

**Synthesen von stäbchenförmigen, hochmolekularen
Ruthenium(II)-Koordinationspolymeren**

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Chemiker Oliver Schmelz
aus Wiesbaden

Berichterstatter :Herr Prof. Dr. Matthias Rehahn
Mitberichterstatter :Herr Prof. Dr. Michael Reggelin
Tag der Einreichung :30.05.2005
Tag der mündlichen Prüfung :11.07.2005

Darmstadt 2005

D 17

*Für Heike, meinen Vater, meinen Bruder und
im Andenken an meine Mutter*

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Oktober 1999 bis September 2004 durchgeführt.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn danke ich herzlich für die gute Betreuung und Anregungen im Verlauf der experimentellen Arbeiten sowie die intensive Durchsicht des Manuskriptes.

Christiane Hildebrandt möchte ich besonders für ihren intensiven Arbeitseinsatz im Rahmen ihres Vertiefungs- und Organikpraktikums danken.

Julia Kubasch möchte ich für ihre praktischen Tipps bei der Auswertung so mancher NMR-Spektren danken.

Frau Jungk und Herrn Runsheimer danke ich für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren.

Herrn Christoph Bringmann, Daniela Knecht und Martina Adler danke ich für die überaus gute und freundliche Hilfestellung bei den GPC-Untersuchungen. Ohne diese hätte ich die Messungen nicht durchführen können. Auch möchte ich Frau Dr. Brockmann im Institut für Materialwissenschaft für ihre AAS-Untersuchung danken.

Herrn Dr. Kozlowski danke ich für die Bereitstellung der Finanzmittel zur Anschaffung der GPC-Chromatographiesäule.

Der Firma J&M danke ich für das freundlicherweise leihweise zur Verfügung gestellte UV/Vis-Spektrometer Tidas II.

Dem Deutschen Kunststoff-Institut möchte ich für die Leihgabe der UV/Vis-(Tieftemperatur)-Tauchsonde danken.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises möchte ich für ihre freundlichen und aufmunternden Gespräche danken, insbesondere Kloni und Michael Roth für ihre klugen Sätze.

Einen ganz besonderen Dank gilt Heike für ihre unendliche Geduld im Verlauf dieser Arbeit; für ihre Anteilnahme und intensive Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

I EINLEITUNG	6
II AUFGABENSTELLUNG.....	18
III DIE KOMPLEXBILDUNG	21
III.1 Allgemeine Betrachtung der Bildung von Koordinationspolymeren.....	21
III.1.1 Beschreibung der Polykomplexierung als Polykondensationsreaktion	22
III.1.2 Statistik der Polykomplexbildung.....	25
III.2 Die konkreten Zielstrukturen.....	30
III.3 Synthesekonzept	31
IV MONOMERSYNTHESEN	34
IV.1 Darstellung der Ligandmonomere 5a,b.....	34
IV.2 Darstellung des Ligandmonomeren 6.....	47
IV.3 Darstellung des Ligandmonomeren 7.....	50
V MODELLREAKTIONEN UND POLYMERSYNTHESEN.....	55
V.1 Koordinationspolymer 2	55
V.1.1 Metallorganische Monomerverbindung 22.....	58
V.1.2 Modellkomplexe mit Kohlenstoff-Metallbindungen.....	66
V.1.3 Polymerisationsreaktion	90
V.2 Koordinationspolymer 3	101
V.2.1 Modellexperimente	102
V.2.2 Untersuchungen zur weiteren Erhöhung des Polymerisationsgrades	106
V.2.3 Die Gesetzmäßigkeiten des Kettenwachstums	117
V.3 Koordinationspolymer 4	128
V.3.1 Modellkomplexe.....	130
V.3.2 Polymersynthese.....	132
VI UV/VIS-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN.....	146
VII ZUSAMMENFASSUNG	156
VIII. EXPERIMENTELLER TEIL.....	158
VIII.1. Allgemeiner experimenteller Teil	158
VIII.1.1 Chemikalien und Lösemittel.....	158
VIII.1.2 Verwendete Geräte.....	158
VIII.2 Monomersynthesen.....	160
VIII.2.1. Synthese von Monomer 5a	160
1-(2-Oxo-2-pyridin-2-ylethyl)-pyridiniumiodid 13 [79].....	160

(2E)-3-(4-Bromphenyl)-1-pyridin-2-ylprop-2-en-1-on 15a [78]	161
4'-(p-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin 8a.....	162
2,5-Di-n-hexyl-1,4-benzolbisboronsäure 10 [88]	163
4,4''-Bis(2,2':6':2''-terpyridin)-2',5'-dihexyl-p-terphenylen 5a [49]	164
VIII.2.2 Synthese von Monomer 5b.....	165
(2E)-3-(4-Bromphenyl)-1-phenylprop-2-en-1-on 15 b [], []	165
4,4''-Bis(4'(6'-phenyl-2,2'-bipyridin))-2',5'-di-n-hexyl-p-terphenyl 5b.....	167
VIII.2.3 Synthese von Monomer 6.....	169
2,5-Dibromhydrochinon 17b.....	169
1,4,7,10-Tetraoxaundecanyl-4-methylbenzolsulfonat.....	169
1,4-Dibrom-2,5-bis(1,4,7,10-tetraoxaundecanyl)benzol 18	170
2,5-Bis(1,4,7,10-tetraoxaundecanyl)benzol-1,4-diboronsäure 11 [74].....	171
4,4''-Bis(2,2':6':2''-terpyridin)-2',5'-di(1,4,7,10-tetraoxaundecanyl)-p-terphenyl 6.....	172
VIII.2.4 Synthese von Monomer 7.....	174
1,5-Bis(2'-pyridyl)-pentan-1,3,5-trion 20 [104]	174
2,6-Bis(2'-pyridyl)-1H-pyridin-4-on 21 [73]	175
4'-Brom-2,2':6',2''-terpyridin 9 [73]	176
Bis-(4'-(2,2':6',2'')-terpyridin)-2,5-di-(1,4,7,10-tetraoxaundecanyl)-benzol 7	177
VIII.2.5 Synthese von Monomer 22.....	178
4,4''-Bis(2,2':6',2''-terpyridin)-2',5'-di-n-hexyl-p-terphenylendiruthenium(III)chlorid, 22	178
VIII.3 Einkernige Ruthenium(II)-Modellkomplexverbindungen	179
(4'-(p-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin)ruthenium(III) chlorid 24a.....	179
4'-Chlor-2,2':6',2''-terpyridinruthenium(III)chlorid 24b.....	179
4'-Brom-(2,2':6',2'')-terpyridin-ruthenium(III)-chlorid 24c	180
Bis[4'-(p-bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin] ruthenium(II) tetrafluoroborat 25a [49].....	180
[(4'-Chlor-2,2':6',2''-terpyridin) (4'-(p-bromphenyl)2,2':6',2'')-terpyridin] ruthenium(II) hexafluorophosphat 25b.....	181
Bis(4'-chlor-2,2':6',2''-terpyridin)ruthenium(II) tetrafluoroborat 25c.....	182
[(4'-(p-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin) (4-(p-bromphenyl-6-phenylo-2,2'-bipyridin) ruthenium(II) hexafluorophosphat] 26a	184
[(4'-Brom-(2,2':6',2'')-terpyridin)-(4'-(p-bromphenyl)-6'-phenylo-2,2'-bipyridin)]-ruthenium(II)-hexafluorophosphat 26b.....	186
4'-(p-Bromphenyl)-6-phenylo-2,2'-bipyridin)chloro(triphenylphosphin)ruthenium(II) 28.....	187
Bis[(4'-(p-bromphenylo)-6-phenylo)-2,2'-bipyridin]ruthenium(II) 27	188
VIII.4 Zweikernige Referenzverbindungen.....	189
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.....	189
4,4''-Bis(6'-phenylo-2,2'-bipyridin)-2',5'-di-n-hexyl-p-terphenylen-bis(4'-chlor-2,2':6',2'')-terpyridin]diruthenium(II)hexafluorophosphat 30.....	190
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	192
1,4-Bis(2,2':6':2''-terpyridin)-2',5'-di(1,4,7,10-tetraoxaundecanyl)-p-phenylen- bis(4'-chlor-2,2':6',2''-terpyridin]diruthenium(II)tetrafluoroborat 32	193
VIII.4.1 Ruthenium(II)-Koordinationspolymere	195
Poly{[4,4''-bis(6'-phenyl-2,2'-bipyridin)-2',5'-di-n-hexyl-p-terphenylen][4,4''-bis(2,2':6':2''-terpyridin)-2',5'-di-n-hexyl-p-terphenylen]diruthenium(II)}tetrafluoroborat 2	195
Poly[(4,4'-bis(2,2':6',2'')-terpyridin)-2',5'-di(1,4,7,10-tetraoxaundecanyl)-p-terphenylen]-ruthenium(II)hexafluorophosphat 3.....	196
Poly[(1,4-bis(2,2':6',2'')-terpyridin)-2',5'-di(1,4,7,10-tetraoxaundecanyl)-p-phenylen]-ruthenium(II)chlorid 4.....	197
IX LITERATURANGABEN.....	199

I Einleitung

Polymere, in denen organische und anorganische Untereinheiten chemisch kombiniert sind, definieren eine spezielle Stoffklasse, deren ökonomische Nutzbarmachung erst am Anfang steht. Insbesondere die Einbindung von Übergangsmetallen in organische Polymere mittels chelatisierender Liganden erzeugt sehr ungewöhnliche supramolekulare Strukturen [1, 2, 3]. Darin können typische Eigenschaften der entsprechenden Komplexverbindung mit solchen klassischer Makromoleküle vereinigt sein. Von solchen Hybridmaterialien verspricht man sich vielfältige Einsatzmöglichkeiten, z.B. im Bereich der Elektrooptik [4, 5] und Magnetochemie [6, 7]. Auch die Verwendung auf dem Gebiet der Katalyse oder der Umwandlung von Sonnenlicht in elektrische Energie ist nahe liegend [8, 9, 10]. Daneben hat das grundlegende erkenntnisorientierte Studium solcher Systeme wegen der oft unerwarteten intramolekularen Wechselwirkungen der unterschiedlichen Bausteine und den daraus resultierenden besonderen Struktur-Eigenschaftskorrelationen einen hohen wissenschaftlichen Wert [11]. Von Interesse ist darüber hinaus auch die Untersuchung des Bindungscharakters und der Reaktionsfähigkeit dieser Systeme sowie die Beschreibung von Energie- und Elektronentransferprozessen, die hierin ablaufen können. Auf der Basis dieser Überlegungen kann man eine breite Palette an hochinteressanten Hybridsystemen erstellen, die es hinsichtlich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften eingehend zu charakterisieren lohnt.

Die Erschließung dieser neuartigen Polymerklasse, der sogenannten Metallopolymere, durch gut charakterisierbare Modellverbindungen war bislang gegenüber der Entwicklung von rein organischen Polymeren stark benachteiligt. Die Ursache hierfür lag nicht nur bei den preiswerten fossilen Kohlenstoffquellen und der etablierten organischen Folgechemie [12], die die Basis unserer heutigen Kunststoffe bilden, sondern auch in der Fähigkeit des Kohlenstoffs, besonders eindeutige und stabile Bindungen mit sich selbst und einigen anderen Elementen wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff oder Phosphor einzugehen: Gerade solche Bindungen sind nämlich für den Zusammenhalt großer Kettenmoleküle zwingend. Weiterhin sind rein organische Polymere dadurch begünstigt, dass ihre Monomere vielfach gut isolierbare, ungesättigte oder zyklische Verbindungen sind, die sich unter Aufgabe ihrer Doppelbindungen oder durch Öffnen des Rings definiert polymerisieren lassen. Anorganische oder organometallische Monomere mit ähnlicher Stabilität und selektiver Reaktivität können hingegen nur in Ausnahmefällen, so z.B. bei Anwesenheit sterisch anspruchsvoller Gruppen, isoliert werden. Ansonsten gehen diese schnell unkontrollierte Weiterreaktionen ein [13], was deren Handhabbarkeit und Verwendung sehr erschwert. Somit ist

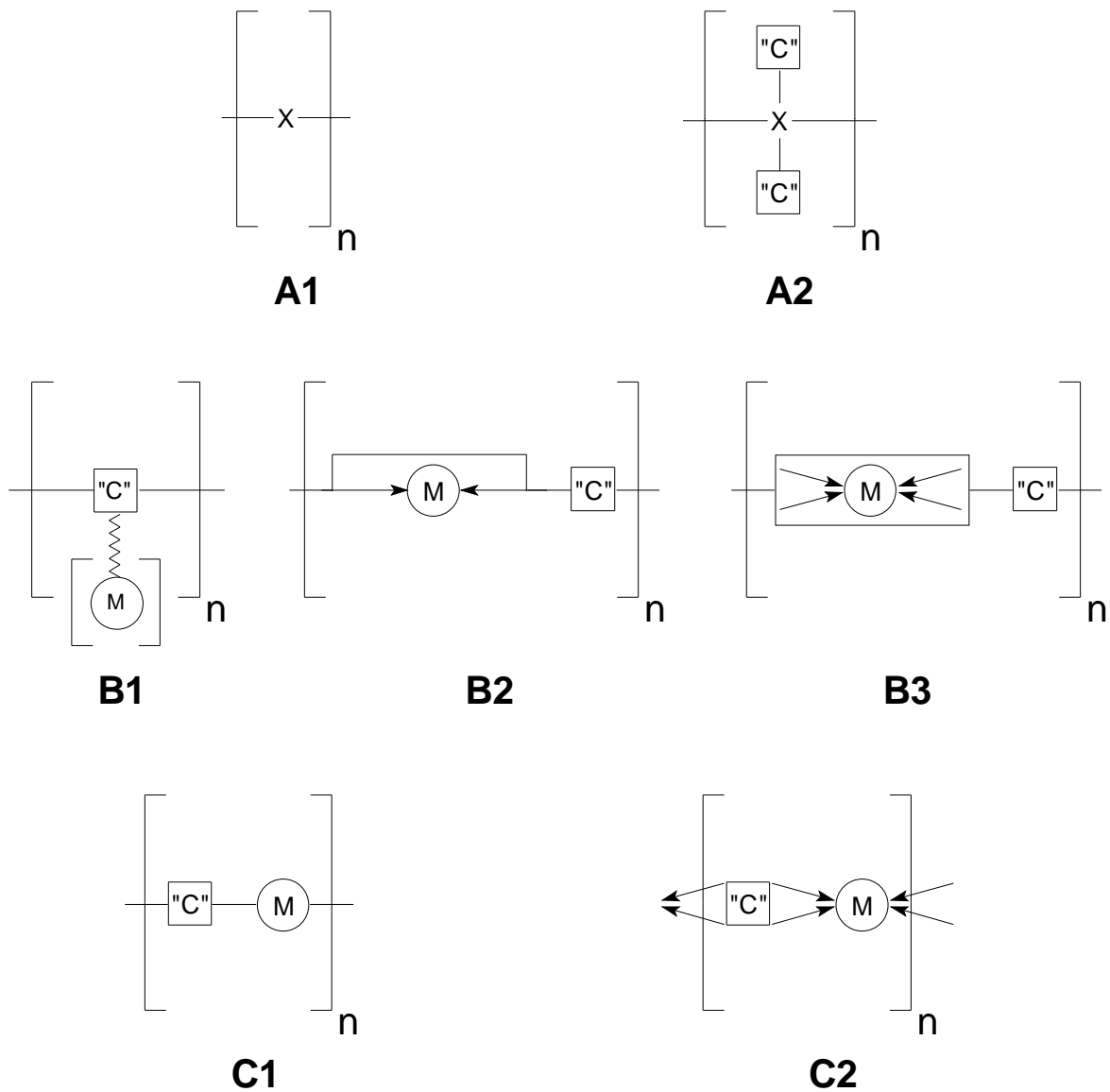
die Zahl der leicht erhältlichen anorganischen und organometallischen Monomere, die sich genauso gut polymerisieren lassen wie organische Monomere, heute noch enorm eingeschränkt. Ein drittes Argument für die historisch bevorzugte Entwicklung rein organischer Polymerer liegt in deren hoher Stabilität und ihren günstigen physikalischen Eigenschaften. Bisher bekannte organometallische oder anorganische Kettenmoleküle sind hingegen oft unlöslich, zersetzlich oder können in Lösung keiner definierten Struktur zugeordnet werden.

