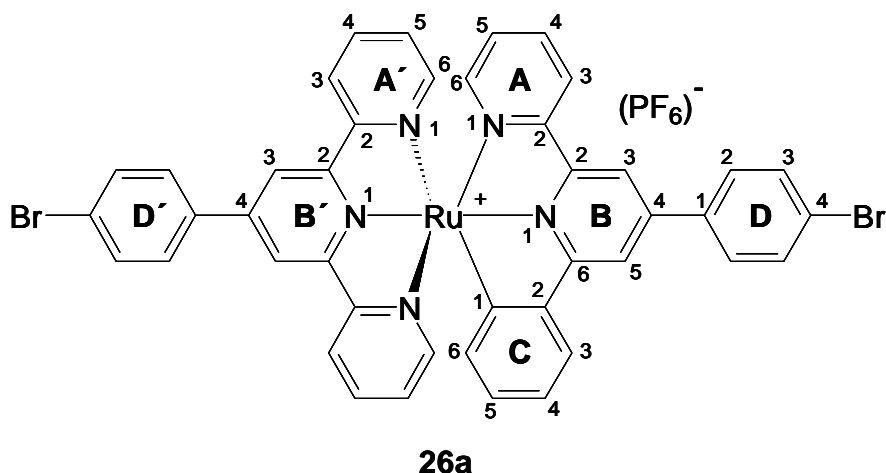
<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN) [ppm]:

δ = 7.19 (t, 4H, H<sup>F5</sup>), 7.39 (d, 4H, H<sup>F6</sup>), 7.94 (t, 4H, H<sup>F4</sup>), 8.48 (d, 4H, H<sup>F3</sup>), 8.84 (s, 4H, H<sup>G3</sup>)

<sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) [ppm]:

δ = 123.76 (d, C<sup>G3</sup>), 124.52 (d, C<sup>F3</sup>), 127.56 (d, C<sup>F5</sup>), 137.69 (d, C<sup>F4</sup>), 141.78 (s, C<sup>G4</sup>), 152.06 (d, C<sup>F6</sup>), 155.31 (s, C<sup>G2</sup>), 156.41 (s, C<sup>F2</sup>)

*[(4'-(p-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin) (4-(p-bromphenyl-6-phenyl-2,2'-bipyridin) ruthenium(II) hexafluorophosphat] 26a*



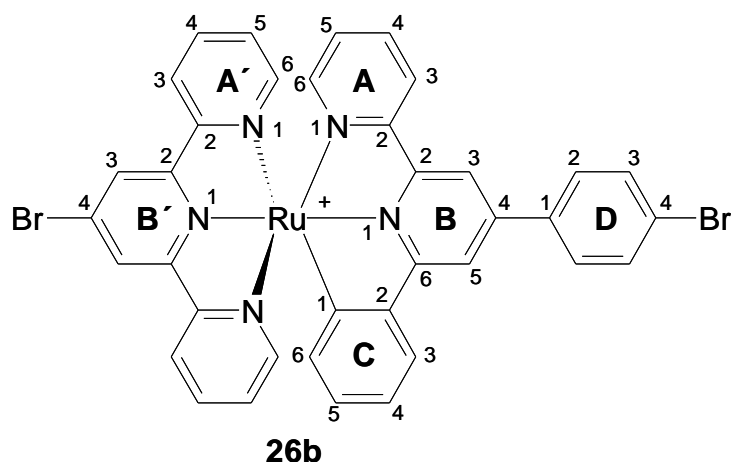
1,03 g (1,72 mmol) 4'-(p-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridinruthenium(III) chlorid **24a**, 1,04 g (5,34 mmol) AgBF<sub>4</sub> und 50 mL Aceton werden 3h unter Rückfluss erhitzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und die Lösung bis zur Trockne eingengt. Danach setzt man 45 mL DMAc und 666,7 mg (1,72 mmol) 4'-(p-Bromphenyl)-6'-phenyl-2,2'-bipyridin **8b** hinzu und erhitzt die Reaktionsmischung 24 h unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur gibt man 50 mL Wasser hinzu, wobei ein violetter Niederschlag gebildet wird. Man wäscht mit einer Mischung aus 10 mL DMAc und 15 mL Wasser nach und trocknet im Ölpumpenvakuum (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>). Man erhält ein Rohprodukt in einer Aubeute von 1,66 mg (94,4%). Zum Anionenaustausch wird die Hälfte dieses Produktes erneut in 17,5 mL DMAc aufgelöst und mit einer Lösung aus 50 mL DMAc, 50 mL Wasser und 1,2 g (7,36 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> versetzt. Das Reaktionsprodukt fällt nahezu quantitativ aus dieser Mischung als Hexafluorophosphatsalz aus. Es wird durch Zentrifugieren abgetrennt und zweimal mit jeweils 50 mL dest. Wasser gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) erhält man eine Ausbeute von 705,85 mg (80,2 %). Zum möglichen Vergleich mit den später zu synthetisierenden Polymeren erfolgt die NMR-spektroskopische Untersuchung sowohl in Aceton-d<sub>6</sub>, als auch in DMSO-d<sub>6</sub>.

<sup>1</sup>H NMR (Aceton-d<sub>6</sub>) [ppm]:

δ = 5.86 (d, 1H, H<sup>C6</sup>), 6.54 (t, 1H, H<sup>C5</sup>), 6.76 (t, 1H, H<sup>C4</sup>), 7.22 (m, 3H, H<sup>A5,A'5,C'5</sup>), 7.69 (d, 2H, H<sup>A6,C'6</sup>), 7.78 (d, 1H, H<sup>A6</sup>), 7.89 (m, 6H, H<sup>A4,C'4,D3,D'3</sup>), 8.03 (t, 1H, H<sup>A4</sup>), 8.11 (d, 1H, H<sup>C3</sup>), 8.26 (d, 2H, H<sup>D2</sup>), 8.30 (d, 2H, H<sup>D2</sup>), 8.76 (s, 1H, H<sup>B5</sup>), 8.90 (d, 2H, H<sup>A3,C'3</sup>), 8.96 (d, 1H, H<sup>A3</sup>), 9.04 (s, 1H, H<sup>B3</sup>), 9.28 (s, 2H, H<sup>B3,B'5</sup>)



***[(4'-Brom-(2,2':6',2'')-terpyridin)-(4'-(p-bromphenyl)-6'-phenyl-2,2'-bipyridin)]-ruthenium(II)-hexafluorophosphat 26b***



Ein Gemisch aus 135,0 mg (0,26 mmol) 4'-Brom-(2,2':6',2'')-terpyridin-ruthenium(III)-chlorid **24a** und 154,3 mg (0,79 mmol) AgBF<sub>4</sub> werden zu 30 mL Aceton hinzugegeben. Man erhitzt das Reaktionsgemisch innerhalb von 3 h zum Sieden, trennt den entstandenen AgCl-Niederschlag von der Lösung ab und destilliert anschliessend das Lösemittel ab. Danach gibt man 100,6 mg (0,26 mmol) 4'-(p-Bromphenyl)-6'-phenyl-2,2'-bipyridin **8b** und 16 mL DMAc hinzu und erhitzt 24 h unter Rückfluß. Man kühlt den Ansatz auf Raumtemperatur ab und versetzt die intensiv violett gefärbte Lösung langsam mit 20 mL dest. Wasser, wobei sich ein Niederschlag ausbildet. Dieser wird erneut in 5 mL DMAc aufgelöst und durch Zugabe von 5 mL einer 2% igen wässrigen KPF<sub>6</sub>-Lösung ausgefällt. Nach Abzentrifugieren dieses Niederschlages wäscht man mit wässriger KPF<sub>6</sub>-Lösung und H<sub>2</sub>O nach und trocknet anschliessend im Vakuum (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>). Man erhält eine Ausbeute von 123,0 mg (59 %). Es ist möglich, das Reaktionsprodukt jeweils mit 13,5 mL eines Acetonitril-Wassergemisches (50 Vol.-%) oder 10 mL *n*-BuOH umzukristallisieren.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) [ppm]:

$\delta$  = 5.60 (d, 1H, H<sup>C6</sup>), 6.49 (t, 1H, H<sup>C5</sup>), 6.72 (t, 1H, H<sup>C4</sup>), 7.16 (t, 1H, H<sup>A4</sup>), 7.19 (t, 2H, H<sup>A4</sup>), 7.46 (t, 2H, H<sup>A5</sup>), 7.57 (t, 1H, H<sup>A3</sup>), 7.85 (t, 2H, H<sup>A3</sup>), 7.90 (d, 2H, H<sup>D2</sup>), 7.99 (t, 1H, H<sup>A5</sup>), 8.12 (d, 1H, H<sup>C3</sup>), 8.33 (d, 2H, H<sup>D3</sup>), 8.77 (d, 1H, H<sup>B5</sup>), 8.80 (d, 2H, H<sup>A2</sup>), 9.01 (d, 1H, H<sup>A6</sup>), 9.07 (d, 1H, H<sup>B3</sup>), 9.23 (s, 2H, H<sup>B3</sup>)