Grundsätzlich können unter Verwendung anorganischer Bausteine zwei unterschiedliche Klassen von Polymersystemen entstehen:

- rein *anorganische Polymere*, die sich durch vollkommen kohlenstofffreie Wiederholungseinheiten auszeichnen.
- *Hybridpolymere*, in denen organische, kohlenstofftragende Einheiten mit anorganischen Elementen kombiniert sind.

Vor allem aus der in der zweiten Klasse gegebenen Kombination organischer und anorganischer Bausteine lässt sich eine Vielzahl neuer Polymersysteme erzeugen, die man z.B. gemäß Abbildung 1 unterteilen kann [14]. Grob ergeben sich hierbei drei unterschiedliche Gruppen A-C:

- Gruppe A: Anorganische Polymere mit kohlenstofffreier Hauptkette, aber der Option von Kohlenstoffatomen in den Seitengruppen.
- Gruppe B: Hybridpolymere mit unterschiedlich starker Integration von Metallatomen in einer ansonsten organischen Polymerhauptkette. Hier werden die Metallatome in ein bestehendes, zunächst rein organisches Hauptkettengerüst eingebaut. Sie sind also selbst nicht für den Zusammenhalt der Polymerkette verantwortlich.
- Gruppe C: Hybridpolymere mit sowohl Metallatomen als auch organischen Untereinheiten als tragende Elemente der Polymerhauptkette. Hier sind die Metallatome im Gegensatz zu Gruppe B ein integraler Bestandteil der Hauptkette, also für den Zusammenhalt der makromolekularen Struktur mit verantwortlich.



- "C" : organische, kohlenstoffhaltige Komponente mit weiteren chemischen Elementen wie O, N, S, P
 — : kovalente Bindung
 —→ : koordinative Bindung
M : Übergangsmetall
 X : beliebiges Element oder Gruppe, mit Ausnahme von Kohlenstoff

Abbildung 1: Klassifikation von Polymeren, die aus anorganischen und organischen Komponenten bestehen. A: Polymere, die keinen Kohlenstoff in der Hauptkette enthalten; (A1) ohne kohlenstoffhaltige Seitengruppen, A2 mit kohlenstoffhaltigen Substituenten; B: laterale Anbindung von Metallen an rein organische Polymere, wobei das Metallatom nicht am Zusammenhalt der Kette beteiligt ist; C: Metallatome in der Hauptgruppe, die entweder kovalent (B1) oder koordinativ (B2) eingebunden sind.

Die einzelnen Gruppen sind ihrerseits wieder untergliedert. So weist A1 überhaupt keine kohlenstoffbasierten Strukturen auf, A2 aber schon. Zu A1 zählen beispielsweise polymerer Schwefel, zu A2 die Polysiloxane, Polysilane oder bestimmte Polyphosphazene [15]. Bei letzteren generiert sich die Hauptkette aus Phosphor und Stickstoff. Die von Seiten der Synthese zunächst in diesen Polymeren enthaltenen reaktiven Chloratome können anschliessend durch organische Substituenten wie Alkoxy- oder Aminogruppen ausgetauscht werden. Je nach der Natur des Substituenten sind beispielsweise Elastomere oder Thermoplaste synthetisierbar [16].

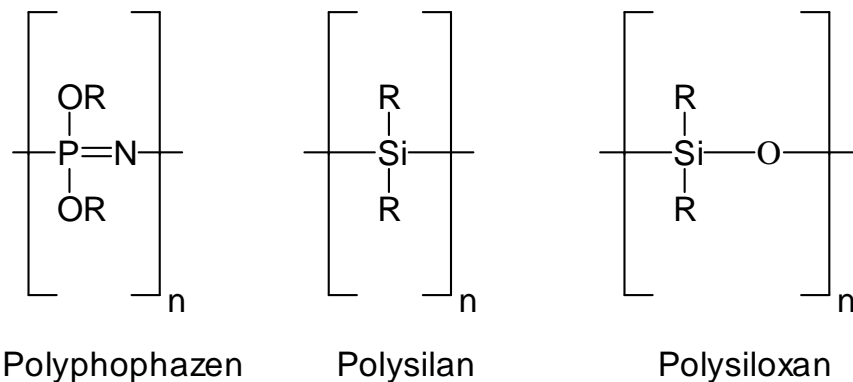


Abbildung 2: Beispiele für Polymere der Gruppe A2 mit kohlenstofffreien Hauptketten und organischen Seitengruppen R..

Polysiloxane sind eines der wenigen Beispiele für die frühzeitige Entwicklung von Polymeren mit kohlenstofffreien Hauptketten [17, 18]. Diese wirtschaftlich heute sehr bedeutende Kunststoffklasse lässt sich aus cyclischen Tri- und Tetrameren durch ringöffnende anionische oder kationische Polymerisation erzeugen. Es entsteht eine Polymerhauptkette, in der Silicium- und Sauerstoffatome einander abwechseln. Lateral an die Hauptkette sind andererseits organische Seitengruppen chemisch angebunden.

Die zweite Gruppe B umfasst Polymersysteme, bei denen Metallatome an eine kovalente, aus organischen Bausteinen bestehende Hauptkette kinetisch labil oder inert, in jedem Fall aber thermodynamisch stabil angebunden sind. Man erhält sogenannte Metallkomplexpolymere. Die Metallatome können partiell (B2) oder vollständig (B3) in die Hauptkette integriert, aber auch mittels organischer Spacer weiter von dem Polymerrückgrat (B1) entfernt sein. Abbildung 3 zeigt ein Beispiel für eine unter B2 einzuordnende Verbindung. Diese wird durch Anlagerung von Übergangsmetallkomplexen des Ruthenium an ein bestehendes organisches Polymerrückgrat erzeugt [19].

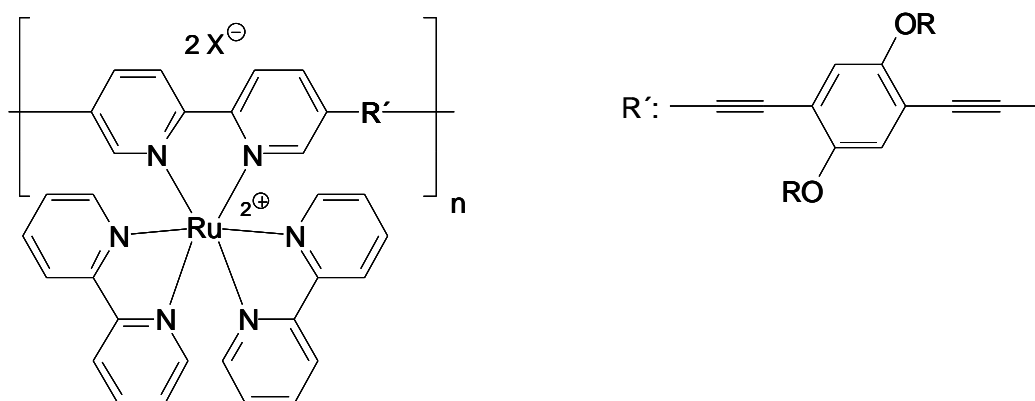


Abbildung 3: Komplexpolymer mit lateral angeordneten Rutheniumkomplexen [19]

In der dritten Gruppe C schließlich werden die kohlenstofftragenden Untereinheiten überhaupt erst durch die Metallatome zu einer Polymerhauptkette verbunden. Die Verknüpfung der organischen Substrukturen mit den Metallzentren kann dabei sowohl eher kovalent als auch eher koordinativ sein. Sollen diese Polymere aber löslich und wohl definiert sein, so können hier nur thermodynamisch stabile und unter den Lösebedingungen kinetisch inerte Metallkomplexe als Verbindungselemente gewählt werden. Ansonsten lägen lediglich offene Lösungsaggregate vor, denen keine festen Strukturen, Molmassen und Molmassenverteilungen zuzuordnen sind. Beispiele für koordinativ bzw. kovalent aufgebaute Metallopolymere der Gruppe C sind die Polyferrocenylene [20] und die Polymetallaine [21, 22]. Letztere konnten bereits 1977 von Sonogashira, Hagihara und Takahashi durch Kupferhalogenid-katalysierte Kupplungsreaktionen in hohen Molmassen synthetisiert werden [23]. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass die Metallatome und die organischen Bausteine über quasi kovalente Bindungen miteinander verknüpft sind. Polyferrocenylene hingegen werden durch eindeutig koordinative Bindungen zusammengehalten. Abbildung 4 zeigt die Grundstruktur, das Poly(1,1'-ferrocenylene). Den Polyferrocenylene wie auch abgeleiteten Strukturen gelten seit etwa 1960 zahlreiche präparative und physikochemische Arbeiten. Diese beschäftigten sich vor allem mit der Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit und den magnetischen Eigenschaften dieser Polymerklasse [24, 25].

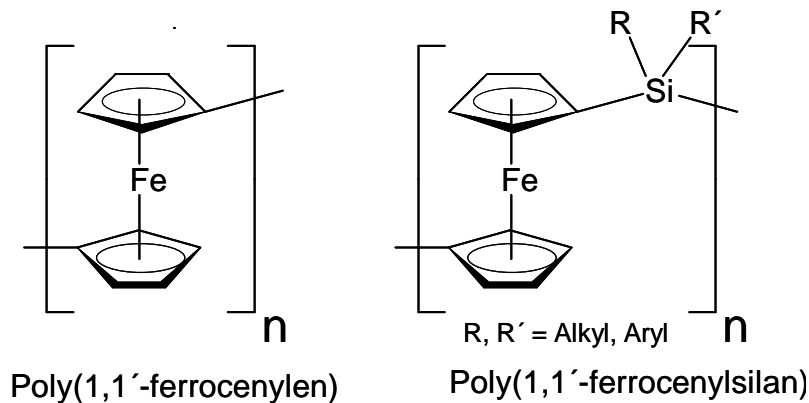


Abbildung 4: Poly(1,1'-ferrocenylene) und Poly(1,1'-ferrocenylsilan), zwei Beispiele für Metallkoordinationspolymere, deren Hauptketten durch koordinative Bindungen zusammengehalten werden.

Als Hauptprodukte der seinerzeit bekannten Synthesen wurden aber allenfalls oligomere Verbindungen gebildet, die darüber hinaus aufgrund ihrer geringen Löslichkeit nicht vollständig charakterisiert werden konnten. Die weitere Entwicklung verlief daher hin zu besser löslichen Derivaten, z.B. germanium- oder silanverbrückten Polyferrocenyl-Systemen. So wurden Poly(1,1'-ferrocenylsilane) 1992 von Manners et al. erstmals in nennenswerten Kettenlängen durch thermische ringöffnende Polymerisation erhalten [26]. Heute können diese Polymere mit Molekulargewichten bis in der Größenordnung von 10^7 erzeugt werden. Damit stellt diese Verbindungsklasse der Polyferrocenylsilane bis heute eines der ganz wenigen Beispiele für wirklich hochmolekulare Übergangsmetall-Koordinationspolymere dar.

Weitere interessante Koordinationspolymere lassen sich aus Ruthenium(II)-Komplexen aufbauen, die durch aromatische Substrukturen verbunden sind. Im Mittelpunkt der Betrachtung dieser Verbindungen stehen intra- und intermolekulare Energie- und Elektronentransferprozesse. Diese könnten beispielsweise nach Photoanregung stattfinden [27] und - z.B. bei Implementierung in Grätzel-Solarzellen [28] - eine Umwandlung von Sonnenlicht in elektrische Energie möglich machen [29, 30, 31]. Daneben werden Einsatzmöglichkeiten derartiger Koordinationsverbindungen in der Datenverarbeitung oder Datenspeicherung erwartet [32, 33, 34]. Eine wichtige Voraussetzung für solche Anwendungen sind effektive Ladungs- und / oder Energietransferprozesse entlang der Polymer-Hauptketten. Über große Distanzen hinweg sind diese vor allem dann möglich, wenn eine ausreichende Wechselwirkung der Metallzentren untereinander vorliegt. Den Koordinationspolymeren auf Basis (hetero)aromatischer Ligandmonomere kommt hier folglich eine Schlüsselfunktion zu: Über diese sollte eine maximale elektronische Kopplung der einzelnen Metallzentren hergestellt werden können [35, 36].

Um vor diesem Hintergrund eine gezielte Materialentwicklung vornehmen zu können, müssen die Struktur-Eigenschafts-Korrelationen genau bekannt sein. Daher sind die künftig zu studierenden Ruthenium-Koordinationspolymere zunächst möglichst vollständig hinsichtlich ihrer Konstitution zu charakterisieren. Hier sind diamagnetische Low-spin-Komplexe besonders vorteilhaft, da diese mittels NMR-Spektroskopie eingehend untersucht werden können. Folgerichtig lassen sich in solchen Fällen die Eigenschaften der polymeren Komplexverbindungen besonders leicht mit ihrer Konstitution in Beziehung setzen.

Neben günstigen elektronischen Eigenschaften sollten anwendungsrelevante Metallopolymere eine hohe Licht-, Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit aufweisen. Auch in dieser Hinsicht eignen sich wohldefinierte, überwiegend auf aromatischen Ligandstrukturen basierende Rutheniumkoordinationspolymere besonders gut: hier können die Metallionen bei Wahl geeigneter Ligandstrukturen thermodynamisch stabil in chemisch weitgehend inerte Polymerketten eingebaut werden. Die thermodynamische Stabilität eines Komplexes ist bei Vorliegen von Chelatliganden besonders hoch, was diese für den Aufbau von Koordinationspolymeren überaus geeignet erscheinen lässt. Darüber hinaus ist es vor allem für die Analytik in Lösung von größter Bedeutung, dass viele Ruthenium(II)-Chelatkomplexe kinetisch inert sind. So lassen sich strukturverändernde Prozesse in Lösung weitestgehend ausschliessen. Im Gegensatz dazu gehen labile Komplexe leicht Ligandenaustauschprozesse mit anderen in der Lösung vorhandenen Liganden ein, was zu einer veränderten Struktur der Komplexverbindungen führen kann. Deshalb sollte beim Aufbau von hochmolekularen, in Lösung zu charakterisierenden Koordinationspolymeren generell gewährleistet sein, dass Ligandenaustauschprozesse nicht erfolgen. Abbildung 5 zeigt schematisch, wie sich ansonsten durch zwischenzeitliche Umkomplexierung allmählich verzweigte, vernetzte und abgebaute Produkte der ursprünglich hochmolekularen linearen Koordinationspolymere einstellen.

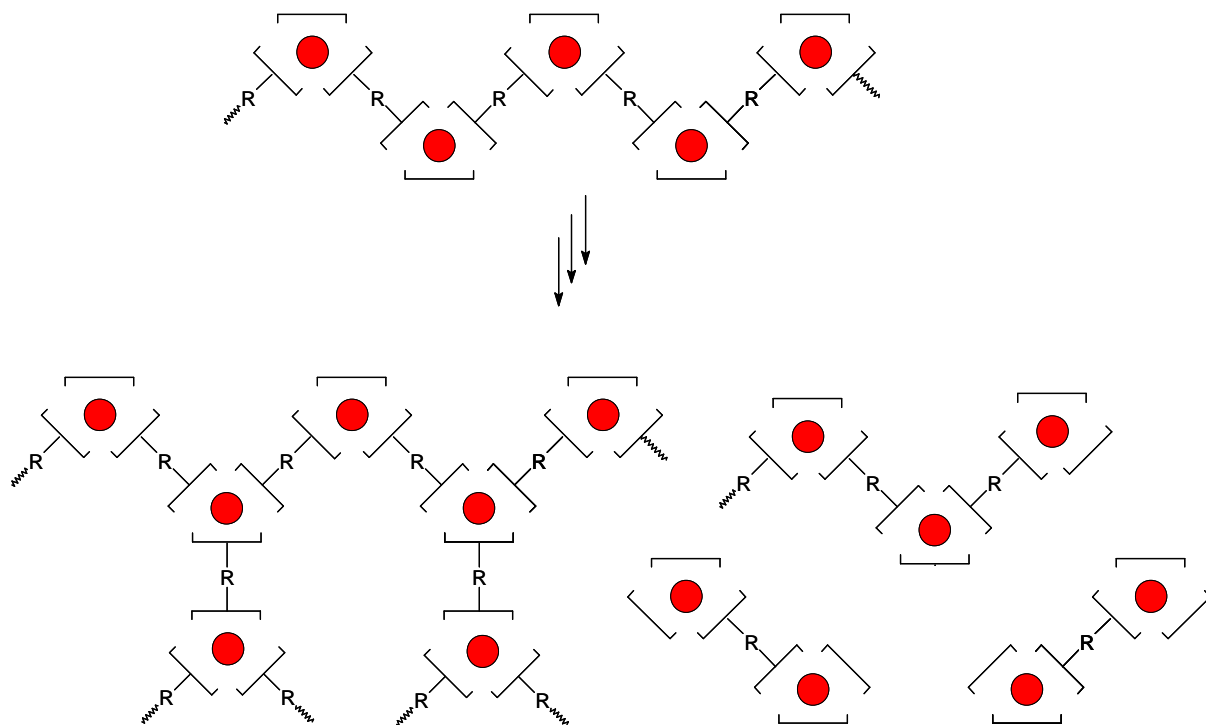


Abbildung 5: Verzweigungs-, Vernetzungs- und Abbauprozesse bei kinetisch labilen Koordinationspolymeren.

Wie sich aus den obigen Erläuterungen unmittelbar erschliesst, ist es für die Entwicklung eines tieferen Verständnisses der Struktur-Eigenschafts-Korrelationen von Übergangsmetall-Koordinationspolymeren von großer Bedeutung, zunächst solche Verbindungen aufzubauen und näher zu charakterisieren, die thermodynamisch stabile und kinetisch inerte Komplexe enthalten. Auch sollten sich diese mittels möglichst einfacher synthetischer Methoden aufbauen lassen, um eine gute Zugänglichkeit zu gewährleisten. Diese Randbedingungen führten bereits vielfach zur Auswahl chelatisierender, heteroaromatischer Terpyridinliganden, die als so genannte Ligandmonomere in Kombination mit Ruthenium(II)-Ionen beständige, hochmolekulare Komplexverbindungen ergeben. Wie Abbildung 6 zeigt, führt z.B. der Einbau zweier dreizähliger Liganden in ein oktaedrisches Ligandenfeld zu einer orthogonalen Anordnung der Liganden.

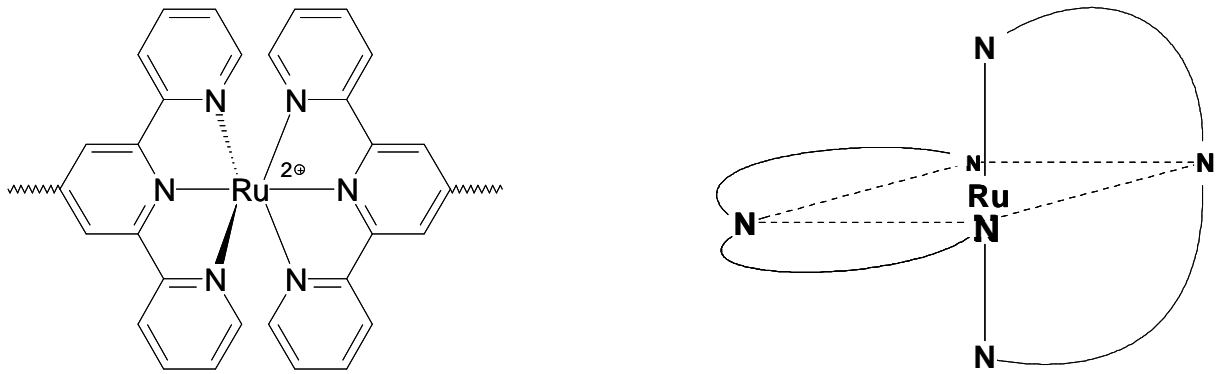


Abbildung 6: Um das Rutheniumion oktaedrisch angeordnete Liganden führen im Fall des Terpyridins zu orthogonal angeordneten Aromatenebenen in den beiden Chelatliganden.

Eine naheliegende Synthesestrategie, um polymere Komplexverbindungen durch Verknüpfung von Bis-Terpyridinderivaten zu erreichen, wurde bereits Ende der 50er Jahre von Goodwin und Lions [37] vorgeschlagen. Diese Autoren verwendeten vor allem Tetrakis-(α -pyridyl)pyrazin-Derivate als Ligandmonomere (Abbildung 7). Aufgrund der scheinbaren Erfolglosigkeit ihrer Synthesebemühungen kamen diese danach aber zu dem Schluss, dass aufgrund sterischer Konflikte von Wasserstoffatomen die weitgehende Planarisierung des Ligandsystems, wie es dessen beidseitige Komplexierung erfordert, nicht stattfinden kann und sich die angestrebten Polymere daher nicht bilden können.

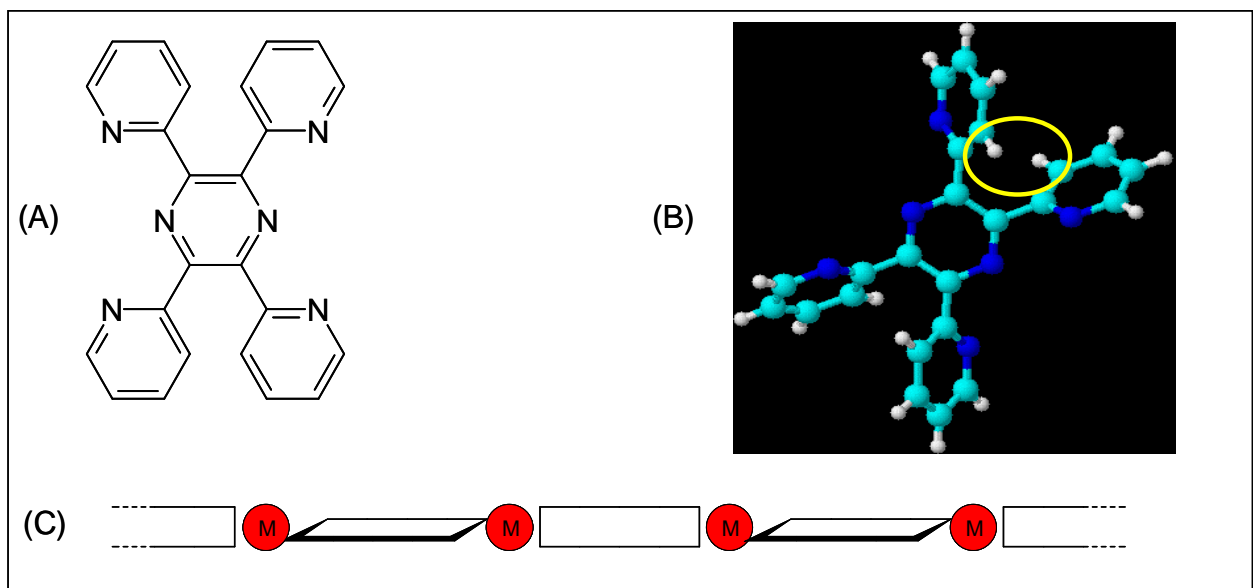


Abbildung 7: Tetrakis-(α -pyridyl)pyrazin als Ligand zum Aufbau polymerer Strukturen nach [37].

(A) Abbildung von Tetrakis-(α -pyridyl)pyrazin in der Ebene; (B) Räumliches Strukturmodell: Die gelbe Markierung zeigt den vermuteten sterischen Konflikt der Protonen bei Planarisierung; (C) Die schematische Darstellung zeigt, dass der Aufbau polymerer Strukturen aus dem Ligandmonomer A und oktaedrisch koordinierenden Metallzentren zum alternierenden Wechsel der Ebene der bischelatisierenden Einheit führen sollte.

Heute ist die Erklärung für das Scheitern dieser ersten Gehversuche in der Koordinationspolymer-Forschung etwas differenzierter zu betrachten. Der Aufbau polymerer Strukturen mit Hilfe des in Abbildung 7 gezeigten Liganden sollte dazu führen, dass die Ebenen der planaren, aromatischen Chelatliganden nach ihrer oktaedrischen Verknüpfung über Ruthenium(II) jeweils alternierend orthogonal zueinander stehen. Weiterhin würden bei perfekter oktaedrischer Koordination aller Rutheniumzentren und wegen der erfolgten Verwendung starrer Ligandensysteme lineare, stäbchenförmige Polymere generiert werden. Nach heutigem Wissensstand sind solche Polymere kaum löslich. Das durch diese früheren Arbeiten der Metallpolymerchemie festgestellte Fehlen des gewünschten Makromoleküls könnte also seine Ursache vielmehr darin gehabt haben, dass das Produkt als unlöslicher Feststoff sich den weiteren Betrachtungen entzogen hatte.

Trotz dieses anfänglichen Dämpfers wurden in der Folgezeit ähnliche, ebenfalls stickstoffenthaltende, multifunktionelle Ligandensysteme aufgebaut [38, 39]. Ihr Einsatz zum Aufbau polymerer Strukturen blieb jedoch – vermutlich aus ähnlichen Gründen – ebenfalls zunächst erfolglos. Erst mit Einsatz einer von Constable und Thompson entwickelten Synthesestrategie konnten unter Verwendung von 1,4-Bis-Terpyridinbenzol-Derivaten erstmals stäbchenförmige und dennoch zumindest geringfügig lösliche und damit prinzipiell charakterisierbare oligomere Rutheniumkomplexe [36,40] erhalten werden. Eine umfassende Charakterisierung hinsichtlich Konstitution, Molekulargewicht oder Größenverteilung war allerdings aufgrund ihrer nach wie vor recht schlechten Löslichkeit nicht möglich. Auch ist hier zu vermuten, dass das Ausfallen der wachsenden Spezies aus der Reaktionslösung die Bildung höhermolekularer Strukturen verhinderte. Die geringe Löslichkeit der konformativ starren, stäbchenartigen Zielstrukturen war somit wohl auch hier der Grund für den fehlenden Erfolg der Synthesestrategien.

Zur Erhöhung der Löslichkeit von Koordinationspolymeren sind in den letzten Jahren verschiedene Konzepte entwickelt worden. In einer großen Zahl von Arbeiten berichten Balzani et al. [41, 42, 43] von der Verwendung von Ligandmonomeren, die zu vielkernigen dendritischen Metallkomplexen führen. Diese können weit über 40 Metallzentren aufweisen und zeigen wegen ihrer verzweigten Struktur trotz der Starrheit des Gesamtsystems eine gute Löslichkeit. Auf der Basis von bisbidentaten Ligandmonomeren konnten aber auch konformativ starre, kettenförmige Ruthenium(II)-Koordinationspolymere erzeugt werden. Der Aufbau solcher hochmolekularen, wohldefinierten Strukturen gelang Knapp, Kelch und Rehahn [44, 45] unter Verwendung von Tetrapyridophenazin-Chelatliganden. Auch bei den hier entste-

henden Ketten resultiert die Löslichkeit primär aus „Knicken“ der Kettenfortpflanzungsrichtung an den oktaedrisch koordinierten Metallzentren, woraus statistisch geknäuelte Ketten resultieren. Derartige Polymere zeigen in Lösung darüber hinaus typisches Polyelektrolytverhalten. Ihre Konstitution konnte mittels NMR-Spektroskopie gut aufgeklärt werden und ist in Abbildung 8 dargestellt.

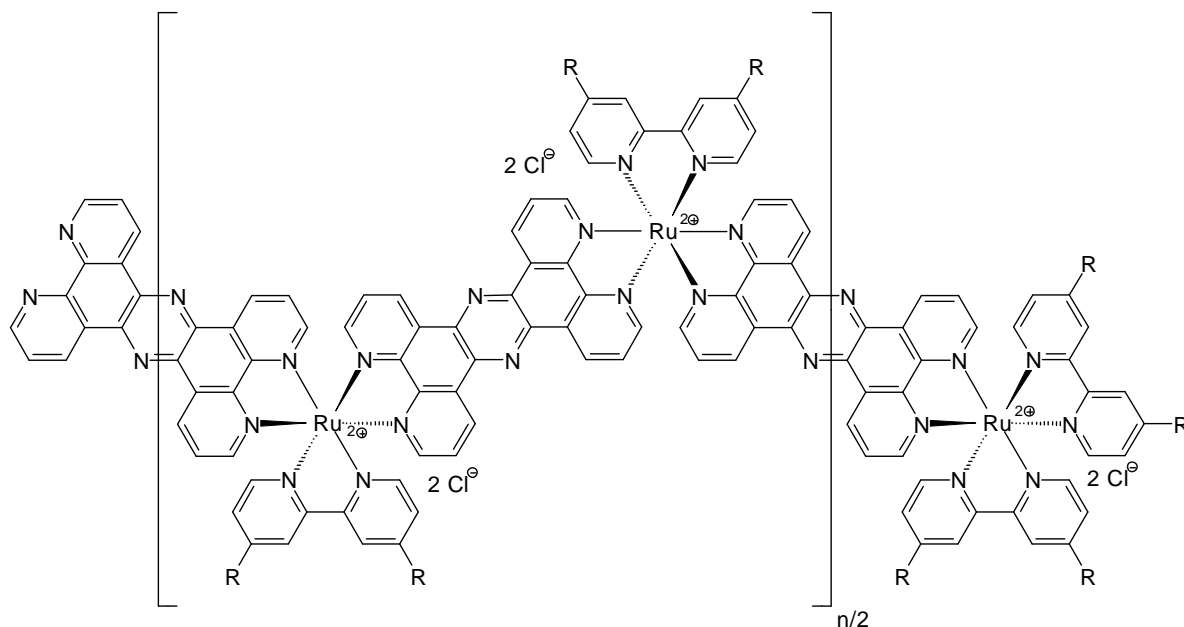


Abbildung 8: Statistisch geknäuelte Ruthenium-Koordinationspolymere nach Knapp, Kelch, Rehahn

Ein anderes Konzept zur Erhöhung der Löslichkeit von Koordinationspolymeren ist von Schubert genutzt worden [46]. In den von ihm beschriebenen Makromolekülen stellen Bis-Terpyridinkomplexe die zentralen Elemente der Hauptketten dar. In diesen sind die beiden Terpyridineinheiten allerdings über flexible, organische Spacereinheiten verbunden. Die konformative Beweglichkeit dieser Spacer in den Ligandmonomeren gibt den resultierenden Polymeren eine exzellente Löslichkeit. So lassen sich sogar kinetisch sehr labile polymere Eisen(II)-Terpyridinkomplexe erzeugen, die durch Di(ethylenglycol)-Einheiten miteinander verbunden sind [47]. Aufgrund der hohen Polarität dieser flexiblen Spacer und der zusätzlichen Ladungen der Metallkomplexe entstehen sogar z.T. wasserlösliche Koordinationspolymere. Dabei führen die zwischen den geladenen Eisenkomplexen wirkenden intra- und intermolekularen Coulomb-Abstoßungskräfte zu einer starken Aufweitung der Kettenknäuel bei abnehmender Ionenstärke des Mediums. Dies konnte beispielsweise durch Viskositätsmessungen eindrucksvoll belegt werden.