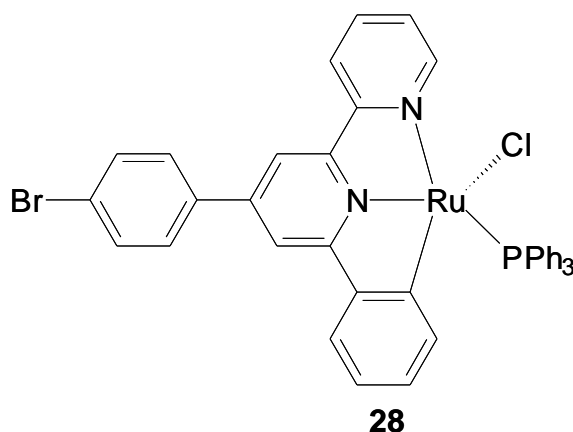
$^{13}\text{C}$ -NMR (DMSO- $d_6$ ) [ppm]:

$\delta$  = 115.08 (d,  $\text{C}^{\text{B}5}$ ), 116.49 (d,  $\text{C}^{\text{B}3}$ ), 120.84 (d,  $\text{C}^{\text{C}4}$ ), 121.31 (s,  $\text{C}^{\text{D}1}$ ), 123.75 (d,  $\text{C}^{\text{A}6}$ ), 124.77 (d,  $\text{C}^{\text{B}3,\text{C}3}$ ), 126.18 (d,  $\text{C}^{\text{A}4}$ ), 126.64 (d,  $\text{C}^{\text{A}4}$ ), 128.44 (d,  $\text{C}^{\text{C}5}$ ), 129.42 (d,  $\text{C}^{\text{D}3}$ ), 132.00 (s,  $\text{C}^{\text{D}2}$ ), 134.05 (d,  $\text{C}^{\text{C}6}$ ), 134.57 (d,  $\text{C}^{\text{A}3}$ ), 136.03 (s,  $\text{C}^{\text{B}4}$ ), 137.40 (d,  $\text{C}^{\text{A}5}$ ), 144.66 (s,  $\text{C}^{\text{D}4}$ ), 146.37 (s,  $\text{C}^{\text{C}2}$ ), 150.16 (d,  $\text{C}^{\text{A}5}$ ), 150.81 (d,  $\text{C}^{\text{A}3}$ ), 153.69 (s,  $\text{C}^{\text{B}2,\text{B}6}$ ), 155.51 (d, s,  $\text{C}^{\text{A}6,\text{A}2}$ ), 155.90 (s,  $\text{C}^{\text{B}4}$ ), 163.18 (s,  $\text{C}^{\text{B}2}$ ), 183.56 (s,  $\text{C}^{\text{C}1}$ )

MS (ESI)  $\text{C}_{37}\text{H}_{24}\text{N}_5\text{Br}_2\text{Ru}$ :

$m/z = 800 (\text{M}^+)$

**4'-(p-Bromphenyl)-6-phenyl-2,2'-bipyridin)chloro(triphenylphosphin)ruthenium(II) 28**

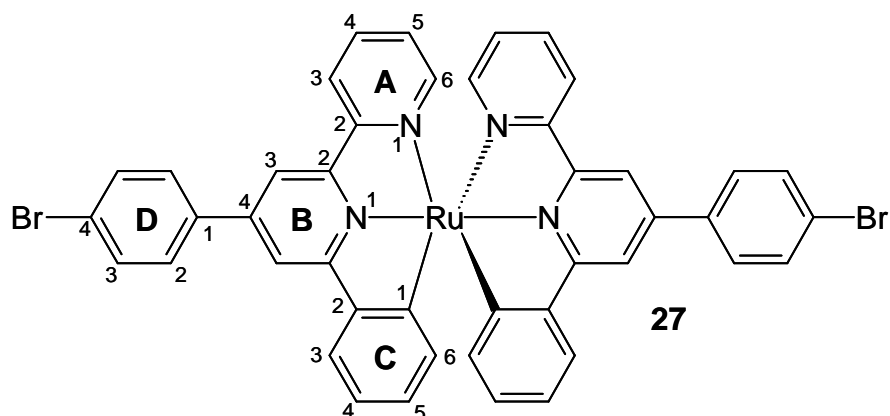


691,3 mg (0,721 mmol) Tris-((triphenylphosphin)-dichloro)ruthenium werden zusammen mit 279,2 mg (0,721 mmol) 4'-(p-Bromphenyl)-6'-phenyl-2,2'-bipyridin **8b** in 40 mL wasserfreiem *n*-Butanol 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die dabei ausfallenden dunklen Kristalle werden mit Hilfe eines Büchner-Trichters abgetrennt und einmal mit 20 mL wasserfreiem *n*-Butanol sowie zweimal mit jeweils 30 mL wasserfreiem Diethylether nachgewaschen. Anschließend trocknet man im Vakuum ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ). Ausbeute: 466,0 mg (82,3%)

MS (ESI)  $\text{C}_{40}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{PBrRu}$ :

$m/z = 785 (\text{M}^+)$

***Bis[(4'-(p-bromphenyl)-6-phenyl)-2,2'-bipyridin]ruthenium(II) 27***



154,6 mg (0,197 mmol) der Verbindung **28** wird mit 59,2 mg (0,304 mmol) AgBF<sub>4</sub> versetzt und in 25 mL Aceton 3 h zum Sieden erhitzt. Anschliessend wird der Silberchloridniederschlag durch Abzentrifugieren entfernt. Zu dem zur Trockne eingedampften Reaktionsprodukt gibt man 75,9 mg 4'-(p-bromphenyl)-6-phenyl-2,2'-bipyridin **8b**, 250,0 mg KHCO<sub>3</sub> und 57,0 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Nach Zusatz von 10 mL Tetraethylsulfonamid erhitzt man 45 min auf 260°C. Nach dem Abkühlen wird der entstandene schwarze Niederschlag von der blauviolett gefärbten Lösung abzentrifugiert. Zur klaren Lösung werden 50 mL *n*-Hexan zugefügt, wobei ein blauviolett gefärbtes Reaktionsprodukt ausfällt. Nach dem Trocknen im Vakuum (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) erhält man Rohprodukt **27** in einer Ausbeute von 81,2 mg (47,2 %).

<sup>1</sup>H-NMR (THF-d<sub>6</sub>) [ppm]:

5.95 (d, 2H, H<sup>C6</sup>), 6.32 (t, 2H, H<sup>C3</sup>), 6.54 (t, 2H, H<sup>C4</sup>), 6.579 (t, 2H, H<sup>A5</sup>), 7.44 (d, 2H, H<sup>A6</sup>), 7.56 (d, 2H, H<sup>A4</sup>), 7.75 (d, 2H, H<sup>D3</sup>), 7.87 (d, 2H, H<sup>C3</sup>), 8.09 (d, 2H, H<sup>D2</sup>), 8.37 (s, 2H, H<sup>B5</sup>), 8.53 (d, 2H, H<sup>A3</sup>), 8.60 (s, 2H, H<sup>B3</sup>)

<sup>13</sup>C-NMR(THF-d<sub>6</sub>) [ppm]:

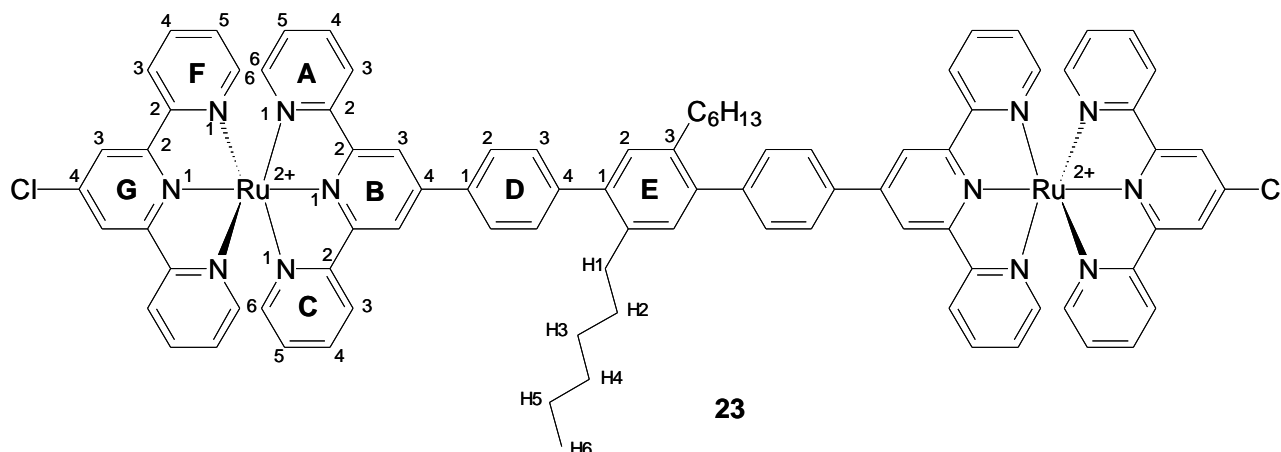
106.40 (s, C<sup>C1</sup>), 112.83(d, C<sup>B5</sup>), 114.98 (d, C<sup>B3</sup>), 119.27(d, C<sup>C4</sup>), 122.51(d,s, C<sup>A3,D4</sup>), 123.70(d, C<sup>C3</sup>), 124.30 (d, C<sup>A5</sup>), 127.56(d,C<sup>C5</sup>), 129.42 (d,C<sup>D2</sup>), 133.05 (d, C<sup>D3</sup>), 133.50 (d, C<sup>A4</sup>), 135.60 (d, C<sup>C6</sup>), 138.26 (s, C<sup>B4</sup>), 139.82 (s, C<sup>D1</sup>), 145.36(s,C<sup>C2</sup>), 149.92 (d, C<sup>A6</sup>), 152.82 (s, C<sup>B2</sup>), 156.66 (s, C<sup>A2</sup>), 163.73 (s, C<sup>B6</sup>)

MS (ESI) C<sub>44</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>Ru:

m/z = 874 (M<sup>+</sup>)

## VIII.4 Zweikernige Referenzverbindungen

### 4,4''-Bis(2,2':6':2''-terpyridin)-2',5'-di-*n*-hexyl-*p*-terphenylen-bis(4'-chlor-2,2':6',2''-terpyridin)diruthenium(II)hexafluorophosphat **23**



37,9 mg (0,0297 mmol) der Verbindung **22** werden nach Zugabe von 0,120 g (0,059 mmol)  $\text{AgBF}_4$  in Aceton (20,0 mL) innerhalb von 3 h zum Sieden erhitzt. Anschliessend wird der entstandene  $\text{AgCl}$ -Niederschlag abfiltriert und die Lösung zur Trockne eingeeengt. Nach Zugabe von 25,1 mg (0,0938 mmol) 4'-Chlor-2,2':6',2''-terpyridin **8e** wird das Reaktionsgemisch in DMAc 30 h auf Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man 20 mL einer 1%igen wässrigen  $\text{KPF}_6$ -Lösung dazu und trennt den dabei ausgefällten Niederschlag durch Zentrifugieren ab. Man wäscht mit 20 mL Wasser nach und trocknet im Ölpumpenvakuum ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ). Die Ausbeute beträgt 41,7 mg (64,4%).