Die organischen Spacereinheiten zwischen den einzelnen Komplexen einer Polymerkette sind, wie diese Beispiele belegen, prinzipiell breit variierbar. Stehen nicht die Lösungs- und

Polyelektrolyteigenschaften im Fokus des Interesses, sondern elektronische Faktoren wie die Abstandsabhängigkeit intramolekularer elektronischer Wechselwirkungen der Metallzentren einer Polymerkette, bietet sich wiederum vor allem die Verwendung von starren, aromatischen Phenylenspacern an. Je nach Substitutionsmuster an den die Komplexe verbindenden Phenyleneinheiten - z. B. ortho-, meta- oder para-Verknüpfung - können konformativ mehr oder weniger starre, knäuel- oder stäbchenförmige polymere Strukturen [48] erhalten werden. Auf der Basis dieser Überlegungen wurden von Kelch kürzlich stäbchenförmige, dennoch aber lösliche Koordinationspolymere unter Einsatz von *para*-Terphenylenspacern [49] entwickelt. Im Unterschied zu den bisher vorgestellten Systemen handelt es sich hier um Polymerverbindungen, die ihre Löslichkeit nicht aus Dendrit- bzw. Knäuelform oder konformativer Beweglichkeit erhalten, sondern durch die Anbindung flexibler Seitenketten. Diese wirken wie chemisch mit dem Polymer verbundene Lösungsmittel. Unter Beibehaltung der starren Hauptkettenstruktur konnten so in polaren organischen Lösemitteln sehr gut lösliche Produkte erhalten werden. Die realisierte Polymerstruktur ist in Abbildung 9 dargestellt.

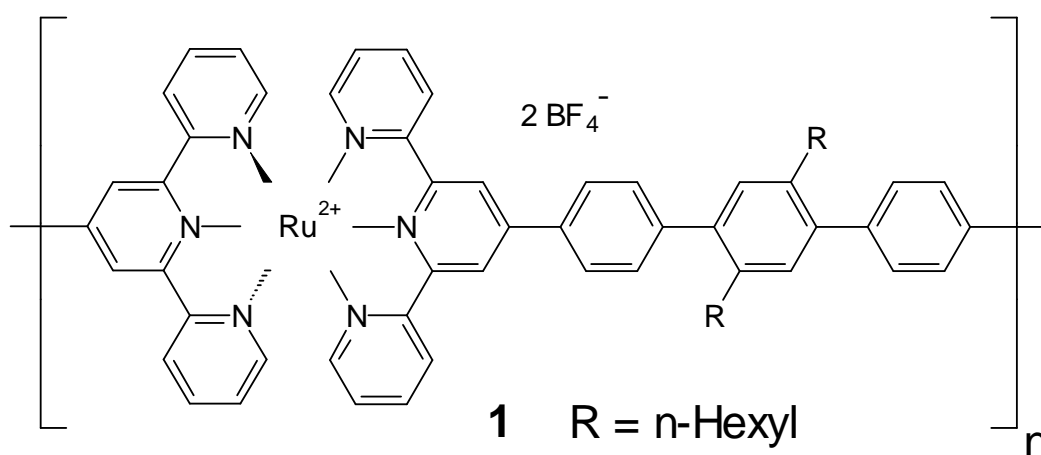


Abbildung 9: Stäbchenförmiges und dennoch lösliches Ruthenium(II)-Bisterpyridin-Koordinationspolymer **1**

Wie die Abbildung 9 zeigt, genügen schon zwei *n*-Hexylseitenketten an jeder zentralen Phenyleneinheit der zwischen den durch Ruthenium komplexierten 2,2':6',2''-Terpyridineinheiten befindlichen Spacer, um hohe Löslichkeit z.B. in DMF oder DMSO zu erreichen. Zahlenmittlere Molekulargewichte in der Größenordnung von 50000 g/mol konnten erreicht und nachgewiesen werden. Wegen der Kombination aus Löslichkeit und stäbchenförmiger Gestalt stellen derartige Systeme sich gut selbstorganisierende Bausteine für Multischichten dar [50] oder sind wichtige Modellsysteme zur Beschreibung des Polyelektrolytverhaltens in Lösung [51]. Zusätzlich sollten sie interessante elektrooptische und magnetische Eigenschaften besitzen [52, 53, 54]. Einige

dieser Eigenschaften, die eng mit der intramolekularen Wechselwirkung der Metallzentren gekoppelt sind, sollten sich leicht und definiert über die Länge der Spacergruppen variieren lassen. Dies eröffnet eine gute Chance, ein grundlegendes Verständnis der Abhängigkeit physikalischer Größen vom Abstand der Übergangsmetallzentren innerhalb der Polymerketten zu entwickeln. Vor einer solchen Untersuchung müssen geeignete Modellpolymere aber in ausreichenden Mengen hergestellt werden. Auch die Entwicklung leistungsfähiger synthetischer Methoden zur einfachen Variation der Abstände der Metallzentren steht bei solchen Forschungsprogrammen zunächst im Vordergrund.

Das in Abbildung 9 gezeigte, von Kelch entwickelte stäbchenförmige Polymer **1** war allerdings auf den durch den *para*-Terphenylenspacer festgelegten Metallabstand limitiert. Bislang nicht variierte Strukturparameter waren darüber hinaus die unpolaren, aliphatischen *n*-Hexylseitenketten, sowie die Einbindung von zweifach positiv geladenen oktaedrisch koordinierten Metallzentren. Das gesamte Eigenschaftsprofil dieser Koordinationspolymere wird aber sehr wesentlich durch die drei Parameter Spacerlänge, Polarität der flexiblen Seitenketten und Ladung der einzelnen Metallzentren bestimmt. Eine wichtige Frage war daher, in welchen Grenzen die Konstitution dieser Koordinationspolymere unter systematischer Veränderung der drei genannten Parameter zu variieren ist und wie sich die Eigenschaften der resultierenden Polymere als Folge dieser Modifizierungen der Konstitution verändern. So könnte die Variation des Metallabstandes zu Veränderungen der elektronischen Eigenschaften führen oder die strukturelle Änderung der Seitenketten und der Ladung der Metallzentren zu verändertem Löslichkeitsverhalten der neu entstandenen Koordinationspolymeren.

II Aufgabenstellung

Zentrale Aufgabenstellung im Rahmen der vorliegenden Arbeit war es, ausgehend von Polymer **1** eine systematische Modifikation der Konstitution stäbchenförmiger Ruthenium-basierter Koordinationspolymerer vorzunehmen. Es galt festzustellen, in welcher Weise und in welchem Umfang sich die verschiedenen Eigenschaften dieser Polymerklasse mit ihrem chemischen Aufbau ändern. Konkret galt es, drei wesentliche Strukturmerkmale zu variieren:

Die erste Modifizierung bestand darin, den Ketten sukzessive ihren Elektrolytcharakter zu nehmen. Eine systematische Verringerung der Ladungsdichte der Ruthenium-basierten Koordinationspolymere könnte z.B. durch innere Salzbildung unter Einsatz anionischer Liganden wie Car-

banionen erfolgen. Um zu prüfen, welche Konsequenzen sich für die Polymereigenschaften aus einer solchen Änderung ergeben, sollten einzelne Pyridinringe der Terpyridinliganden durch Phenylgruppen ersetzt werden. Bei Ersatz von einem oder zwei Pyridinringen gegen Phenylliganden in jedem oktaedrischen Rutheniumkomplex sollte dieser nur noch einwertig positiv, bzw. vollkommen ladungsneutral vorliegen und zu neuartigen, bislang noch unbekanntem Komplexverbindungen führen.

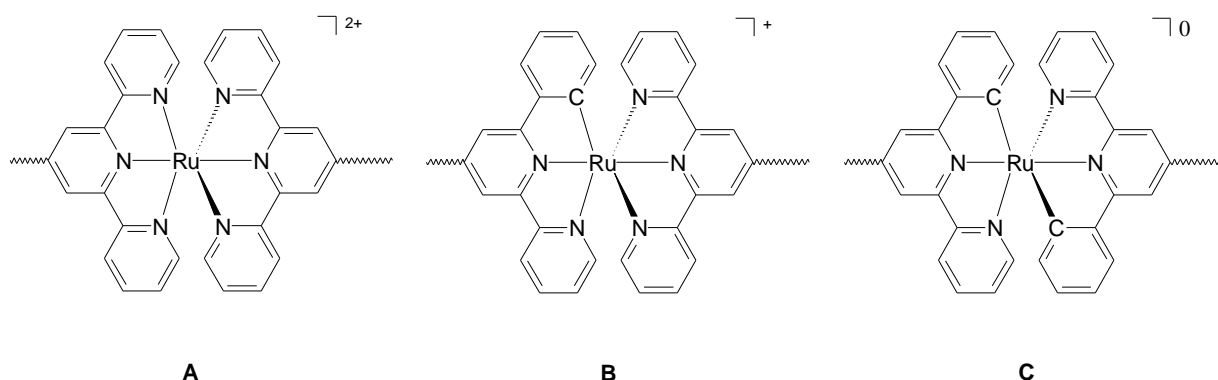
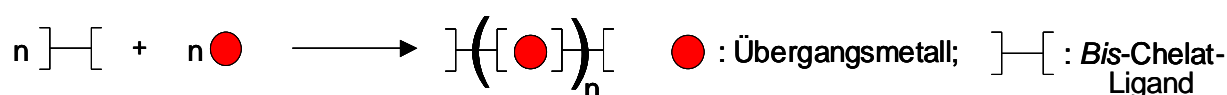


Abbildung 10: Sukzessiver Austausch von Pyridin- gegen Phenylgruppen: **A** zweifach positiv geladener RuN_6 -Komplex; **B** einfach positiv geladener RuN_5C_1 -Komplex; **C** ladungsneutraler RuN_4C_2 -Komplex

Eine ähnliche elektrische Ladungskompensation des Zentralions findet man bei den 1995 von Wang und Archer erzeugten Cer-Koordinationspolymeren [55], wo es nach Austausch des Zentralions gegen La^{3+} Ionen sogar zur „Überkompensation“ unter Erzeugung negativ geladener Lanthanid-Polyelektrolyte [56] gekommen war. Ein weiteres Beispiel sind elektrisch ladungsneutrale Poly(1,1'-ferrocenylene) oder Poly(1,1'-ferrocenylsilane) [57]. Da die Konzepte zum Aufbau dieser elektrisch ladungsneutralen Polymere für den Aufbau polymerer Ruthenium-Komplexverbindungen mit den Strukturelementen **B** und **C** ungeeignet sind, waren zuerst neue Synthesestrategien zu entwickeln, die eine Bildung dieser Koordinationsverbindungen überhaupt gewährleisten. Die Bildung derartiger Strukturen sollte sich dann gut mit Hilfe der 1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie verifizieren lassen. Die Einführung einer σ -ähnlichen Metall-Kohlenstoff-Bindung im Ligandenfeld sollte aber vor allem mit deutlich veränderten elektronischen und optischen Eigenschaften einhergehen und durch UV/Vis- oder cyclovoltametrische Messungen untersucht werden können. Schließlich sollten die so hergestellten, geladenen oder ungeladenen Metallkoordinationspolymere in weniger polaren organischen Lösemitteln wie Aceton, THF oder vielleicht sogar Toluol löslich und darin mit Hilfe gängiger polymeranalytischer Methoden charakterisierbar sein.

Eine Verbesserung der Löslichkeit von Ruthenium(II)-Koordinationsverbindungen in polaren Lösungsmitteln sollte hingegen am deutlichsten unter Ersatz der bislang verwendeten unpolaren *n*-Hexyl-Seitenketten durch hydrophile Seitenketten zu erreichen sein. In Kombination mit den in den Polymerketten **A** vorliegenden, zweifach positiv geladenen Übergangsmetallkomplexen könnte auf diese Weise sogar eine Löslichkeit in wässrigem Medium möglich sein. Diese könnte insbesondere dann auftreten, wenn polare Seitenketten mit verkürzten Phenylen-Spacern in der Hauptkette einhergehen, da hierbei der Polyelektrolytcharakter der Polymerketten noch stärker zur Geltung käme. Aus diesem Grunde bestand in der Verkürzung der *para*-Terphenylenspacer der Ligandmonomere zu *para*-Phenylenspacern die dritte Herausforderung der vorliegenden Arbeit. Auch die Analyse der aus den kürzeren Spacern resultierenden elektronischen Effekte ist bedeutend: Durch klare Veränderung der optischen Eigenschaften oder des Redoxcharakters könnten intramolekulare Wechselwirkungen in den Koordinationspolymeren eindeutig bestätigt werden.

Nach erfolgter Synthese all dieser neuartigen Koordinationspolymere bietet sich ein umfassender Vergleich der stäbchenförmigen Polykomplexverbindungen hinsichtlich ihrer Eigenschaften an. Um hierfür ausreichende Mengen an Koordinationspolymeren verfügbar machen zu können, waren die bislang zum Polymeraufbau verwendeten Synthesen zu optimieren und gegebenenfalls zu modifizieren. Generell erfolgte die Bildung dieser Polymere bisher mittels direkter Verknüpfung der Übergangsmetallionen mit dem organischen *Bis*-Chelatbildner:



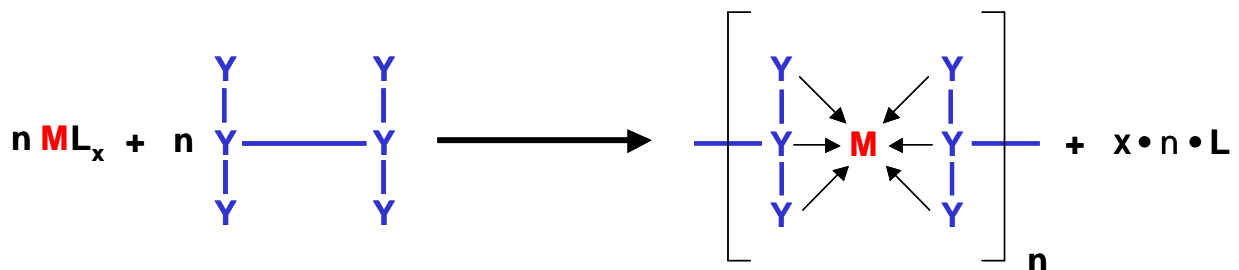
Schema 1

Die Eignung eines solchen Vorgehens auch für die hier angestrebten Makromoleküle war zu testen. Daneben war auch die Kinetik dieser koordinierenden Polymerisationen ein wichtiger Parameter, da gerade im Hinblick hierauf derzeit noch viele differierende Befunde vorliegen. Neben der NMR-Spektroskopie boten sich für solche Studien vor allem die Größenausschlusschromatographie (GPC) sowie die UV/Vis-Spektroskopie an. Diese sehr leistungsfähigen und aussagekräftigen Techniken wurden bislang nicht zur systematischen Untersuchung der Bildungsreaktionen von Koordinationspolymeren eingesetzt. Deshalb sollte deren Potential für das Studium von Polymerbildungsreaktionen via sogenannter „Polykomplexierung“ validiert werden.

III Die Komplexbildung

III.1 Allgemeine Betrachtung der Bildung von Koordinationspolymeren

Bei der Betrachtung der Bildungskinetik von Koordinationspolymeren via „Polykomplexierung“ ist zunächst zu beachten, dass die Reaktion - wie in Schema 2 dargestellt - bei Vorliegen thermodynamisch stabiler Komplexe im Polymer und thermodynamisch wenig stabiler und kinetisch labiler Edukt-Komplexe ML_x als vollständig angesehen werden kann.



Schema 2

Im Verlauf der Komplexbildungsreaktion besetzt z.B. ein bis-tridentater Chelatligand jeweils drei Koordinationsstellen am oktaedrisch zu koordinierenden Metallzentrum. Bei insgesamt sechs Koordinationsstellen im Oktaeder koordinieren somit im Koordinationspolymeren zwei dreizählige Ligandstrukturen ein Übergangsmetallion. Hieraus ergibt sich die Bifunktionalität der Metallzentren bei Verwendung bis-dreizähliger Ligandmonomere und somit die Notwendigkeit, für den Aufbau der angestrebten Kettenmoleküle Ligand und Metall genau im Verhältnis von 1:1 einzusetzen. Eine theoretische Beschreibung des Reaktionsverlaufs einer solchen Polykomplexierungsreaktion fehlt bislang noch. Durch Übertragung bekannter Gesetzmäßigkeiten, die z.B. für Polykondensationsreaktionen entwickelt wurden, sollten sich aber schon recht weitgehende Rückschlüsse auf Charakteristika dieser Polymerisationsart ziehen lassen.

III.1.1 Beschreibung der Polykomplexierung als Polykondensationsreaktion

Aufgrund der beim Kettenwachstum eines Koordinationspolymeren aus ML_x abgespaltenen Liganden L kann man den Bildungsprozess der Koordinationspolymeren als „koordinierende Polykondensationsreaktion“ auffassen. Im Falle von Polykondensationen gilt für den zahlenmittleren Polykondensationsgrad P_n das Folgende: Liegen die miteinander zur Reaktion zu bringenden Moleküle (Monomere, Oligomere und später auch Polymere) zu Beginn der Polykondensation in einer Zahl N_0 und zur Zeit t in einer Zahl von N_t vor, dann ist das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades zum Zeitpunkt t gegeben durch:

$$P_{n(t)} = \frac{N_0}{N_t} \quad (Gl.1)$$

Nach der allgemeinen, auf Carothers zurückgehenden Behandlung von Schrittwachstumsreaktionen [58, 59] kann man die Abhängigkeit des Polykondensationsgrades P_n vom erreichten Umsatz p einer bestimmten funktionellen Gruppe und vom jeweils eingesetzten stöchiometrischen Verhältnis q in Form einer allgemeinen Gleichung darstellen. Ausgehend von Gleichung 1 wurde ein Ausdruck abgeleitet, der als Carothers-Gesetz bekannt geworden ist:

$$P_n = \frac{1+q}{1+q-2pq} \quad (Gl. 2)$$

Je nach erreichtem Umsatz p der funktionellen Gruppe oder eingesetztem stöchiometrischen Verhältnis q lassen sich mit Hilfe der Gleichung 2 verschiedene Grenzfälle diskutieren: Zuerst soll der Fall betrachtet werden, wie sich unter der Bedingung vollständigen Umsatzes ($p \rightarrow 1$) eine Variation der stöchiometrischen Verhältnisse auf den Polykondensationsgrad auswirkt. Mit $p = 1$ geht Gleichung 2 über in:

$$P_n = \frac{1+q}{1-q} \quad (Gl.3)$$

Gemäß Gleichung 3 sollte man z.B. bei der Verwendung eines 10%igen Überschusses der Übergangsmetallkomponente einen maximalen mittleren Polykondensationsgrad von nur noch 19 erreichen können.

$$q = \frac{90}{100} = 0,9 \rightarrow P_n = 19;$$

Für den Einsatz eines doppelten Überschusses eines der beiden Monomere, z.B. des organischen Ligandmonomeren, sollten sich die erzeugten Oligomere im Zahlenmittel hingegen aus zwei Einheiten des Ligandmonomers zusammensetzen, die jeweils mittels eines Übergangsmetall-Komplexes miteinander verbunden sind. Formal wäre der Polykondensationsgrad damit 3:

$$q = \frac{50}{100} = 0,5 \rightarrow P_n = 3$$

Für den Fall der exakten 1:1-Stöchiometrie der beiden miteinander in Reaktion tretenden Monomertypen ($q \rightarrow 1$) ergibt sich hingegen aus Gl. 2 nur noch die Abhängigkeit des Polykondensationsgrades vom Umsatz einer bestimmten funktionellen Gruppe:

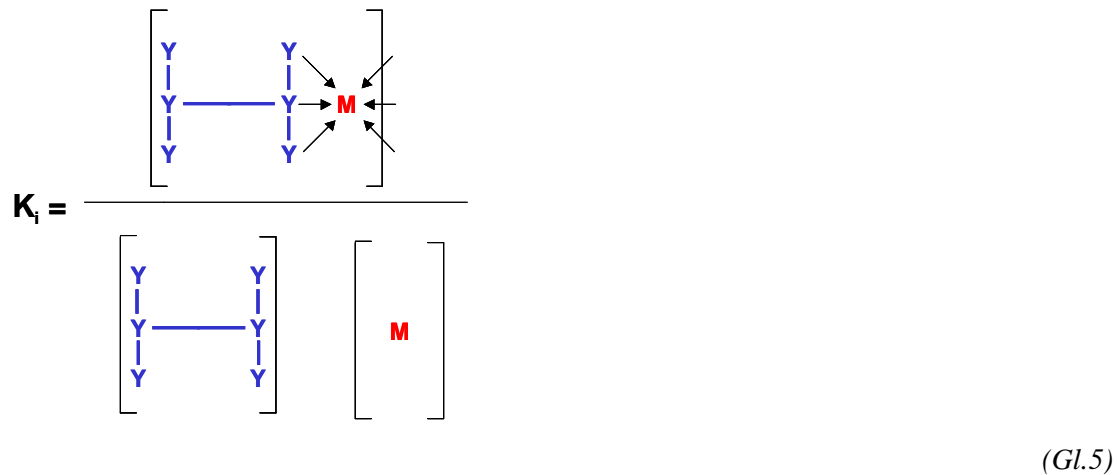
$$P_n = \frac{1}{1-p}$$

(Gl.4)

Nahezu ebenso drastisch wie mit der bereits diskutierten sukzessiven Annäherung an die geforderte 1:1-Stöchiometrie steigt der zahlenmittlere Polykondensationsgrad mit einer Annäherung hin zu vollständigem Umsatz. Für einen Umsatz von 90 % erhält man rechnerisch noch einen zahlenmittleren Polykondensationsgrad von nur 10, während man bei einem Umsatz von 99,5% einen solchen von bereits 200 erhält. Unter der Voraussetzung, dass man das niedermolekulare Abspaltungsprodukt vollständig aus der Reaktionsmischung entfernen kann – was gleichbedeutend mit dem 100%-igen Umsatz auch im Falle von Gleichgewichtsreaktionen ist –, besteht theoretisch die Möglichkeit, dass P_n unendlich groß wird. Sind der nach Schema 1 abgespaltene Ligand L und das Lösemittel identisch, z.B. Acetonitril, und handelt es sich auch bei dem Produktkomplex im Koordinationspolymer um einen unter seinen Bildungsbedingungen kinetisch labilen Komplex, ist davon auszugehen, dass ein vollständiger Umsatz für diese Polykomplexierungsreaktion nicht erreicht werden kann. Die maximal mögliche Kettenlänge hängt hier somit auch von der Gleichgewichtskonstanten ab. Neben der gleichgewichtsbedingten Limitierung der erzielbaren Kettenlängen ist zusätzlich auch die Ringbildung für die deutliche Beschränkung des Polykondensationsgrades verantwortlich. Bei stäbchenförmigen Systemen ist diese Gefahr allerdings von eher untergeordneter Bedeutung, da die Wahrscheinlichkeit einer intramolekularen Reaktion der Endgruppen sehr gering ist.

Nach dem oben Gesagten ist zur Beschreibung von Polykondensationen das thermodynamische Gleichgewicht, in dem die Kettenkomplexe während ihrer Bildung mit anderen Komplexen stehen können, eine wichtige Größe. Aus dem Massenwirkungsgesetz erhält man die Komplexbildungskonstante für den Kettenkomplex als Maß für die Vollständigkeit dieser Reaktion im Gleichgewicht. Im Verlauf dieser Bildungsreaktion werden die zuvor an das Ü-

bergangsmetall gebundenen Liganden als freie (Solvens-)Moleküle abgespalten. Da diese mit dem eingesetzten Lösemittel identisch sein können (z.B. H₂O, DMAc, CH₃CN), soll ihre Konzentration während der Reaktion für die folgenden Betrachtungen als konstant angesehen werden. Damit lässt sich die individuelle Komplexbildungskonstante K_i ermitteln. Die Gleichgewichtsbeziehung zwischen Komplexbildung und Dekomplexierung kann somit vereinfacht als Massenwirkungsgesetz dargestellt werden:



Für im Gleichgewicht umgesetzte Monomere definiert sich weiterhin der Umsatz zu:

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} \quad (Gl. 6)$$

Bei Einhaltung einer 1:1 Stöchiometrie ($q \rightarrow 1$) folgt:

$$K_i \propto \frac{p \cdot N_0}{\{N_0(1-p)\}^2} \quad (Gl.7)$$

Dies gilt für den Aufbau der angestrebten Kettenmoleküle, wenn Ligand- und Metallmonomer genau im Verhältnis von 1:1 eingesetzt wurden. Mit der Carothers-Gleichung ergibt sich schließlich eine quadratische Abhängigkeit des zahlenmittleren Polykondensationsgrads von den individuellen Komplexbildungskonstanten:

$$P_n^2 = \frac{1}{(1-p)^2} = \frac{K_i \cdot N_0}{p} \quad (Gl.8)$$

Dieser Ausdruck liefert für den Grenzfall des vollständigen Umsatzes (d.h. für $p \rightarrow 1$):

$$P_n = \sqrt{K_i \cdot [M_0]} \quad (Gl.9)$$

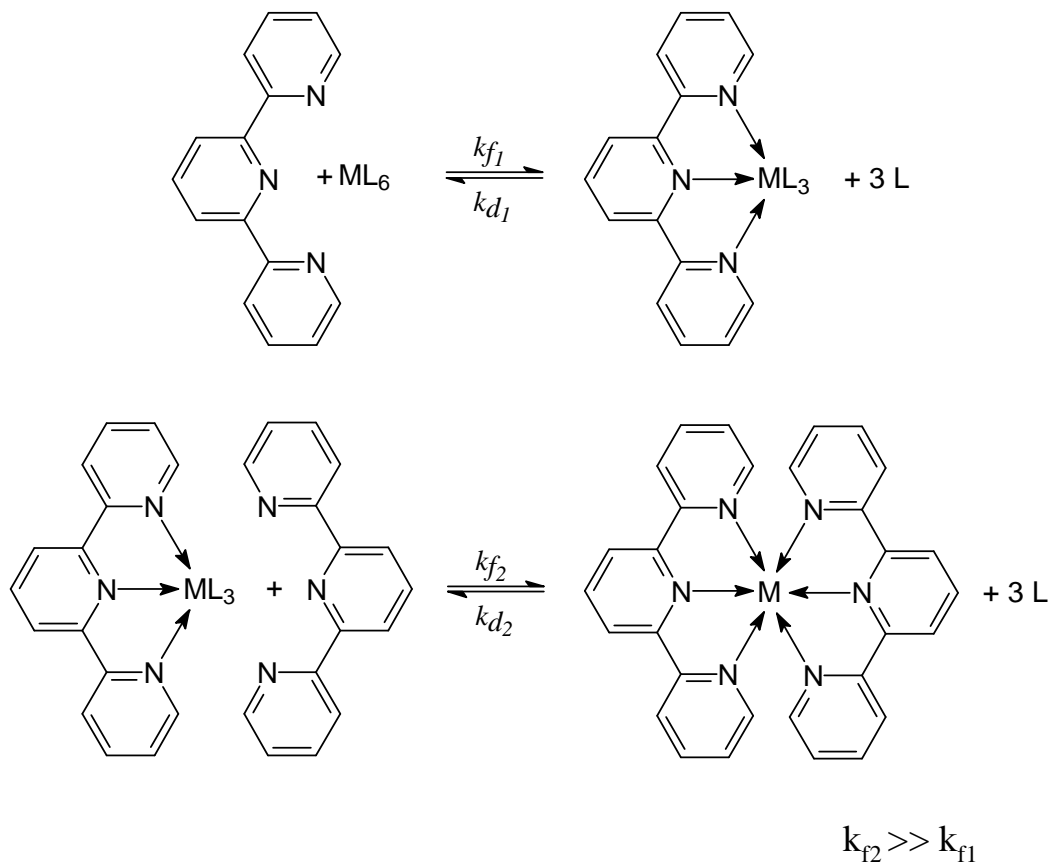
Mit Hilfe dieser Gleichung 9 sollte bei Kenntnis von K_i eine Abschätzung des unter den jeweiligen Bedingungen maximal möglichen Polykondensationsgrades möglich sein. Setzt man beispielsweise bei der Polykondensation eine Monomerlösung von $[M_0] = 1 \text{ mol/L}$ unter der Voraussetzung ein, dass die Komplexbildungskonstante einen Wert von über 10^4 L/mol hat, dann ergibt sich für das resultierende Koordinationspolymer ein zahlenmittlerer Polykondensationsgrad von $P_n > 100$. Da zur Verifizierung dieser Abschätzung im Falle polynuklearer Komplexe aber noch zu wenig Literaturdaten zur Verfügung stehen, bietet sich zur einfachen qualitativen Abschätzung der Bildungskonstanten K_i ein Vergleich mit den Komplexbildungskonstanten einkerniger Komplexverbindungen an [60], [61], [62]. Dieses Vorgehen ist gerechtfertigt, wenn die Bildung der einzelnen Komplexe einer Polymerkette als voneinander unabhängig betrachtet werden kann. Dies war aufgrund des großen Abstandes und der geringen elektronischen Wechselwirkung der Rutheniumkomplexe für Koordinationspolymer **1** [49] zu erwarten. Damit ist von nahezu identischen Komplexbildungskonstanten in diesen Koordinationspolymeren und in ihren einkernigen Referenzverbindungen auszugehen.

III.1.2 Statistik der Polykomplexbildung

Nach der Beschreibung der Grundlagen von Polykondensationsreaktionen soll nachfolgend versucht werden, den vielschichtigen Mechanismus einer Polykomplexierungsreaktion weiter zu vereinfachen. Zunächst wurde dazu die Bildung einer einkernigen *bis*-Chelatkomplexverbindung betrachtet. Vorab ist anzumerken, dass Chelatkomplexe grundsätzlich thermodynamisch stabiler sind als entsprechende Komplexverbindungen mit chemisch ähnlichen, aber nur einzähnigen Liganden. Diese Stabilität lässt sich mit der höheren Entropiezunahme erklären, die mit der Reaktion eines Chelatliganden mit den Metallionen verbunden ist [63]. Sie sind weiterhin kinetisch inerte, d.h. sie werden im Zuge einer Substitutionsreaktion deutlich langsamer ausgetauscht als vergleichbare monodentate Liganden. Letzteres ist vor allem auf die geringere Ringöffnungsgeschwindigkeit des Chelatkomplexes zurückzuführen [64].

Wilkins [65] grenzte die Vielzahl der möglichen Reaktionen, die zum vollständigen Aufbau von *bis*-Terpyridinmetallkomplexen notwendig sind, auf zwei Gesamtreaktionsschritte ein. Diese ergeben sich durch die Reaktion der beiden Terpyridinliganden mit dem solvatisierten Übergangsmetallion. Bei der Untersuchung der Kinetik im wässrigen Reaktionsmedium fand er nämlich, dass - unter Vernachlässigung von Dekomplexierungsreaktionen - die Geschwin-

digkeitskonstante k_{f2} der Anbindung eines zweiten Terpyridins an einen bestehenden Monoterpyridinmetallkomplex deutlich größer ist als die Geschwindigkeitskonstante k_{f1} der Verknüpfung des Metallions mit dem ersten Terpyridinliganden (z.B. für Nickel oder Cobalt):



Schema 3

Basierend auf diesem Ergebnis soll im Folgenden die Entstehung von polymeren Produkten diskutiert werden. Dabei gelten folgende Voraussetzungen:

- 1) Die Bildung der einzelnen Bis-Chelatkomplex-Substrukturen im Polymeren soll als Sequenz voneinander unabhängiger Einzelereignisse betrachtet werden.
- 2) Die entstehenden Bis-Terpyridinkomplexe sollen kinetisch inert und thermodynamisch stabil sein, so dass deren Dekomplexierungsreaktion vernachlässigt werden kann.
- 3) Die eingesetzten Monomere (Metallionen und Bis-Terpyridinliganden) sollten in einer exakten 1:1- Stöchiometrie ($q = 1$) eingesetzt werden.