Um die Zuordnung der zusätzlichen  $^1\text{H}$ -NMR-Absorptionen zu Verbindung **25c** gemäß Abbildung **24** zu ermöglichen, wurde ebenso wie bei **25c** zusätzlich zu den in  $\text{DMSO-d}_6$  untersuchten Proben noch ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CD}_3\text{CN}$  ermittelt.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO-d}_6$ ) [ppm]:

$\delta = 0.86$  (t, 3H,  $\text{H}^{\text{H}6}$ ), 1.26 (m, 12H,  $\text{H}^{\text{H}3-\text{H}5}$ ), 1.59 (m, 4H,  $\text{H}^{\text{H}2}$ ), 2.79 (t, 4H,  $\text{H}^{\text{H}2}$ ), 7.31 (t, 4H,  $\text{H}^{\text{A}5}$ ), 7.34 (t, 4H,  $\text{H}^{\text{F}5}$ ), 7.38 (s, 2H,  $\text{H}^{\text{E}2}$ ), 7.62 (t, 8H,  $\text{H}^{\text{A}6, \text{F}6}$ ), 7.81 (d, 4H,  $\text{H}^{\text{D}3}$ ), 8.09 (m, 8H,  $\text{H}^{\text{A}4, \text{F}4}$ ), 8.60 (d, 4H,  $\text{H}^{\text{D}2}$ ), 8.94 (d, 4H,  $\text{H}^{\text{F}3}$ ), 9.15 (d, 4H,  $\text{H}^{\text{A}3}$ ), 9.38 (s, 4H,  $\text{H}^{\text{G}3}$ ), 9.58 (s, 4H,  $\text{H}^{\text{B}3}$ )

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) [ppm]:

$\delta = 0.90$  (t, 6H,  $\text{H}^{\text{H}6}$ ), 1.28 (m, 12H,  $\text{H}^{\text{H}3-\text{H}5}$ ), 1.62 (m, 4H,  $\text{H}^{\text{H}2}$ ), 2.81 (t, 4H,  $\text{H}^{\text{H}1}$ ), 7.22 (m, 8H,  $\text{H}^{\text{A}5, \text{F}5}$ ), 7.39 (s, 2H,  $\text{H}^{\text{E}2}$ ), 7.41 (d, 4H,  $\text{H}^{\text{F}6}$  or  $\text{H}^{\text{A}6}$ ), 7.49 (d, 4H,  $\text{H}^{\text{A}6}$  or  $\text{H}^{\text{F}6}$ ), 7.81 (d, 4H,  $\text{H}^{\text{D}3}$ ), 7.97 (m, 8H,  $\text{H}^{\text{A}4, \text{F}4}$ ), 8.34 (d, 4H,  $\text{H}^{\text{D}2}$ ), 8.53 (d, 4H,  $\text{H}^{\text{F}3}$ ), 8.69 (d, 4H,  $\text{H}^{\text{A}3}$ ), 8.87 (s, 4H,  $\text{H}^{\text{G}3}$ ), 9.09 (s, 4H,  $\text{H}^{\text{B}3}$ )

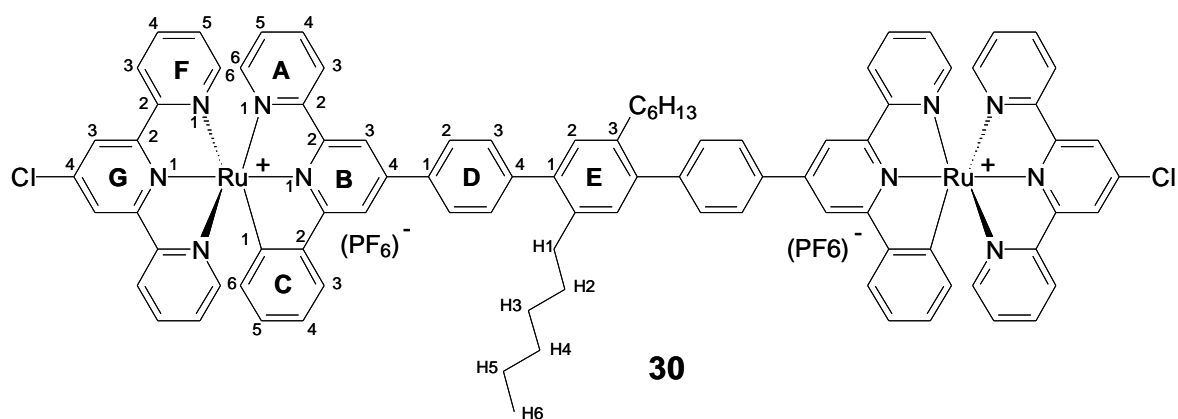
$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ ) [ppm]:

$\delta = 13.82$  (q,  $\text{C}^{\text{H}1}$ ), 21.92, 28.54, 30.68, 30.88, 32.16 (5t,  $\text{C}^{\text{H}2-\text{H}6}$ ), 121.03 (d,  $\text{C}^{\text{B}3}$ ), 124.20 (d,  $\text{C}^{\text{G}3}$ ), 124.78 (d,  $\text{C}^{\text{A}3}$ ), 125.01 (d,  $\text{C}^{\text{F}3}$ ), 127.59 (d,  $\text{C}^{\text{D}2, \text{A}5}$ ), 128.07 (d,  $\text{C}^{\text{F}5}$ ), 129.90 (d,  $\text{C}^{\text{D}3}$ ), 130.84 (d,  $\text{C}^{\text{E}2}$ ), 134.62 (s,  $\text{C}^{\text{D}1}$ ), 137.29 (s,  $\text{C}^{\text{E}3}$ ), 138.08 (d,  $\text{C}^{\text{A}4, \text{F}4}$ ), 139.91 (s,  $\text{C}^{\text{E}1}$ ), 141.97 (s,  $\text{C}^{\text{G}4}$ ), 143.25 (s,  $\text{C}^{\text{D}4}$ ), 146.80 (s,  $\text{C}^{\text{B}4}$ ), 152.21 (d,  $\text{C}^{\text{F}6}$ ), 152.44 (d,  $\text{C}^{\text{A}6}$ ), 155.04 (s,  $\text{C}^{\text{B}2}$ ), 155.80 (s,  $\text{C}^{\text{G}2}$ ), 157.00 (s,  $\text{C}^{\text{F}2}$ ), 157.90 (s,  $\text{C}^{\text{A}2}$ )

MS (ESI)  $\text{C}_{60}\text{H}_{74}\text{N}_{12}\text{Ru}_2\text{Cl}_2$ :

$m/z = 399.8$  ( $\text{M}^{4+}$ )

***4,4''-Bis(2,2'-bipyridin-6'-phenyl)-2',5'-di-*n*-hexyl-*p*-terphenylen-bis(4'-chlor-2,2':6',2''-terpyridin)diruthenium(II)hexafluorophosphat 30***



95,5 mg (0,22 mmol) 4'-Chlor-2,2':6',2''-terpyridinruthenium(III)chlorid **24b** und 139,3 mg (0,72 mmol)  $\text{AgBF}_4$  werden zusammen in 25 mL Aceton 3 h zum Sieden erhitzt. Der entstandene Niederschlag wird abgetrennt und die Lösung eingedampft. Dann setzt man 10 mL DMAc und 91,2 mg (0,11 mmol) des Ligandmonomers **5b** hinzu und erhitzt 36 h unter Rück-

fluss. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 10 mL dest. Wasser zugegeben. Ein dabei gebildeter Niederschlag wird durch Zentrifugieren abgetrennt und mit einer Mischung aus 20 mL Wasser und 20 mL DMAc gewaschen. Anschliessend wird der Feststoff erneut in 20 mL DMAc aufgelöst und eine wässrige Lösung von 3,23 g  $\text{KPF}_6$  (0,0176 mol) in 15 mL Wasser zugegeben. Dabei fällt das Produkt als Hexafluorophosphat aus. Es wird durch Abzentrifugieren isoliert, mit dest. Wasser (2 x 50 mL) gewaschen und im Vakuum ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ) getrocknet. Die Ausbeute beträgt 91,6 mg (45,8 %).