4) Mit den von Wilkins [66] experimentell ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Erst- und Zweitkomplexbildung des Terpyridins gelte: $k_{f2} > k_{f1}$. Unter der Annahme ähnlicher Eduktkonzentrationen sollte damit die Anlagerung einer zweiten Terpyridingruppe an „monoterpyridinsubstituierte“ Übergangsmetallkomplexe gegenüber der Reaktion des Terpyridinliganden mit solvatisiertem Übergangsmetallion schneller ablaufen.

Unter diesen Voraussetzungen kann die Bindungsknüpfung, die über das Metallion erfolgt und die aus mindestens zwei Teilschritten besteht, wie ein Schritt betrachtet werden. Das ist ebenso für übliche Polykondensationsprodukte der Fall. Mit dem Zusammenschluss eines Metallions und zweier Terpyridinliganden kann die Polymerisation somit als A-A-B-B Polykondensationsreaktion aufgefasst werden. Während bei herkömmlichen A-A-B-B Polykondensationen in einem Reaktionsschritt zwei funktionelle Gruppen unterschiedlicher Monomere verknüpft werden, reagieren in einem Schritt zwei „reaktive Seiten“ eines Metallmonomers mit zwei Liganden, die aus zwei verschiedenen Ligandmonomermolekülen stammen.

Nach Flory [67] setzt sich die Gesamtwahrscheinlichkeit P_i für das Auftreten *eines* Polymermoleküls mit einer Anzahl von i Monomereinheiten entlang der Kette zusammen aus der Wahrscheinlichkeit p^{i-1} für die Bildung einer Einzelbindung dieses Monomers mit einem weiteren Monomeren und der Wahrscheinlichkeit $(1-p)$, dass keine weitere Bindung entsteht. Man erhält:

$$P_i = (1-p) \cdot p^{i-1} \quad (Gl. 10)$$

Nach Multiplikation mit der Gesamtzahl der Moleküle N erhält man die Zahl der Polymermoleküle N_i , mit i Monomeren entlang der Kette:

$$N_i = N (1-p) \cdot p^{i-1} \quad (Gl. 11)$$

Die Gesamtzahl der Moleküle N erhält man nach Umstellung von (Gl. 6). Einsetzen von $N = N_0 (1-p)$ in (Gl. 11) ergibt dann:

$$N_i = N_0 (1-p)^2 p^{i-1} \quad (Gl. 12)$$

Für den Massenanteil $w_i = m_i / m_0$ dieser Polymerketten gilt weiter:

$$w_i = i N_i M_0 / N_0 M_0 = i N_i / N_0 \rightarrow N_i = N_0 w_i / i \quad (M_0: \text{Molekulargewicht des Monomers}).$$

Damit erhält man:

$$w_i = i (1-p)^2 p^{i-1}$$

$$(Gl. 13)$$

Diese Gleichung kann mittels Auftragung des Massenanteils w_i gegen die Zahl der Monomeren i , die in Polymerketten enthalten sind, für unterschiedliche Werte von p veranschaulicht werden:

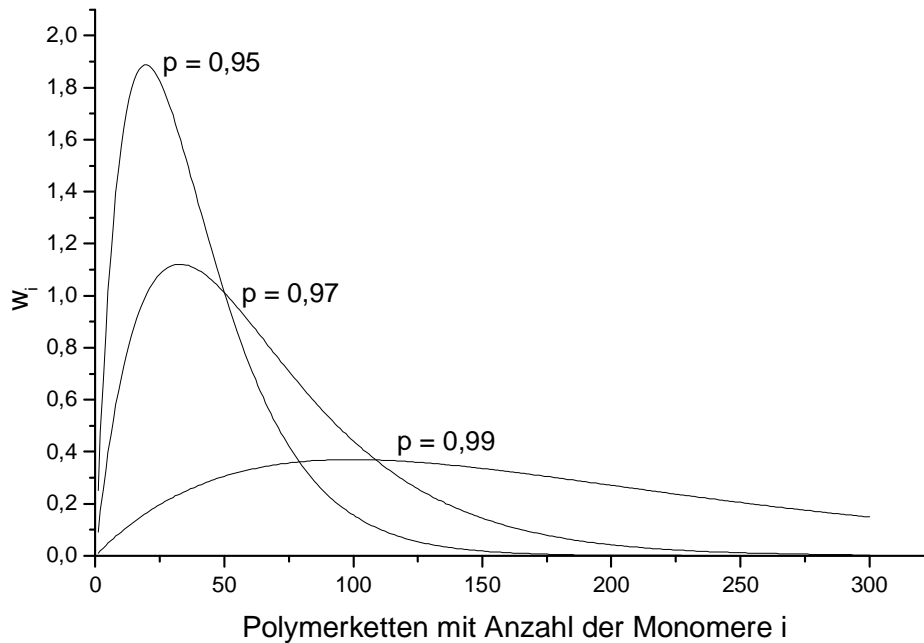


Abbildung 11: Gewichtsanteil der Polymerketten mit i Monomeren als Funktion von i für unterschiedliche Werte p

Unabhängig vom Umsatz treten sehr kurze wie auch sehr lange Polymerketten demnach nur zu geringem Anteil in der Reaktionsmischung auf. Für Polymerketten mit einer mittleren Anzahl von Monomereinheiten durchläuft w_i ein Maximum. Dieses Verhalten lässt sich auf das Produkt $i N_i$ in der Definition des Gewichtsanteils zurückzuführen: Für kleine Werte i ist N_i groß und umgekehrt. Natürlich verschiebt sich dieses Maximum mit steigenden Umsätzen in Richtung größerer Kettenlängen. Gleichzeitig verbreitert sich die Kurve, d.h. es treten mehr Polymerketten unterschiedlicher Länge auf. Damit stellt sich die Frage, wie stark eine solche Änderung in der Verteilung der Ketten durch eine Zunahme des Umsatzes bestimmt wird. Dazu soll der gewichtsmittlere Polymerisationsgrad P_w bestimmt werden. Dieser ist definiert als:

$$P_w = \frac{\sum_{i=1}^{N_0} i \cdot w_i}{\sum_{i=1}^{N_0} w_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i^2 p^{i-1} (1-p)^2}{\sum_{i=1}^{\infty} i p^{i-1} (1-p)^2} = \frac{1+p}{1-p}$$

(Gl. 14)

In (Gl. 14) wird der obere Grenzwert der Summation bei den sehr großen Werten von i aus mathematischen Gründen als ∞ gesetzt. Damit dürfen die beiden Summationen weiter vereinfacht werden. Nach mathematischen Umformungen erhält man $P_w = (p+1) / (p-1)$.

Eine ähnliche Betrachtung kann auch mit den zahlenmittleren Polymerisationsgrad durchgeführt werden. Es ergibt sich die schon in (Gl. 4) genannte Beziehung:

$$P_n = \frac{1}{1-p}$$

(Gl. 4)

Nach Bildung des Quotienten aus dem gewichtsmittleren Polymerisationsgrad (Gl. 14) und dem zahlenmittleren Polymerisationsgrad (Gl. 4) erhält man:

$$\frac{P_w}{P_n} = p + 1$$

(Gl. 15)

Das Verhältnis dieser mittleren Polymerisationsgrade ist identisch mit dem Verhältnis der so genannten gewichtsmittleren Molekülmasse M_w und der so genannten zahlenmittleren Molekülmasse M_n .

Es gilt:

$\frac{M_w}{M_n} = \frac{P_w}{P_n} = p+1$

(Gl. 16)

$$\text{mit } M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \text{ und } M_w = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i}$$

Den Quotienten D der beiden gemittelten molekularen Massen nennt man auch Polydispersität. Sie ist proportional zur „Breite“ einer ermittelten Molmassenverteilung. Es gilt:

$$D = \frac{M_w}{M_n}$$

(G. 17)

Nach (Gl. 16) ergibt sich ein linearer Umsatz-abhängiger Verlauf der Polydispersität, wobei mit einem Polydispersitätsanstieg von 0,1 pro 10% iger Umsatzerhöhung zu rechnen ist. Abweichungen davon könnten z.B. auf Nebenreaktionen zurückgehen. Allerdings stehen bislang noch keine Literaturdaten zur Verfügung, die die Existenz solcher Nebenreaktionen im Verlauf der Polykomplexbildungsreaktion belegen. Die experimentelle Bestimmung der Umsatz-abhängigen Polydispersitätsänderung und deren Vergleich mit den nach (Gl. 16) berechneten Werten könnte ein geeignetes Mittel zum Auffinden solcher Nebenreaktionen darstellen. Ohne signifikante Nebenreaktionen müssten auch hier Polydispersitätswerte erhalten werden, die in der Größenordnung liegen wie für klassische Polykondensationen, also $D \approx 2$ [68, 69].

III.2 Die konkreten Zielstrukturen

Im Rahmen der Arbeit bestand die erste Aufgabe darin, konkrete Zielstrukturen der zu synthetisierenden Koordinationspolymere auszuwählen, die den oben besprochenen Anforderungen genügen und welche die gewünschte konstitutionelle Varianz in die Systeme bringen. Ein Ziel war der Ersatz eines oder mehrerer Pyridinringe der Terpyridinliganden durch Phenylgruppen und die Einbindung der resultierenden, modifizierten *bis*-dreizähligen Ligandmonomere in strukturperfekte Hauptketten neuartiger Koordinationspolymerer. Dabei sollten zunächst weder die aliphatischen Seitenketten noch der Terphenylen-Spacer der Ligandeneinheiten gegenüber dem Koordinationspolymeren **1**, das als Bezugssystem für alle anstehenden Studien dienen sollte, verändert werden. Folglich ergaben sich als erste Zielstrukturen die Polymere **2** (Abbildung 12).

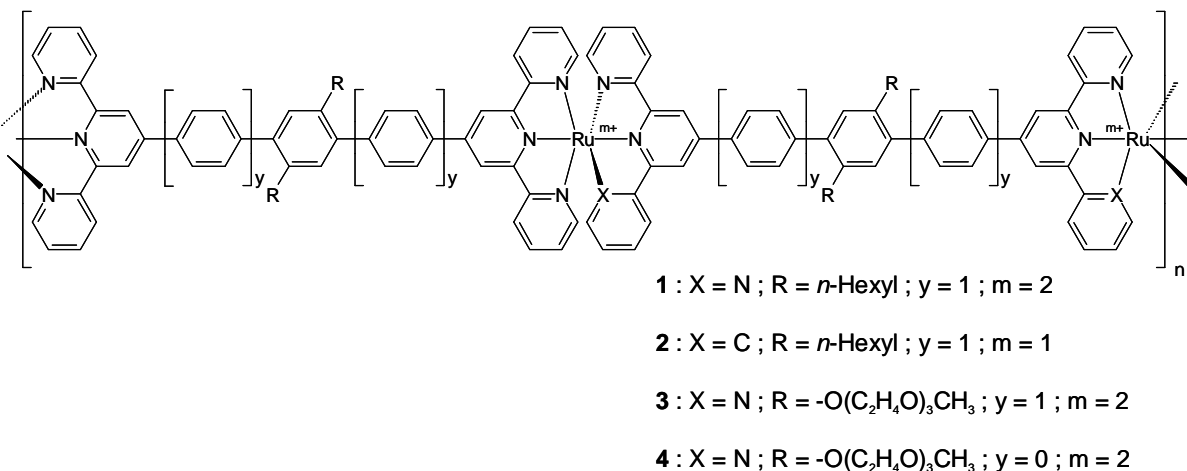


Abbildung 12: Koordinationspolymere **1-4**

Das zweite Ziel der Arbeit bestand im Ersatz der in Polymer **1** vorliegenden, aliphatischen Seitenketten durch hydrophilere. Hier nun sollten weder die RuN₆-Komplexzentren, noch andere Strukturelemente des Ligandmonomeren gegenüber Polymer **1** verändert werden. Aufgrund ihrer hohen Affinität zu wässrigen Medien wurden Oligoethoxyseitenketten (OEO) ausgewählt. Zielstrukturen waren somit die Polymere **3**. Neben einer hoffentlich verbesserten Löslichkeit der Polymere **3** z.B. auch in den zur Polykondensation benötigten Lösungsmitteln könnte diese Veränderung der Seitenketten darüber hinaus die Kristallisationsfähigkeit der Materialien oder deren Glasübergangstemperaturen beeinflussen. Im dritten Schritt der geplanten Arbeiten galt es schließlich, die Hydrophilie der so erhaltenen OEO-substituierten Polymere nochmals zu erhöhen, indem die Terphenylen-Spacer in der Polymerhauptkette um zwei Phenyleneinheiten verkürzt werden. Auch hier sollten aber wieder die Komplexzentren der Hauptkette gegenüber dem Bezugspolymer **1** unverändert bleiben. Vor diesem Hintergrund war die dritte Zielstruktur die der Polymeren **4** (Abbildung 12).

III.3 Synthesekonzept

Nach erfolgter Festlegung der im Rahmen dieser Arbeit zu synthetisierenden Zielstrukturen **2**, **3** und **4** galt es, hierfür geeignete Synthesekonzepte zu entwerfen, die einen möglichst effektiven Zugang eröffnen. Das untere Schema 4 zeigt den Weg, der zum Aufbau dieser Koordinationspolymeren besritten werden sollte.

Eine zentrale Zwischenstufe für die Synthese der zunächst benötigten Ligandmonomere **5a,b** ist das Pyridinderivat **8a,b**. Seine Darstellung sollte im Anschluss an die Bildung des Chalkonderivats **15a,b** erfolgen und basiert auf der von Hantzsch entwickelten Ringschlussynthese zum Aufbau heteroaromatischer Verbindungen [70]. Alternativ möglich ist die unmittelbare Bildung von **8a** aus Brombenzaldehyd und Acetylpyridin. Diese Methode wurde von Spahni, Calzaferri [71] entdeckt und später von Kelch [51] als Weg zur

Darstellung von **5a** beschrieben. Da die Synthese des Liganden **8b** hiernach aber nicht möglich ist, wurde hier zuerst die erstgenannte, in Schema 4 beschriebene und modifizierte Strategie angewandt. Diese sollte darüber hinaus aufgrund des geringeren Gewichts von Nebenreaktionen vermutlich höhere Ausbeuten und Reinheiten der Monomere gegenüber der alternativen Variante zulassen.

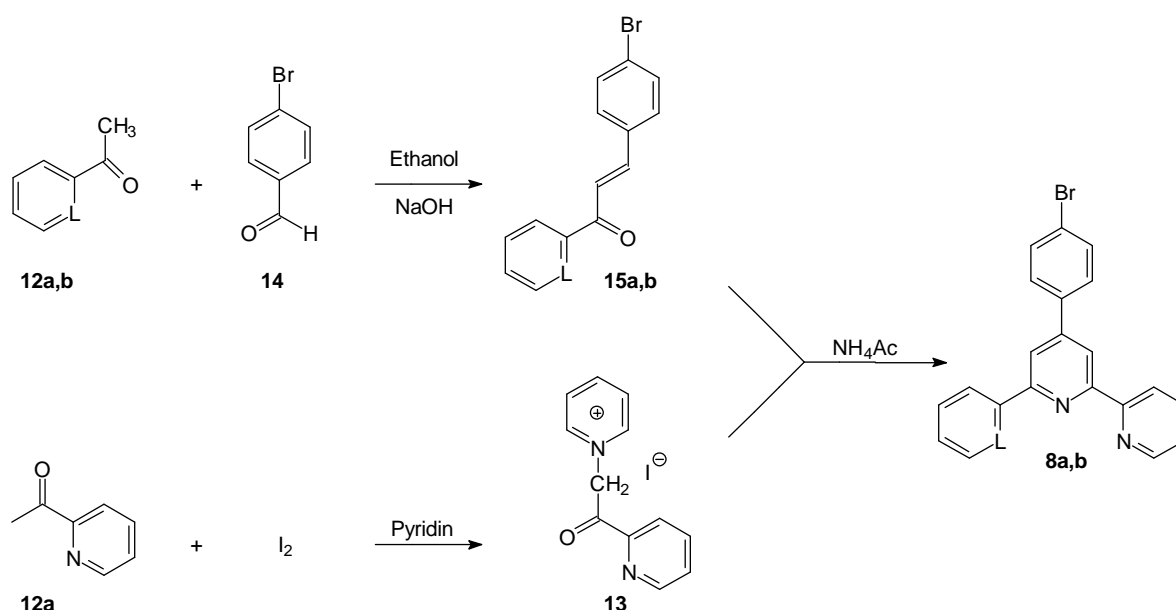
Ausgehend von **8a** sollen dann mittels einer Pd-katalysierten Aryl-Aryl-Verknüpfung nach Suzuki [72] mit einem Äquivalent der Seitenketten-substituierten Benzoldiboronsäure **10** die Monomere **5a** und **5b** erzeugt werden. Ziel war es anschliessend, **5a** mit **5b** zu verknüpfen, um Koordinationspolymer **2** aufzubauen. Dazu war Monomer **5a** zunächst mit zwei Äquivalenten der Rutheniumverbindung $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ umzusetzen, um das Reaktionsprodukt im darauf folgenden Reaktionsschritt mit dem zweiten Monomer **5b** zur Reaktion zu bringen.