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ) [ppm]:

$\delta = 0.85$  (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 1.62 (m, 4H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 2.84 (t, 4H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 5.64 (d, 2H,  $\text{H}^{\text{C}6}$ ), 6.53 (t, 2H,  $\text{H}^{\text{C}5}$ ), 6.77 (t, 2H,  $\text{H}^{\text{C}4}$ ), 7.20 (t, 2H,  $\text{H}^{\text{A}5}$ ), 7.24 (t, 4H,  $\text{H}^{\text{F}5}$ ), 7.35 (s, 2H,  $\text{H}^{\text{E}2}$ ), 7.53 (d, 4H,  $\text{H}^{\text{F}6}$ ), 7.60 (d, 2H,  $\text{H}^{\text{A}6}$ ), 7.74 (d, 4H,  $\text{H}^{\text{D}3}$ ), 7.90 (t, 4H,  $\text{H}^{\text{F}4}$ ), 8.03 (t, 2H,  $\text{H}^{\text{A}4}$ ), 8.17 (d, 2H,  $\text{H}^{\text{C}3}$ ), 8.51 (d, 4H,  $\text{H}^{\text{D}2}$ ), 8.82 (d, 4H,  $\text{H}^{\text{F}3}$ ), 8.86 (s, 2H,  $\text{H}^{\text{B}5}$ ), 9.07 (d, 2H,  $\text{H}^{\text{A}3}$ ), 9.15 (s, 4H,  $\text{H}^{\text{G}3}$ ), 9.17 (s, 2H,  $\text{H}^{\text{B}3}$ )

$^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ ) [ppm]:

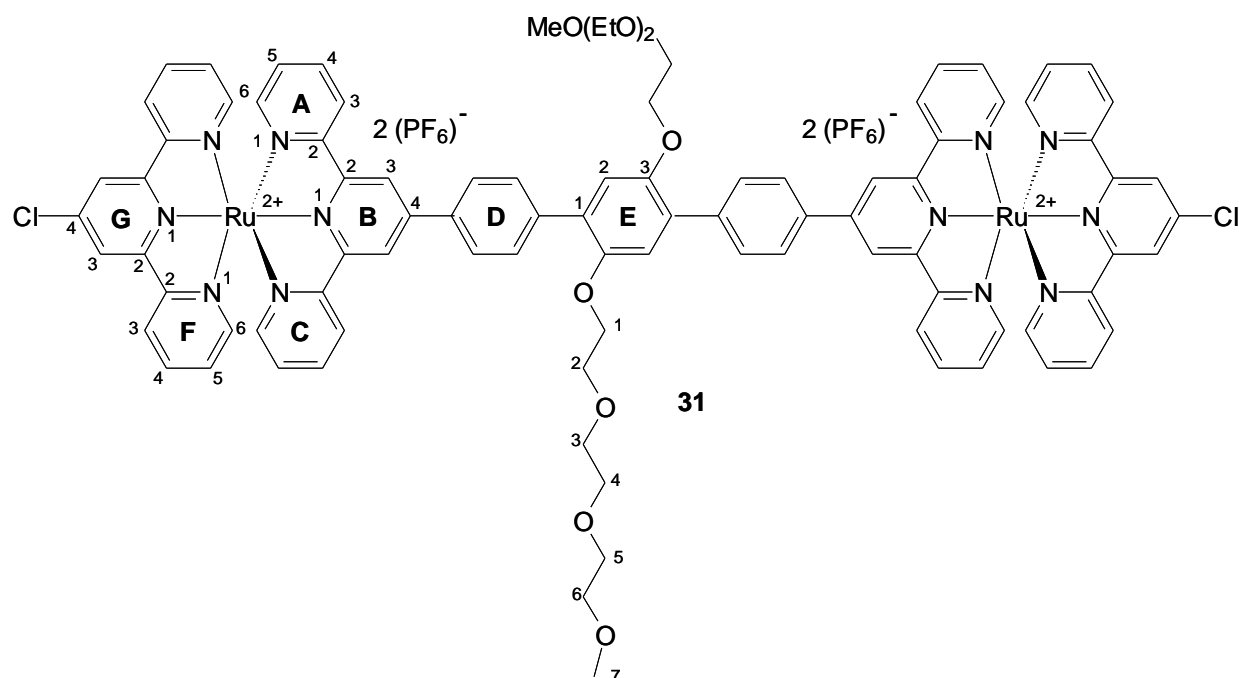
$\delta = 13.82$  (q,  $\text{CH}_3$ ), 21.90, 28.52, 30.70, 30.85, 32.10 (5t,  $\text{CH}_2$ ), 115.19 (d,  $\text{C}^{\text{B}5}$ ), 116.64 (d,  $\text{C}^{\text{B}3}$ ), 120.92 (d,  $\text{C}^{\text{C}4}$ ), 122.08 (d,  $\text{C}^{\text{G}3}$ ), 123.63 (d,  $\text{C}^{\text{F}3}$ ), 123.74 (d,  $\text{C}^{\text{A}3}$ ), 124.92 (d,  $\text{C}^{\text{C}3}$ ), 126.19 (d,  $\text{C}^{\text{A}5}$ ), 126.67 (d,  $\text{C}^{\text{F}5}$ ), 127.28 (d,  $\text{C}^{\text{D}2}$ ), 128.44 (d,  $\text{C}^{\text{C}5}$ ), 129.73 (d,  $\text{C}^{\text{D}3}$ ), 130.80 (d,  $\text{C}^{\text{E}2}$ ), 133.44 (s,  $\text{C}^{\text{G}4,7}$ ), 134.13 (d,  $\text{C}^{\text{C}6}$ ), 134.59 (d,  $\text{C}^{\text{F}4}$ ), 135.44 (s,  $\text{C}^{\text{D}1}$ ), 137.24 (s,  $\text{C}^{\text{E}3}$ ), 137.46 (d,  $\text{C}^{\text{A}4}$ ), 139.95 (s,  $\text{C}^{\text{E}1}$ ), 142.47 (s,  $\text{C}^{\text{D}4}$ ), 145.68 (s,  $\text{C}^{\text{B}4}$ ), 146.49 (s,  $\text{C}^{\text{C}2}$ ), 150.13 (d,  $\text{C}^{\text{F}6}$ ), 150.82 (d,  $\text{C}^{\text{A}6}$ ), 153.67 (s,  $\text{C}^{\text{B}2}$ ), 153.75 (s,  $\text{C}^{\text{G}2}$ ), 155.70 (s,  $\text{C}^{\text{F}2}$ ), 156.02 (s,  $\text{C}^{\text{A}2}$ ), 163.17 (s,  $\text{C}^{\text{B}6}$ ), 183.53 (s,  $\text{C}^{\text{C}1}$ )

<u>Elementaranalyse:</u>	Berechnet für $\text{C}_{92}\text{H}_{74}\text{N}_{10}\text{Ru}_2\text{Cl}_2\text{P}_2\text{F}_{12}$ :	C 58.70, H 3.96, N 7.44
	Gefunden:	C 56.73, H 3.97, N 6.93

MS (ESI)  $\text{C}_{92}\text{H}_{74}\text{N}_{10}\text{Ru}_2\text{Cl}_2$ :

$m/z = 797$  ( $\text{M}^{2+}$ )

**4,4''-Bis(2,2':6':2''-terpyridin)-2',5'-di-(1,4,7,10-tetraoxaundecanyl)-p-terphenylen-bis(4'-chlor-2,2':6',2''-terpyridin)diruthenium(II)hexafluorophosphat 31**



121,5 mg (0,26 mmol) 4'-Chlor-2,2':6',2''-terpyridinruthenium(III)chlorid **24b** werden mit 156,5 mg (0,80 mmol) AgBF<sub>4</sub> in 30 mL Aceton zum Sieden erhitzt. Nach Abzentrifugieren des AgCl-Niederschlages wird das Lösemittel abdestilliert und 127,3 mg (0,125 mmol) 4,4''-Bis(2,2':6':2''-terpyridin)-2',5'-di-(1,4,7,10-tetraoxaundecanyl)-p-terphenyl **6** sowie 7 mL DMAc zugegeben. Man erhitzt 24 h auf 130 °C. Anschliessend lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und gibt 40 ml *n*-Butanol hinzu. Ein dabei ausgefallter Niederschlag wird abzentrifugiert und in DMAc aufgelöst. Nach Zugabe von 30 mL einer Lösung von 1 g KPF<sub>6</sub> in 50 mL dest. Wasser fällt das Reaktionsprodukt aus. Anschliessend wird es unter Vakuum (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) getrocknet. Man erhält eine Ausbeute von 167,0 mg (73,2%).

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) [ppm]:

δ = 3.00 (s, 3H, H<sup>7</sup>), 3.20 (t, 4H, H<sup>6</sup>), 3.31 (t, 4H, H<sup>5</sup>), 3.48 (t, 4H, H<sup>4</sup>), 3.68 (t, 4H, H<sup>3</sup>), 4.05 (m, 4H, H<sup>2</sup>), 4.67 (m, 4H, H<sup>1</sup>), 7.32 (t, 4H, H<sup>A6</sup>), 7.37 (t, 4H, H<sup>F6</sup>), 7.56 (d, 4H, H<sup>F6</sup>), 7.63 (d, 4H, H<sup>A6</sup>), 8.01 (t, 4H, H<sup>F2</sup>), 8.10 (t, 8H, H<sup>A4,F4</sup>), 8.94 (m, 8H, H<sup>A3,F3</sup>), 9.39 (s, 4H, H<sup>G3</sup>), 9.48 (d, 4H, H<sup>B3</sup>)



schliessend wird auf RT abgekühlt und 50 mL *n*-Butanol zugesetzt. Der entstandene Niederschlag wird durch Zentrifugieren abgetrennt und mit *n*-Butanol gewaschen. Er kann in 10 mL DMAc gelöst und nach Zugabe von 50 mL *n*-Butanol oder 20 mL gesättigter, wässriger KPF<sub>6</sub>-Lösung ausgefällt und so gereinigt werden. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) erhält man ein rotes Pulver in einer Ausbeute von 94,8 mg (71,1 %).

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) [ppm]:

δ = 3.00 (s, 3H, H<sup>7</sup>), 3.20 (t, 4H, H<sup>6</sup>), 3.31 (t, 4H, H<sup>5</sup>), 3.48 (t, 4H, H<sup>4</sup>), 3.68 (t, 4H, H<sup>3</sup>), 4.05 (m, 4H, H<sup>2</sup>), 4.67 (m, 4H, H<sup>1</sup>), 7.32 (t, 4H, H<sup>A5</sup>), 7.37 (t, 4H, H<sup>F5</sup>), 7.56 (d, 4H, H<sup>F6</sup>), 7.63 (d, 4H, H<sup>A6</sup>), 8.01 (t, 4H, H<sup>D2</sup>), 8.10 (t, 8H, H<sup>A4,F4</sup>), 8.94 (d, 8H, H<sup>A3,F3</sup>), 9.39 (s, 4H, H<sup>G3</sup>), 9.48 (s, 4H, H<sup>B3</sup>)

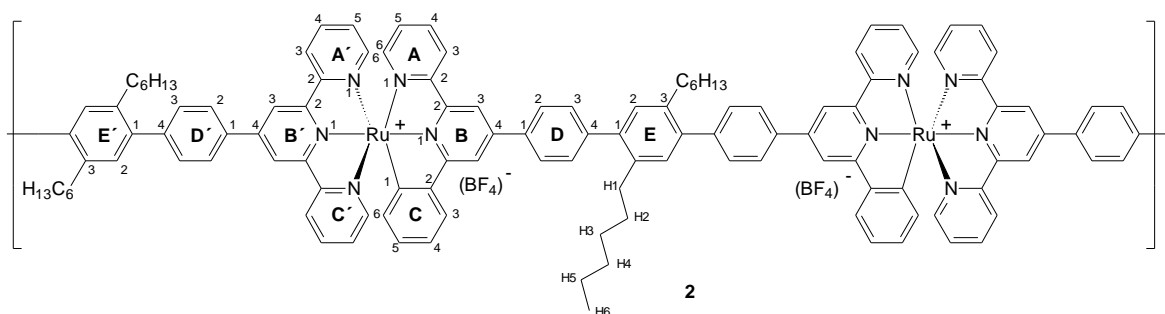
<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) [ppm]:

δ = 40.40 (q, C<sup>7</sup>), 57.85(t, C<sup>1</sup>), 68.58(t, C<sup>2</sup>), 69.00(t, C<sup>5</sup>), 69.43 (t, C<sup>3</sup>), 69.73 (t, C<sup>4</sup>), 71.05 (t, C<sup>6</sup>), 116.13 (d, C<sup>D2</sup>), 123.94 (d, C<sup>B3</sup>), 124.33 (d, C<sup>G3</sup>), 124.57 (d, C<sup>A3</sup>), 125.15 (d, C<sup>F3</sup>), 127.65 (d, C<sup>A5</sup>), 127.73 (s, C<sup>D1</sup>), 128.16 (d, C<sup>F5</sup>), 138.24 (d, C<sup>A4,F4</sup>), 142.14 (s, C<sup>G4</sup>), 144.25 (s, C<sup>B4</sup>), 150.52 (s, C<sup>D3</sup>), 152.01 (s, C<sup>F6</sup>), 152.60 (s, C<sup>A6</sup>), 154.10 (s, C<sup>B2</sup>), 155.78(s, C<sup>G2</sup>), 157.10 (s, C<sup>F2</sup>), 157.78(s, C<sup>A2</sup>)

<u>Elementaranalyse</u>	Berechnet für C <sub>80</sub> H <sub>72</sub> N <sub>12</sub> O <sub>8</sub> Ru <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> P <sub>4</sub> F <sub>24</sub> :	C 44.03, H 3.33, N 7.70
	Gefunden:	C 43.84, H 2.95, N 7.62

## VIII.4.1 Ruthenium(II)-Koordinationspolymere

*Poly{[4,4''-bis(2,2'-bipyridin-6'-phenyl)-2',5'-di-n-hexyl-p-terphenyl][4,4''-bis(2,2':6':2''-terpyridin)-2',5'-di-n-hexyl-p-terphenyl]diruthenium(II)}tetrafluoroborat **2***



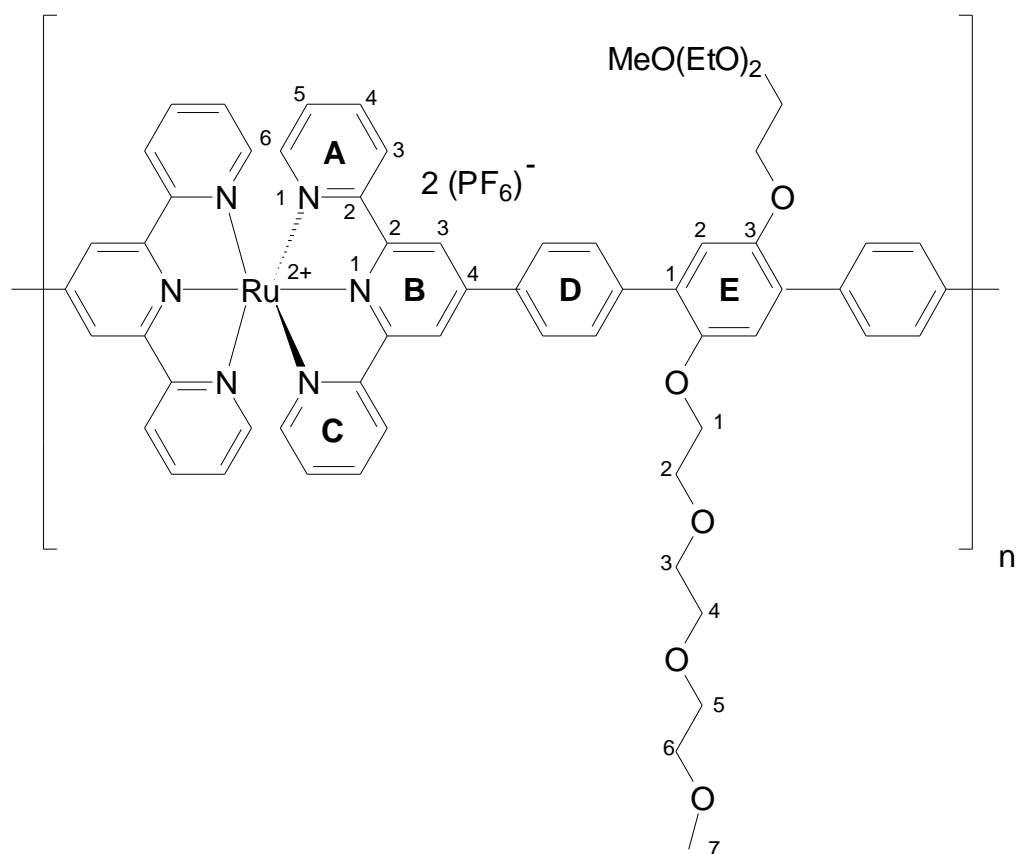
Man aktiviert 104,4 mg (0,0818 mmol) von Metallmonomer **22** mittels Zugabe von 48,5 mg (0,2494 mmol)  $\text{AgBF}_4$  sowie mittels 25 mL Aceton und erhitzt das Reaktionsgemisch innerhalb von 3 h zum Sieden. Dann filtriert man den entstandenen  $\text{AgCl}$ -Niederschlag ab und engt die dunkle Lösung zur Trockne ein. Der resultierende schwarzbraune Feststoff **22\*** wird in 25 mL DMAc gelöst (Monomerkonzentration: 3,272 mmol/L). Anschliessend versetzt man 20 mL dieser Lösung mit 66,9 mg (0,0778 mmol) **5b** und erhitzt 24 h zum Sieden. Unter Einsatz einer Spritzenpumpe wird 5 mL der Lösung von **22\*** in DMAc (Monomerkonzentration: 3,272 mmol/L) langsam zugetropft. Man erhitzt anschliessend weitere 36 Stunden. Dann kühlt man auf Raumtemperatur ab und überführt die Lösung tropfenweise in 1 L dest. Wasser. Der dabei ausfallende flockige Niederschlag wird abgetrennt, mit dest. Wasser gewaschen und im Vakuum ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ) getrocknet. Man erhält das Koordinationspolymer **2** in einer Ausbeute von 103,3 mg (63,4 %).