Im Unterschied zum gezielten Aufbau von **2** soll die Synthese der Koordinationspolymeren **3** und **4** aufgrund ihrer ähnlichen Bildungsreaktion gemeinsam beschrieben werden. Erstes Ziel hierbei war zunächst der Aufbau der Ligandmonomere **6** bzw. **7** mit Hilfe der Oligopyridinverbindungen **8a** oder **9**. Bromterpyridinverbindung **9** war gemäß der literaturbekannten Vorschrift [73] zu synthetisieren, während die Darstellung von **8a** der bereits bei der Darstellung von **2** besprochenen Synthese folgte. Anschliessend war die Bildung der Ligandmonomeren **6** und **7** mittels Suzuki-Kupplungsreaktion der Oligopyridinderivate **8a** oder **9** und Benzolbisboronsäure **11** durchzuführen. Letztere wurde anhand einer auf Traser und Wittmeyer [74] zurückgehenden Synthese erzeugt. Zuletzt sollten dann die beiden oligoethoxysubstituierten Ligandmonomere **6** und **7** mittels Polykomplexbildungsreaktionen zu den jeweiligen Ruthenium-Koordinationspolymeren **3** und **4** umgesetzt werden.

IV Monomersynthesen

IV.1 Darstellung der Ligandmonomere 5a,b

Zentrales Ausgangsprodukt für die Synthese der Monomere **5** ist das Oligopyridinderivat **8**. Nach einer von Kröhnke [75] entwickelten Ringschlussreaktion sollte die Darstellung von 4'-(p-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin **8a** gemäß der Literaturvorschrift von Araki [76] mit Ausbeuten um 80% gelingen (vgl. Schema 5).



Schema 5

Im ersten Reaktionsschritt ist eine so genannte Chalkon- oder Azachalkonverbindung **15a,b** aufzubauen. Die Darstellung derartiger Chalkonverbindungen wurde bereits 1941 als Beispiel für Aldolkondensationen in Lehrbüchern [77] beschrieben und sollte daher unproblematisch sein. Man erhält diese Verbindungen tatsächlich leicht durch Behandlung von 2-Acetylpyridin **12a** oder Acetophenon **12b** mit einem *p*-substituierten Benzaldehyd **14** in Gegenwart von Natriumhydroxid und wässrigem Alkohol bei Raumtemperatur in Ausbeuten von über 85%. Bei Vergleich der stickstoffhaltigen Azaverbindungen mit ihren homologen Chalkonderivaten fällt auf, dass sich erstere wegen ihres elektronenarmen Pyridinringes schon bei geringeren Basenkonzentrationen bilden, aber weniger stabil sind. Beispielsweise beobachtete Korall [78] die Weiterreaktion von Bromazachalkon zu einer Diketoverbindung und die anschließende Umsetzung mit Acetylpyridin unter Entstehung von nichtaromatischen Kondensationsprodukten. Der zweite Reaktand, Verbindung **13**, der für die anschließende Zyklisierungsreaktion erforderlich war, konnte durch Auflösen von 2-Acetylpyridin **12a** in Pyridin unter Addition äquimolarer Jodmengen bei einer Reaktionstemperatur von 95°C synthetisiert werden. Bei dieser als *King-Ortoleva*-Reaktion [79] bezeichneten Synthese erhält man 1-(2-Pyridacyl)pyridiniumiodid **13** in Ausbeuten um 90%. Im darauf folgenden Reaktionsschritt werden äquimolare Mengen von **15** und **13** miteinander in siedender konz. Essigsäure umgesetzt. Alternativ kann auch Ethanol als Lösemittel verwendet werden. Gemäß Schema 5 entsteht auf diese Weise - je nach Wahl der Ausgangskomponenten - **8a** oder **8b**. Die Ausbeute an 4'-(*p*-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin **8a** beträgt nach Umkristallisation in Ethanol etwa 65%. Bei der Synthese von 4'-(*p*-Bromphenyl)-6'-phenyl-2,2'-bipyridin **8b** liegt sie bei 70%. Die unteren Abbildungen 13 und 14 zeigen die aromatischen Bereiche der ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren der so erzeugten Oligopyridine **8a,b**: Die Signale von 4'-(*p*-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin **8a** sind in Abbildung 13(A) und Abbildung 14(A), diejenigen der entsprechenden 4'-(*p*-Bromphenyl)-6'-phenyl-2,2'-bipyridinverbindung **8b** in Abbildung 13(B) und Abbildung 14(B) dargestellt. Zur besseren Signalzuordnung wurden die aromatischen Ringe, beginnend bei **A** an einem äußeren Pyridinring, mit lateinischen Buchstaben und arabischen Nummern gekennzeichnet. So sollte auch der Vergleich der Absorptionen aller Atome für ähnliche Liganden erleichtert sein. Unmittelbar zu erkennen ist, dass alle detektierten Signale zweifelsfrei den Atomen der jeweiligen Verbindung zugeordnet werden können. Da somit keine zusätzlichen Absorptionen von anderen Reaktionsprodukten festgestellt werden konnten, wurde die Produktreinheit unter Berücksichtigung der Empfindlichkeit der NMR-Methode auf über 98% abgeschätzt.

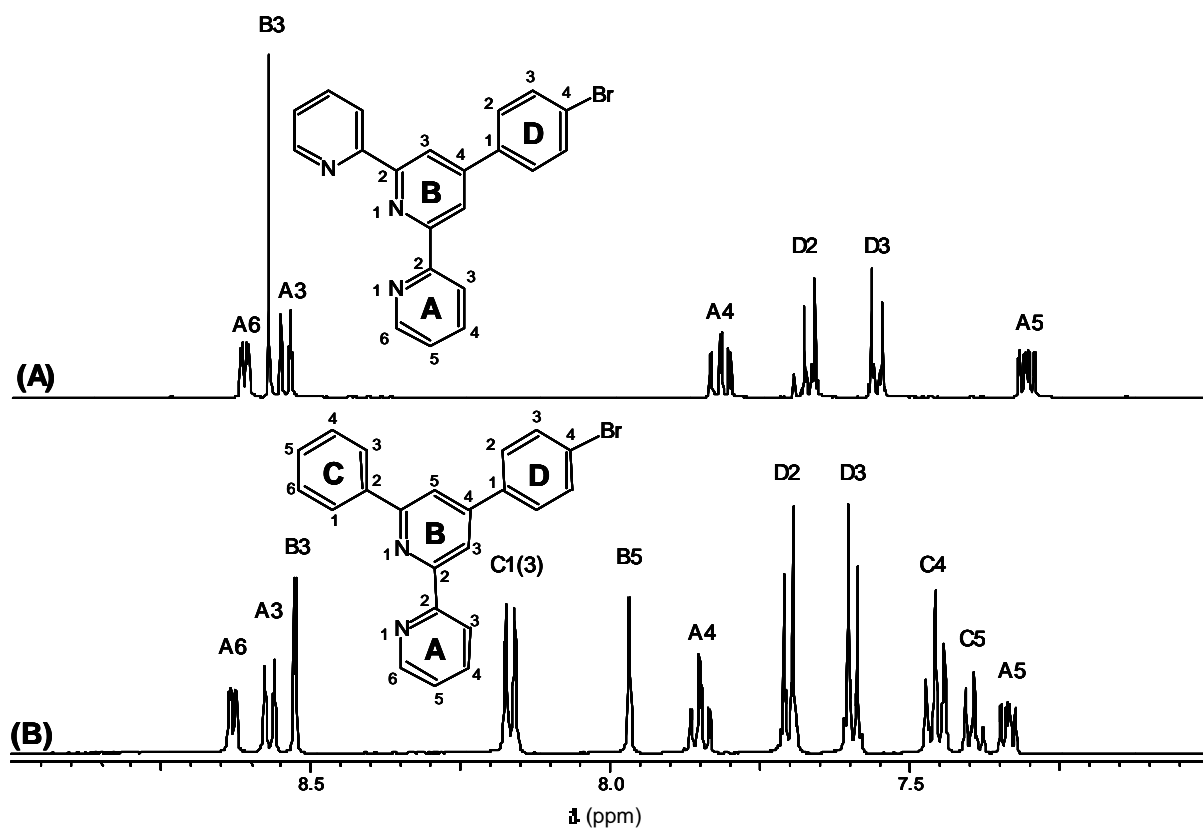


Abbildung 13: Aromatische Region der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Oligopyridinderivate (A) **8a** und (B) **8b**, aufgenommen in einem 4:1(v/v)- Gemisch aus CDCl_3 und DMSO-d_6 bei Raumtemperatur.

Aufgrund der C_s -Symmetrie des Moleküls detektiert man für **8b** deutlich mehr Absorptionen als bei **8a**, das eine C_{2v} -Symmetrie besitzt. Beispielsweise erhält man in Abbildung 13(A) für den mittleren Ring **B** von **8a** nur ein Singulett im Protonenspektrum (B3), während aufgrund der Symmetrierniedrigung für diesen Ring in **8b** zwei schwach aufgespaltene Singulett detektiert werden. Weiterhin erfahren die Protonen des Pyridinrings, die dem Stickstoff benachbart sind, eine stärkere Tieffeldverschiebung als vergleichbare Phenylprotonen. Auch beim Vergleich der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **8a** und **8b** erkennt man zusätzliche Signale für Verbindung **8b**. Im Vergleich zum äußeren Pyridinring **A** sind die Signale des Phenylrings **C** hochfeldverschoben, während die übrigen Absorptionen in der Lage ihrer chemischen Verschiebung kaum verändert werden.

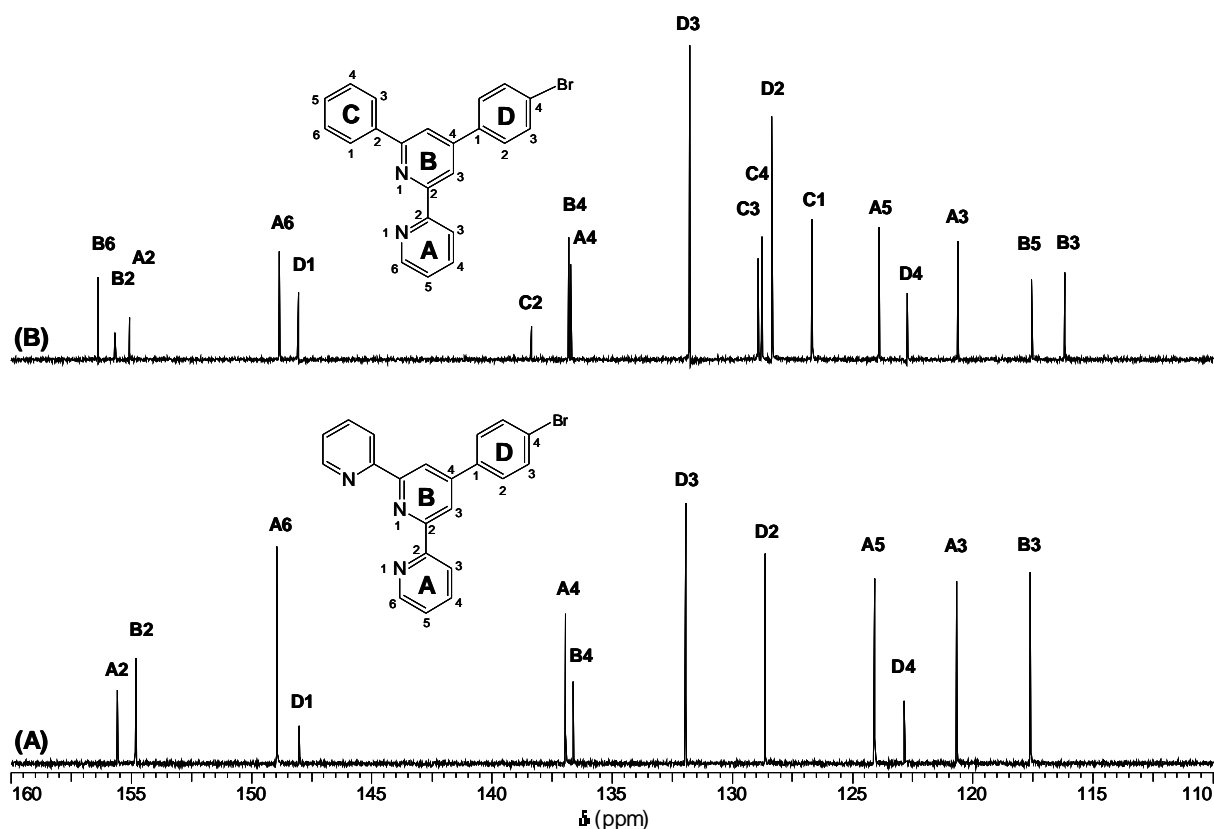
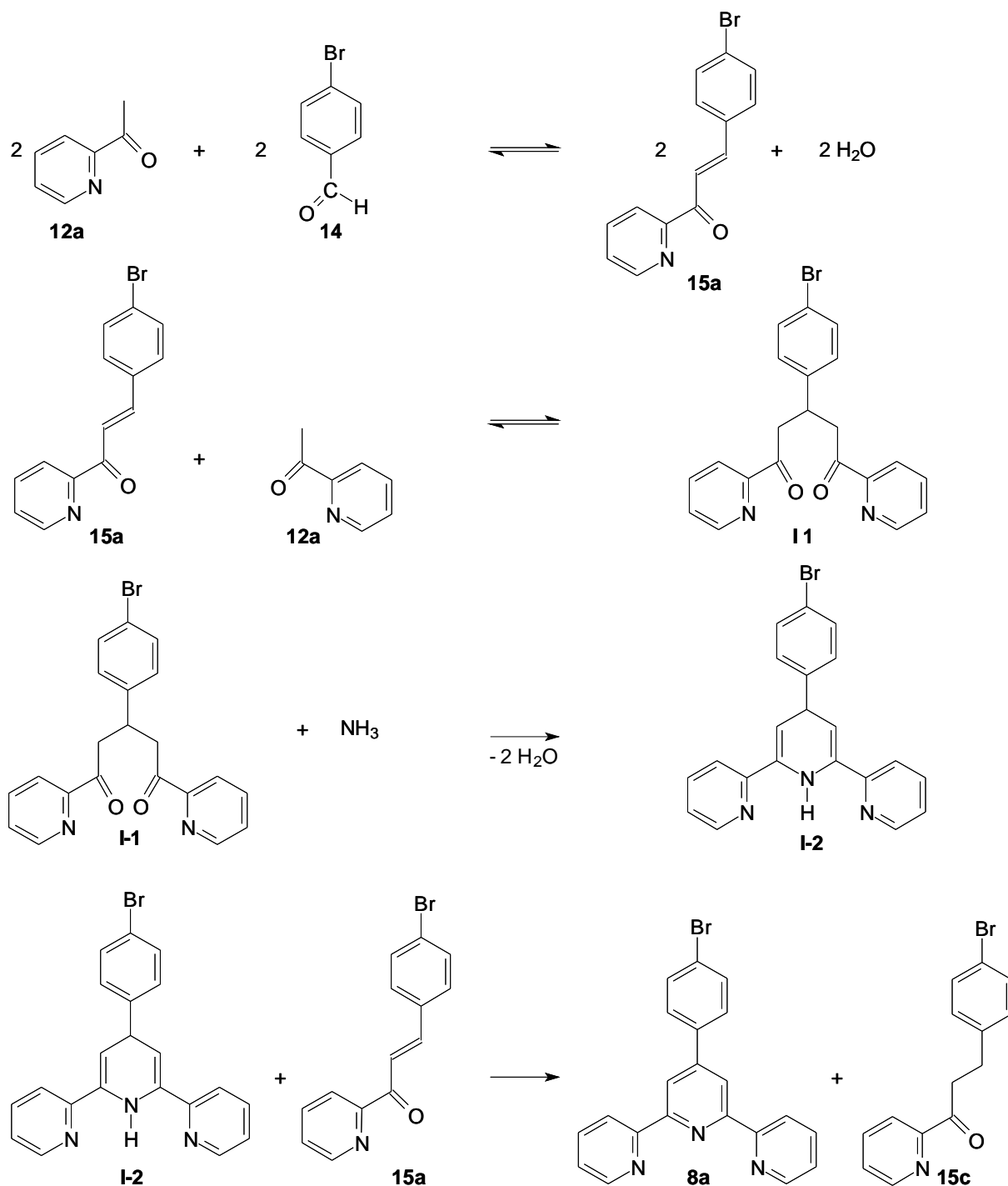


Abbildung 14: Aromatische Region der ^{13}C -NMR-Spektren der Oligopyridinderivate (A) **8a** und (B) **8b**, aufgelöst in einem 4:1(v/v)- Gemisch aus CDCl_3 und $\text{DMSO}-d_6$ bei Raumtemperatur.