### $^1\text{H NMR}$ ( $\text{DMSO-d}_6$ ):

$\delta = 0.85$  (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 1.62 (m, 4H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 2.84 (t, 4H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 5.74 (m, 1H,  $\text{H}^{\text{C}6}$ ), 6.53 (m, 1H,  $\text{H}^{\text{C}5}$ ), 6.77 (m, 1H,  $\text{H}^{\text{C}4}$ ), 7.23 (m, 3H,  $\text{H}^{\text{A}5, \text{A}'5}$ ), 7.35 (m, 4H,  $\text{H}^{\text{E}2, \text{E}'2}$ ), 7.51 (m, 2H,  $\text{H}^{\text{A}'6}$ ), 7.62 (m, 1H,  $\text{H}^{\text{A}6}$ ), 7.73 (m, 4H,  $\text{H}^{\text{D}3, \text{D}'3}$ ), 7.92 (m, 2H,  $\text{H}^{\text{A}'4}$ ), 8.04 (m, 1H,  $\text{H}^{\text{A}4}$ ), 8.19 (m, 1H,  $\text{H}^{\text{C}3}$ ), 8.55 (m, 4H,  $\text{H}^{\text{D}2, \text{D}'2}$ ), 8.86 (m, 1H,  $\text{H}^{\text{B}5}$ ), 9.03 (m, 2H,  $\text{H}^{\text{A}'3}$ ), 9.08 (m, 1H,  $\text{H}^{\text{A}3}$ ), 9.17 (m, 1H,  $\text{H}^{\text{B}3}$ ), 9.41 (m, 2H,  $\text{H}^{\text{B}'3}$ )

Elementaranalyse      Berechnet für C<sub>122</sub>H<sub>112</sub>N<sub>10</sub>Ru<sub>2</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>: C 69.98, H 5.39, N 6.69  
 Gefunden:                      C 68.72, H 5.41, N 6.73

*Poly[(4,4'-bis(2,2:6',2''-terpyridin)-2',5'-di(1,4,7,10-tetraoxaundecanyl)-p-terphenyl)-ruthenium(II)]hexafluorophosphat 3*



72,4 mg (0,2770 mmol) RuCl<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O **40** und 164,5 mg (0,8449 mmol) AgBF<sub>4</sub> werden in 20 mL Aceton 3 h unter Rückfluss erhitzt. Der entstandene AgCl-Niederschlag wird abfiltriert und das Lösemittel abdestilliert. Der schwarze Feststoff wird in 15 mL DMAc gelöst und mit 216,8 mg (0,2131 mmol) der Verbindung **6** versetzt. Man erhitzt für die Dauer von 18-20 h auf 130 °C und lässt anschliessend 12 h bei Raumtemperatur nachrühren. Dann gibt man das Reaktionsgemisch langsam in 900 mL einer gesättigten KPF<sub>6</sub>-Lösung. Der entstandene rote und flockige Niederschlag wird mit einem Büchner-Trichter abfiltriert und mit dest. Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) erhält man 238 mg (79,3 %) des Koordinationspolymers **3**.



50 mg  $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (0,19122 mmol) werden mit 113,5 mg  $\text{AgBF}_4$  (0,58323 mmol) versetzt und in 25 mL Aceton 3 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird der  $\text{AgCl}$ -Niederschlag abzentrifugiert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der schwarze Feststoff wird in 20 mL DMAc gelöst und mit Ligandmonomer **7** versetzt. Die Reaktionslösung wird innerhalb von 5 Tagen auf  $165^\circ\text{C}$  erhitzt. Anschliessend kühlt man auf Raumtemperatur ab und überführt das Reaktionsgemisch in 100 mL einer wässrigen, konzentrierten  $\text{NaCl}$ -Lösung. Der dabei entstandene flockige Niederschlag wird abzentrifugiert und mit konz.  $\text{NaCl}$ -Lösung nachgewaschen. Die Reinigung erfolgt durch Auflösen in 15 mL dest. Wasser und erneutem Ausfällen nach Zusatz von 50 mL konz.  $\text{NaCl}$ -Lösung. Nach Trocknen im Vakuum ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ) erhält man 98,3 mg (82,0 %) des Koordinationspolymeren **4**.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ), [ppm]:

$\delta$  = 3.04 (m, 3H,  $\text{H}^g$ ), 3.23 (t, 4H,  $\text{H}^f$ ), 3.35 (m, 4H,  $\text{H}^e$ ), 3.53 (m, 4H,  $\text{H}^d$ ), 3.73 (m, 4H,  $\text{H}^c$ ), 4.09 (m, 4H,  $\text{H}^b$ ), 4.71 (m, 4H,  $\text{H}^a$ ), 7.41 (m, 4H,  $\text{H}^{\text{A}5}$ ), 7.62 (m, 4H,  $\text{H}^{\text{A}6}$ ), 8.07 (m, 2H,  $\text{H}^{\text{D}2}$ ), 8.17 (m, 4H,  $\text{H}^{\text{A}4}$ ), 9.03 (m, 4H,  $\text{H}^{\text{A}3}$ ), 9.55 (m, 4H,  $\text{H}^{\text{B}3}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$ : (DMSO- $d_6$ ) [ppm]:

$\delta$  = 40.42 (q,  $\text{C}^7$ ), 57.89(t,  $\text{C}^1$ ), 68.64(t,  $\text{C}^2$ ), 69.04(t,  $\text{C}^5$ ), 69.44 (t,  $\text{C}^3$ ), 69.76 (t,  $\text{C}^4$ ), 71.07 (t,  $\text{C}^6$ ), 116.63 (d,  $\text{C}^{\text{D}2}$ ), 124.11 (d,  $\text{C}^{\text{B}3}$ ), 124.75 (d,  $\text{C}^{\text{A}3}$ ), 128.77 (d,  $\text{C}^{\text{A}5}$ ), 131.47 (s,  $\text{C}^{\text{D}1}$ ), 138.30 (d,  $\text{C}^{\text{A}4}$ ), 147.09 (s,  $\text{C}^{\text{B}4}$ ), 150.67 (s,  $\text{C}^{\text{D}3}$ ), 154.42 (s,  $\text{C}^{\text{B}2}$ ), 157.79 (s,  $\text{C}^{\text{A}6}$ ), 169.63(s,  $\text{C}^{\text{A}2}$ )

<u>Elementaranalyse</u>	Berechnet für $\text{C}_{50}\text{H}_{52}\text{N}_6\text{O}_8\text{RuCl}_2$ :	C 57.92, H 5.06, N 8.10
	Gefunden:	C 58.05, H 5.07, N 7.94

## IX Literaturangaben

- [1] Kamiyama, A., Nogushi, T., Kajiware, T., Ito, T., *Angew. Chem.*, **2000**, *112*, 3260.
- [2] Salditt, T., Qingrui, A., Plech, A., Eschbaumer, C., Schubert, U.S., *Chem. Commun.*, **1998**, 2731.
- [3] Baxter, P.,N.,W., Lehn, J.-M., Fischer, J., Youinou, M.-T., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 2284.
- [4] Pang, J., Marcotte, E.J.-P., Seward, C., Brown, R.S., Wang, S., *Angew. Chem.*, **2001**, *113*, 4166.
- [5] Okamoto, Y., *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, **1992**, *59*, 83.
- [6] Kahn, O., Pei, Y., Verdaguer, M., Renard, J.P., Sletten, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 782.
- [7] Kim, Y., Jung, D.-Y., *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 1470.
- [8] O'Regan, B., Graetzel, M., *Nature*, 1991, *353*, 737.
- [9] Bayer, B., Schumann, W., *J.Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 949.
- [10] Watkins, D.M., *Platinum Metals Rev.*, **1978**, *22*, 118.
- [11] Swiegers, G.F., Malefetse, T.J., *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 3483.
- [12] *Encycl. Polym. Sci. and Eng.*, **1988**, *Vol. 8*.
- [13] Manners, I., *Angew.Chem.*, **1996**, *108*, 1712.
- [14] Rehahn, M., *Acta Polymer*, **1998**, *49*, 201.
- [15] Allcock, H. R., *Angew. Chem.*, **1977**, *89*, 153.
- [16] Huheey, J. E., Keiter, E.A., Keiter, R.L., *Inorganic Chemistry*, **1993**, *4<sup>th</sup>. ed.*, 773, New York, ISBN 006042995X.
- [17] Patei, S., Rappaport, Z., *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, **1989**, Wiley, New York.
- [18] Rappaport, Z., Apeloig, Z., *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, **1989**, Wiley, New York.
- [19] Pautzsch, T., Klemm, E., *Macromolecules*, **2002**, *35*, 1659.
- [20] Foucher, D.A., Tang, B.Z., Manners, I., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 6246.
- [21] Takahashi, S., Hagihara, N., Sonogashira, K., *Macromolecules*, **1978**, *11*, 1064.
- [22] Hagihara, N., Sonogashira, K., Takahashi, S., *Adv. Polym. Sci.*, **1981**, *41*, 149.
- [23] Sonogashira, K., Takahashi, S., Hagihara, N., *Macromolecules*, **1977**, *10*, 879.

- [24] Neuse, E.W., Rosenberg, H., *Metallocene Polymers, Reviews in Macromol. Chem.*, **1970**, Vol. 5, part 1, Marcel Dekker Inc., N.Y..
- [25] Korshak, V.V., Sosin, S.L., Alekseeva, V.P., *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **1960**, 132, 360.
- [26] Foucher, D.A., Tang, B.Z., Manners, I. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 6246.
- [27] Denti, G., Campagna, L., Sabatino, L., Serroni, S., Ciano, M., Balzani, V., *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 4750.
- [28] Hagfeldt, A., Grätzel, M., *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 49.
- [29] Gunst, D., Moore, T. A., *Science*, **1989**, 244, 35.
- [30] Sprintschnik, G., Sprintschnik, H.W., Kirsch, P.P., Whitten, D.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 2337.
- [31] Denti, G., Campagna, S., Serroni, S., Ciano, M., Balzani, V., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 2944.
- [32] Hopfield, J.J., Onchic, J.N., Beratan, D.N., *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 6350.
- [33] Lehn, J.M., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, 1304.
- [34] Bisell, R.A., de Silva, A.P., Gunaratne, H.Q.N., Lynch, P.L.M., Maquire, G.E., Sandanayake, M., *Chem. Soc. Rev.*, **1992**, 21, 187.
- [35] Scandola, F., Bignozzi, C.A., Chiorboli, C., Indelli, M.T., *Photoprocesses in Transition Metal Complexes, Biosystems and other Molecules, Experiment and Theory*, **1992**, Vol. 276, 253., NATO ASI Series (Ser. C), Kluwer, Dordrecht.
- [36] Constable, E.C., Cargill Thompson, A.M.W., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, 817.
- [37] Goodwin, H.A., Lions, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 6415.
- [38] Pfeiffer, F.R., Case, F.H., *J. Org. Chem.*, **1966**, 31, 3384.
- [39] Cathey, C.J., Constable, E.C., Hannon, M.J., Tocher, D.A., Ward, M.D., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1990**, 621.
- [40] Constable, E.C., Cargill Thompson, A.M.W., *Poly. Prepr. Polym. Dev. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 34 (1), 110.
- [41] Sauvage, J.P., Collin, J.-P., Chambron, J.C., Guillerez, S., Coudret, C., Balzani, V., Barigelletti, F., deCola, L., Flamingni, L., *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 993.
- [42] Serroni, S., Denti, G., Campagna, S., Juris, A., Ciano, M., Balzani, V., *Angew. Chem.*, **1992**, 105, 1540.
- [43] Campagna, S., Denti, G., Serroni, S., Juris, A., Venturi, M., Ricevuto, V., Balzani, V., *Chem. Eur. J.*, **1995**, 1, 211.
- [44] Knapp, R., Schott, A., Rehahn, M., *Macromolecules*, **1996**, 29, 4478.
- [45] Kelch, S., Rehahn, M., *Macromolecules*, **1998**, 30, 6185.

- [46] Lohmeijer, B.G.H., Schubert, U.S., *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **41**, 2003, 1413.
- [47] Schmatloch, S., Schubert, U.S., *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23.
- [48] Garigelletti, F., Flamigni, L., Balzani, V., Collin, J.-P., Sauvage, J.-P., Sour, A., Constable, E.C., Thompson, A.M.W.C., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1993**, 942.
- [49] Kelch, S., *Dissertation*, **1999**, Karlsruhe.
- [50] Salditt, T., An, Q., Plech, A., Eschbaumer, C., Schubert, U. S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1998**, 2731.
- [51] Kelch, S., Rehahn, M., *Macromolecules*, **1999**, 32, 5818.
- [52] Lehn, J.-M., *Supramolecular Chemistry*, 1995, VCH Weinheim.
- [53] Balzani, V., Credi, A., Scandola, F., *Transition Metals in Supramolecular Chemistry*, **1994**, Dordrecht, Constable, E. C., 81.
- [54] Schubert, U. S., Heller, M., *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 5253.
- [55] Chen, H., Archer, R.D., *Macromolecules*, **1995**, 28, 1609.
- [56] Chen, H., Archer, R.D., *Macromolecules*, **1996**, 29, 1957.
- [57] Kloninger, C., *Dissertation*, **2004**, Darmstadt.
- [58] Odian, G., *Principles of Polymerization*, **1991**, Wiley, New York.
- [59] P.C. Hiemenz, *Polymer Chemistry*, **1991**, Marcel Dekker, New York.
- [60] Perrin, D.D., *Stability Constants of Metal-Ion-Complexes*, **1979**, IUPAC, *Chemical Data Series, Vol. 22*, Pergamon, Oxford.
- [61] Abel, E.W., Stone, F.G.A., Wilkinson, G. (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry II: A review of the Literature 1982-1994*, **1995**, Pergamon, Oxford.
- [62] Wilkinson, G. (Hrsg.), *Comprehensive of Organometallic Chemistry*, **1987**, Pergamon, Oxford.
- [63] Atwood, J. D., *Inorganic and Organometallic Reaction Mechanisms*, **1997**, 2. ed., VCH.
- [64] Jordan, R.B., *Mechanismen anorganischer und metallorganischer Reaktionen*, 1994, Teubner Studienbücher.
- [65] Hogg, R., Wilkins, R.G., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 341.
- [66] Holyer, R.H., Hubbard, C.D., Kettle, S.F.A., Wilkins, R.G., *Inorg. Chem.*, **1966**, 5, 622.
- [67] Flory, P.J., *Principles of Polymer Chemistry*, **1952**, Cornell University Press, Ithaca.
- [68] Elias, *Makromolekulare Chemie*, 1992, Wiley, New York.
- [69] Rabenstein, M., *Dissertation*, **2001**, Hamburg.

- [70] Eicher, T., Hauptmann, S., *Chemie der Heterocyclen*, **1994**, 300, Stuttgart, New York.
- [71] Spahni, W., Calzaferri, G., *Helvetica Chimica Acta*, **1984**, 67, 450.
- [72] Miyaura, N., Yanagi, T., Suzuki, A., *Synth. Commun.*, **1981**, 11, 513.
- [73] Whittle, B., Batten, S.R., Jeffery J.C., Rees, L.H., Ward, M.D., *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **1996**, 4249.
- [74] Traser, S., Wittmeyer, P., *e-Polymers*, **2002**, 32,1.
- [75] Kröhnke, F., *Synthesis*, **1976**, 1.
- [76] Mutai, T., Cheo, J.-D., Arita, S., Araki, K., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2001**, 1045.
- [77] *Organic Synthesis Coll.*, **1941**, Vol. 1, 78.
- [78] Korall, P., Börje, A., Norrby, P.O., Åkermark, B., *Acta Chim. Scan.*, **1997**, 51, 760.
- [79] Kröhnke, F., Gross, F., *Chem. Ber.*, **1959**, 92, 22.
- [80] Hollins, C., *Synthesis of Nitrogen Ring Compounds*, **1924**, 237, Van Nostrand: London.
- [81] Case, F.H., Buthe, W.A., *J. Org. Chem.*, **1961**, 26, 4415.
- [82] Spahni W., Calzaferri, G., *Helvetica Chimica Acta*, **1984**, 67, 450.
- [83] Weiss, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 74, **1952**, 200
- [84] Katritzky, A.R. and Rezende, M., C., *J. Chem. Research(S)*, **1980**, 312.
- [85] Davies, D.T., *Basistext Chemie, Aromatische Heterocyclen*, **1995**, 69, VCH Weinheim.
- [86] Collin, J.P., Guillerez, S., Sauvage, J.-P., Barigelleti, F., De Cola, L. Flamigni, L., Balzani, V., *Inorg. Chem.*, **1991**, 36, 4230.
- [87] Kelch, S., *Dissertation*, **1999**, Karlsruhe, mündl. Mitteilung.
- [88] Brodowski, G., *Dissertation*, **1999**, Karlsruhe.
- [89] Rehahn, M., Schlüter, A.-D., Wegner, G., *Makromol. Chem.*, **1990**, 191, 1991.
- [90] Miyaura, N., Suzuki, A. *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2457.
- [91] Miller, R.B., Dugar, S., *Organometallics*, **1984**, 3, 1261.
- [92] Suzuki, A., *Pure & Appl. Chem.*, **1985**, 57, 1749.
- [93] Suzuki, A., *Pure & Appl. Chem.*, **1986**, 58, 629.
- [94] K. Schwetlick, *Organikum*, 2001, Wiley-VCH Verlag, Weinheim.
- [95] Tietze, L. F., Eilcher, T., *Reaktionen und Synthesen im org.-chem. Praktikum und Forschungslaboratorium*, **1991**, 239, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.

- [96] Wenzel, F.P., Mauthner, G., Collon, M., List, E.J.W., Suess, C., Haase, A., Jakopic, G., Somitsch, D., Knoll, P., Bouguettaya, M., Reynolds, J.R., Leising, G., *Thin Solid Films*, **2003**, 433, 287.
- [97] Lauter, U. W., Meyer, W.H., Wegner, G., *Macromolecules*, **1997**, 30, 2092.
- [98] Wittmeyer, P., *Diplomarbeit*, **2000**, Darmstadt.
- [99] Traser, S., Wittmeyer, P., *e-Polymers*, **2002**, 1,1.
- [100] Remmers, M., Schulze, M., Wegner, G., *Macromol. Rapid. Commun.*, **1996**, 17, 239.
- [101] Vahlenkamp, T., Wegner, G., *Macromol. Chem. Phys.*, **1994**, 195, 1933.
- [102] Maruyama, S., Kawanishi, Y., *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 2245.
- [103] Reich, H.J., Gudmunson, B.Ö., Sanders, A.W., Kulicke, K.J., Simon, K., Guzei, I.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 8067.
- [104] Constable, E.C., Ward, M.D., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1990**, 1405.
- [105] Péchy, P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 65.
- [106] Lam, F., Mao Qi, F., Chan, K.S., *Tetrahedron*, **1999**, 55, 8377.
- [107] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers; *Organic Chemistry*, **2000**, Oxford University Press, Oxford.
- [108] Judice, J.K., Keipert, S.J., Cram, D.J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1323.
- [109] Sullivan, B.P., Calvert, J.M., Meyer, T.J., *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 1404.
- [110] Barigelletti, F., Ventura, B., Collin, J.-P., Kayhanian, R., Gavina, P., Sauvage, J.-P., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 113.
- [111] Constable, E.C., Rees, D.G.F., *Polyhedron*, **1998**, 17, 3281.
- [112] Mamo, A., Stefio, I., Poggi, A., Trincali, C., Di Pietro, C., Campagnia, S., *New J. Chem.*, **1997**, 21, 1173.
- [113] Haire, G.R.H., Leadbeater, N.E., Lewis, J., Raithby, P.R., Edwards, A.E., Constable, E., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 2997.
- [114] Constable, E.C., Cargill Thompson, A.M.W., *Supramol. Chem.*, **1994**, 4, 95.
- [115] Constable, E.C., Cargill Thompson, A.M.W., Tocher, D.A., Daniels, M.A.M., *New J. Chem.*, **1992**, 16, 855.
- [116] Constable, W.C., Hannon, M.J., *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, 211, 101.
- [117] Constable, E.C., Cargill Thompson, A.M.W. *New J. Chem.*, **1996**, 20, 65.
- [118] Beley, M. Collin, J.-P., Louis, R. Metz, B., Sauvage, J.-P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 8521.
- [119] Beley, M., Collin, J.-P., Sauvage, J.-P., *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 4539.

- [120] Constable, E.C., Cargill Thompson, A.M.W., Greulich S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1444.
- [121] Constable, E.C., Henney, P.G., Leese, T.A., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1990**, 443.
- [122] Dani, P., Albrecht, M., van Klink, G.P.M., van Koten, G., *Organometallics*, **2000**, *19* (22), 4468.
- [123] Dani, P., Albrecht, M., van Klink, G.P.M., van Koten, G., *Organometallics*, **2000**, *19* (25), 5287.
- [124] Sutter, J.-P., James, S.L., Steenwinkel, P., Karlen, T., Grove, D.M., Veldman, N., Smeets, W.J.J., Spek, A.L., van Koten, G., *Organometallics*, **1996**, *15*, 941.
- [125] Dani, P., Richter, B., van Klink, G.P.M., van Koten, G., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 125.
- [126] Albrecht, M., van Koten, G., *Angew. Chem.*, **2001**, *113*, 3866.
- [127] van Koten, G., *Pure Appl. Chem.*, **1989**, *61*, 1681.
- [128] Sutter, J.-P., Grove, D.M., Beley, M., Collin J.-P., Veldman, N., Spek, A. L., Sauvage, J.P., van Koten, G., *Angew. Ch.*, **1994**, *106* (12), 1359.
- [129] Karlen, T. Dani, P., Grove, D.M., Steenwinkel, P., van Koten, G., *Organometallics*, **1996**, *15*, 5687.
- [130] Patoux, C., Launay, J.-P., Beley, M., Chorodowski-Kimmes, S., Collin, J.-P., James, S., Sauvage, J.-P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 3717.
- [131] Lamansky, S., Djurovich, P., Murphy, D., Abdel-Razzaq, F., Lee, H.-E., Adachi, C., Burrows, P.E., Forrest, S.R., Thompson, M.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 4304.
- [132] Dedeian, K., Djurovich, P.I., Garces, F.O., Carlson, G., Watts, R.J., *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 1685.
- [133] Lamansky, S., Djurovich, P., Murphy, D., Abdel-Razzaq, F., Kwong, R., Tsyba, I., Bortz, M., Mui, B., Bau, R., Thompson, M.E., *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 1704.
- [134] Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B., *Spektroskopische Methoden in der oorgansichen Chemie*, **1991**, 4. Aufl., Stuttgart, New York.
- [135] Schmelz O., Rehahn M., *e - Polymers*, **2002**, *47*, 1.
- [136] Arndt, K.-F., Müller, G., *Polymercharakterisierung*, **1996**, Hanser-Verlag, München, Wien.
- [137] Cohen, J. Priel, Z., Rabin, Y., *J. Chem. Phys.*, **1988**, *88*, 7111.
- [138] Cohen, J., Priel, Z., *Macromolecules*, **1989**, *22*, 2356.
- [139] Cohen, J., Priel, Z., Rabin, Y., *Polymer Commun.*, 1988, *22*, 2386.
- [140] Ebisu, S., Kato, K., Misaki, A., *J. Biochem.*, 1975, *78*, 879.

- [141] Rosell, K., Birkhed, G.D., *Acta Chem. Scand. B*, 1989, 28, 589.
- [142] Heyer, A.G., Schroer, B., Radosta, S., Wolff, D., Czaplá, A.G., Springer, J., *Carbohydr. Res.*, **1998**, 313, 165.
- [143] Gmelin, *Anorg. Elemente, Ruthenium*, **1989**, Erg., 291.
- [144] Remy, H., *Lehrbuch d. Anorg. Ch.*, **1959**, II, 387, Leipzig.
- [145] Rehahn, M., *Habilitationsschrift*, **1996**, Karlsruhe.
- [146] Hollemann, A.F., Wiberg, E., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, **1985**, 1192, de Gruyter, 91-100. Auflage.
- [147] Sauvage, J.-P., Collin, J.P., Chambron, J.-C., Guillerez, S., Coudret, C., Balzani, V., Barigelletti, V., DeCola, L., Flamigni, L., *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 993.
- [148] Bähr, W., Theobald, H., *Organische Stereochemie*, **1973**, Springer Verlag, Berlin.
- [149] Hollemann, A.F., Wiberg, E., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 1985, 248, de Gruyter, 91-100. Auflage.
- [150] Huheey, J.E., Keiter, E.A., Keiter, R.L., *Inorganic Chemistry*, 1993, 4<sup>th</sup> Ed., 347
- [151] Balzani, V., Juris, A., Venturi, M., Campagna, A., Serroni, S., *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 759.
- [152] Stone, M.L., Crosby, G. A., *Chem. Phys. Lett.*, **1981**, 79, 169.
- [153] Sauvage, J.-P., Collin, J.-P., Chambrion, J.-C., Guillerez, S. and Coudret, C., *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 993.
- [154] Barigelletti, F., Ventura, B., Collin, J.-P., Kayhanian, R., Gavina, P., Sauvage, J.P., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 1, 113.
- [155] Beley, M-, Chodorowski, S., Collin, J.-P., Sauvage, J.-P., Flamigni, L., Barigelletti, F., *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2543.
- [156] Juris, A., Balzani, V., Barigelletti, F., Campagna, S., Balsar, P., von Zelewsky, A., *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, 84, 85.
- [157] Krichhoff, J.R., Mc Millan, D.R., Marnot, P.A., Sauvage, J.-P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 1138.
- [158] Suzuki, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1959**, 32, 1340.
- [159] Maruyama, S., Kawanishi, Y., *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 2245.
- [160] Janini, T.E., Fallore, J.L., Mohler, D.L., *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 578, 260.
- [161] Schütte, M., Dissertation, Berlin, 2000.
- [162] Beley, M., Chorodowski-Kimmes, Collin, J.-P., Philippe Lainé, Launay, J.-P., Sauvage, J.-P., *Angew. Chem.*, **1994**, 106 (17), 1854.

- [163] Constable, E.C., Cargill Thompson, W.C., Harveson, P., Macko, L., Zehnder M., *Chem. Eur. J.*, **1995**, *1*, No.6, 360.
- [164] Kohler, E.P., Chadwell, H.M., *Organic Synthesis, Col. Vol. I.*, **1941**, 78, John Wiley & Sons, Inc., New York, N.Y..
- [165] Silver, N. L., Boykin, jr., D. W., *J. Org. Chem.*, **1970**, *35*, 759.

## Lebenslauf

Name: Oliver Schmelz  
Geburtsdatum: 15.10.1967  
Geburtsort: Wiesbaden  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Eltern: Delia Schmelz (gest. 1992) und Wolfgang Schmelz  
Familienstand: ledig

### Schulbildung

1973–1977 Grundschohle Loreleyschohle in  
St. Goarshausen/Heide  
1977–1987 Staatliches Wilhelm-Hofmann-  
Gymnasium in St. Goarshausen  
1987 Abitur

### Berufsausbildung

1987–1990 Ausbildung in der Firma URSA Chemie GmbH  
in Lahnstein mit Abschluss als Chemielaborant

### Wehrdienst

1990–1991 1. Raketenartelleriebataillon 350 in Montabaur

### Studium

Oktober 1991 Beginn des Studiums an der Johannes Gutenberg Univer-  
sität Mainz  
Oktober 1994 Diplom-Vorprüfung  
April 1998 Diplom-Hauptprüfung  
Mai 1998-April 1999 Diplomarbeit im Institut für Physikalische Chemie der  
Johannes Gutenberg Universität bei Herrn Prof. Dr.  
Thomas Basché über das Thema: Synthese und Oberflä-  
chenchemie von CdSe-Halbleiter-Nanopartikeln“ und  
weiterführende Tätigkeit dort

### Promotion

seit Oktober 1999 Dissertation am Ernst-Berl-Institut für Technische und  
Makromolekulare Chemie der Technischen Universität  
Darmstadt bei Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn

Oliver Schmelz  
Gerlachshöhe 16

64367 Mühlthal

Darmstadt, den 28.05.05

### Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Oliver Schmelz  
Gerlachshöhe 16

64367 Mühlthal

Darmstadt, den 18.04.2005

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.