Wie im nachfolgenden Schema 6 gezeigt, konnte der mittlere Pyridinring von **8** nach einer Hantzschen Zyklisierungsreaktion [80] gezielt aufgebaut werden. Auf diese Weise war gewährleistet, dass die zur späteren Kupplung des Ligandmonomeren **5** benötigte Bromfunktionalität im Verlauf der Reaktion weiter erhalten blieb. Weitere Vorteile der in Schema 6 beschriebenen Synthese lagen in der hohen Reinheit und den Ausbeuten zwischen 70 und 90% für die erhaltenen Produkte **8**, **11** und **13**. Darüber hinaus war der selektive, nebenproduktfreie Aufbau des substituierten Bipyridinliganden **8b** möglich. Der Nachteil dieser Reaktion lag jedoch aufgrund der mehrstufigen Reaktionsführung in einem relativ hohen synthetischen Aufwand.

Zur Vermeidung dieses Aufwandes bei der Darstellung zumindest von **8a** sollte daher die alternative Einstufenreaktion doch nochmals getestet werden, auf die schon Kelch zurückgegriffen hatte. Sie basierte letztendlich auf einer Hantz'schen Ringschlussreaktion. Dabei werden nach [81] und [82] Acetylpyridin **12a** und Brombenzaldehyd **14** in nur einem Reaktionsschritt zu **8a** umgesetzt. Die gemäß dem von [83] vorgeschlagenen Mechanismus zur Darstellung von Triphenylpyridinen möglichen Zwischenschritte zeigt Schema 6. Demnach entsteht zunächst die α,β -ungesättigte Ketonverbindung **15a** als Intermediat. Michael-Addition von

15a mit weiterem Acetylpyridin **12a** ermöglicht nun die Bildung des 1,5-Diketon-Intermediates **I-1**. Die sich anschliessende Ringschlussreaktion mittels NH_3 oder Ammoniumacetat bewirkt die Bildung der Dihydropyridin-Zwischenverbindung **I-2**, die schliesslich nach Oxidation in die Terpyridinverbindung **8a** überführt wird. Nach [83] wird ein Teil der Zwischenverbindung **15a** – wie dies für die mechanistisch ähnlich verlaufende Bildungsreaktion [84] zu isoelektronischen Pyryliumverbindungen [85] auch der Fall ist – zum gesättigten Aldehyd oxidiert.



Schema 6

Im Experiment wurden die Ausgangsverbindungen **12a** und **14** bei Reaktionstemperaturen von 170 °C in einer Lösung aus Acetamid und Ammoniumacetat umgesetzt. Die anschließende Reinigung des dunklen, noch sehr unreinen Reaktionsproduktes **8a** erfolgte durch Protonierung mittels Bromwasserstoffsäure zum entsprechenden Pyridiniumsalz: Durch Lösen in Wasser konnte dieses dann leicht von organischen Nebenprodukten abgetrennt werden. Nach Zugabe von Natriumhydroxid konnte dann die unprotonierte Form **8a** zurück erhalten werden. Salze und andere wasserlösliche Verunreinigungen wurden bei diesem Vorgehen allerdings noch nicht ganz entfernt. Daher musste der nach Basenzugabe erhaltene grauweiße Produkt-niederschlag noch mehrfach in Ethanol umkristallisiert werden. Das getrocknete Produkt wurde anschliessend zunächst mittels Massenspektrometrie und Elementaranalyse untersucht. Dabei konnte die stöchiometrisch korrekte Zusammensetzung C₂₂H₁₄N₃ von **8a** bestätigt werden. Die weitere Analyse von ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren ergab jedoch, dass in diesem Feststoff neben **8a** noch eine weitere Komponente enthalten sein musste. Zur Identifizierung dieses zweiten Reaktionsproduktes wurde daher, wie im Folgenden näher beschrieben wird, die zweidimensionale NMR-Spektroskopie eingesetzt. Diese ermöglichte erst eine exakte Zuordnung der ermittelten Signale. Damit konnte das zweite Reaktionsprodukt als Konstitutionsisomer von **8a**, konkret als 6'-(p-Bromphenyl)-2,2':4',2''-terpyridin **8c**, identifiziert werden.

Die untere Abbildung 15 zeigt ein ¹H-COSY-NMR-Spektrum des gereinigten Produktes. Bei diesem Spektrum werden die Absorptionen der durch chemische Bindungen verbundenen, vicinalen und geminalen Protonen eines Moleküls in einer zweidimensionalen Darstellung angezeigt, wobei auf den beiden Frequenzachsen chemische Verschiebungen aufgetragen werden. Die miteinander verbundenen Protonen sind im COSY-Experiment (**C**orrelation-**S**pectroscopy) für ein sogenanntes Kreuzsignal verantwortlich, wenn sie über skalare 2J- oder 3J-Kopplungen miteinander wechselwirken. Nach Auswertung des Spektrums erhält man so Informationen über direkt benachbarte Protonen eines Spinsystems. Zur besseren Unterscheidung sind in Abbildung 15 senkrechte Hilfslinien eingefügt, auf denen die Kreuzkopplungssignale der Protonen von **8a** liegen. Entsprechend sind die Kreuzkopplungssignale des Nebenproduktes mit waagerechten Hilfslinien hervorgehoben. Als Beispiel für die Signalzuordnung seien die in Abbildung 15 grün markierten Absorptionen der Protonen B3 und B5 des Stellungsisomeren **8c** ausgewählt. Auf analoge Weise konnten anschließend alle Signale für **8a** und für das Stellungsisomere 6'-(p-Bromphenyl)-2,4':4',2''-terpyridin **8c** eindeutig zugeordnet werden.

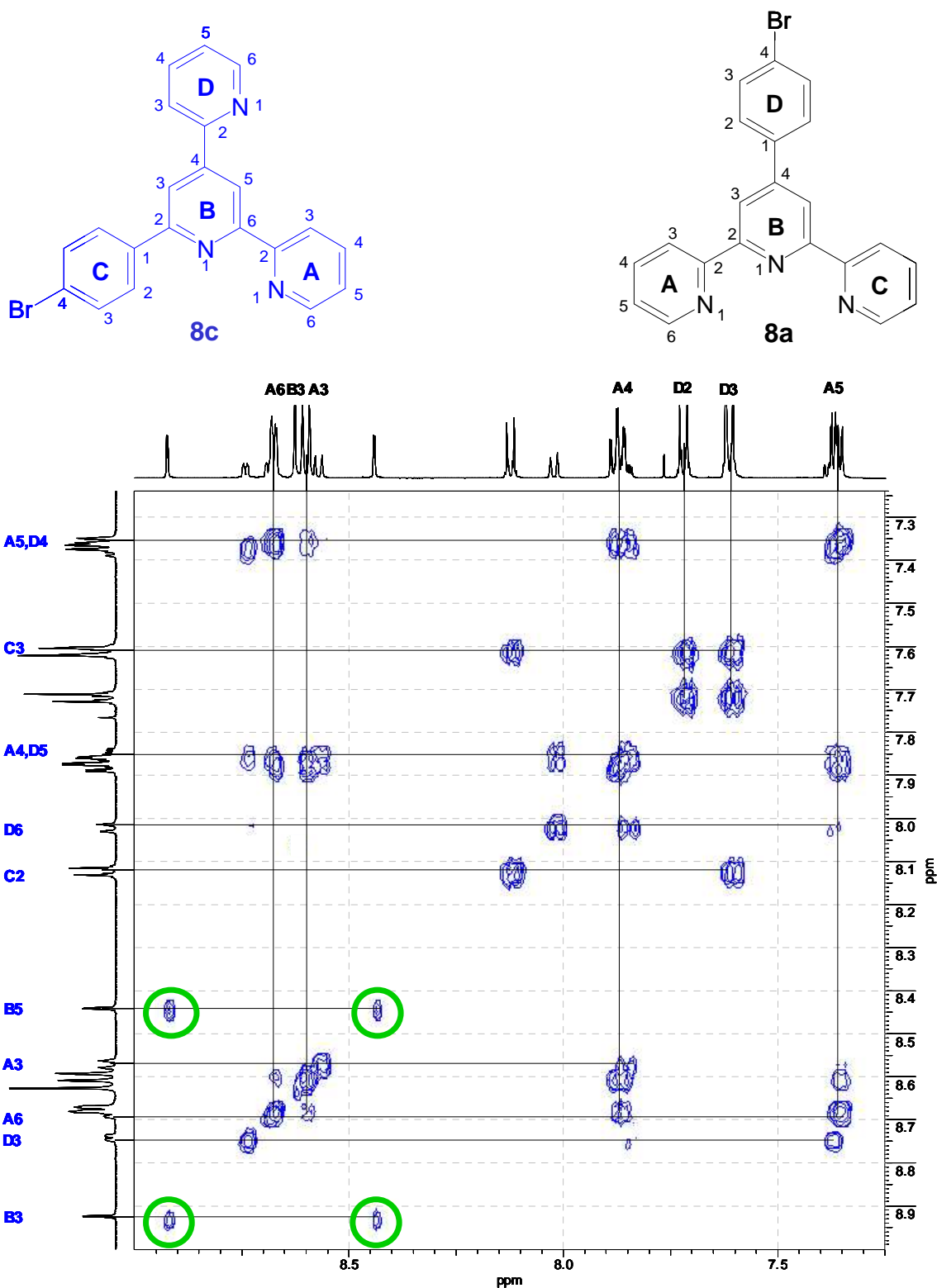


Abbildung 15: COSY-¹H-NMR-Spektrum der Produkte **8a** und **8c**, aufgenommen in CDCl₃, bei Raumtemperatur. Gekennzeichnete Atome der Zielverbindung **8a**: schwarz; gekennzeichnete Atome des Stellungsisomeren **8c**: blau. Die Protonenkopplungen von **8c** sind entlang der waagrecht und die Protonenkopplungen von **8a** entlang senkrechter Linien eingezeichnet; Grüne Kreise: Zwei Diagonal- und Kreuzpeaks der beiden miteinander gekoppelten Protonen B3 und B5 von **8c**.

Um den Umfang der Nebenproduktbildung bei der Einstufensynthese nach Schema 6 zu bewerten, ist in Abbildung 16 das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des nach Schema 6 erhaltenen, einfach umkristallisierten Produktgemischs dem des ebenfalls einmal umkristallisierten Reaktionsproduktes, das gemäß Schema 5 erhalten wurde, gegenübergestellt.

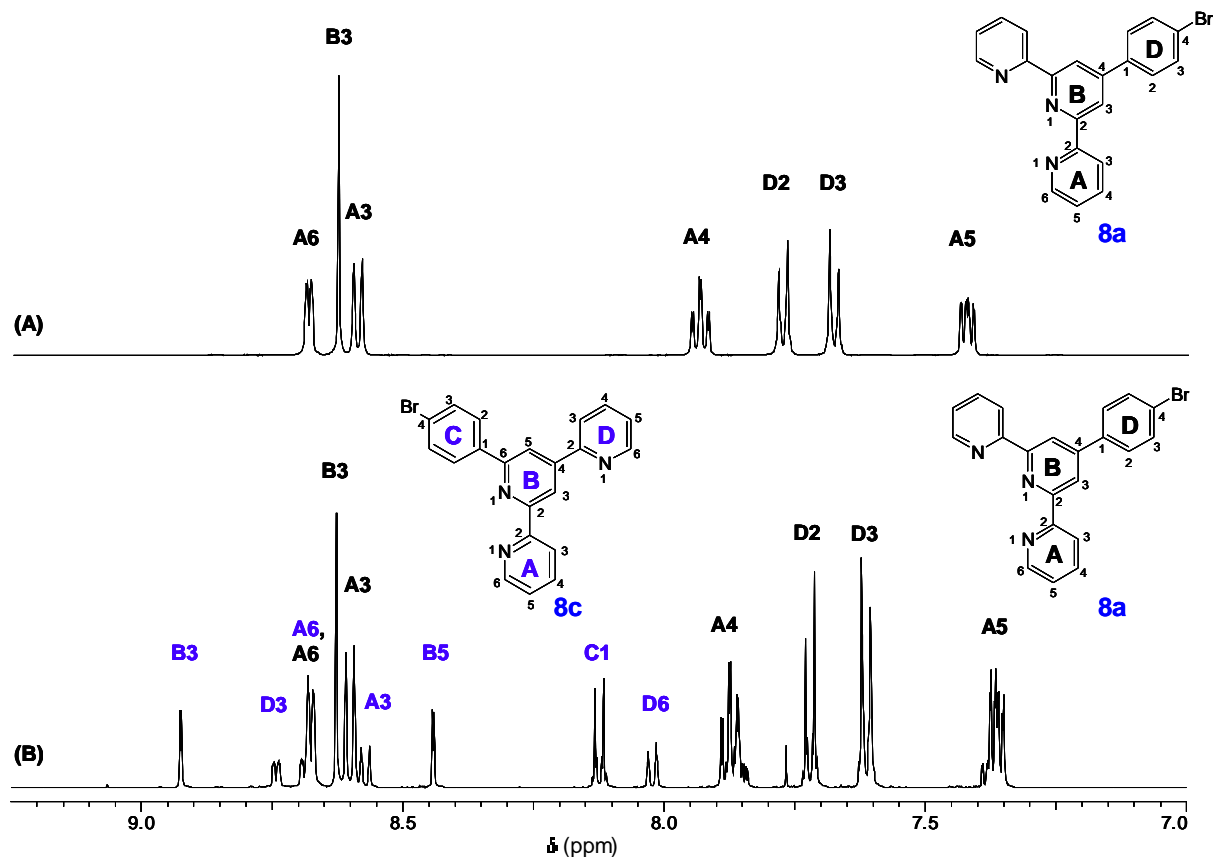
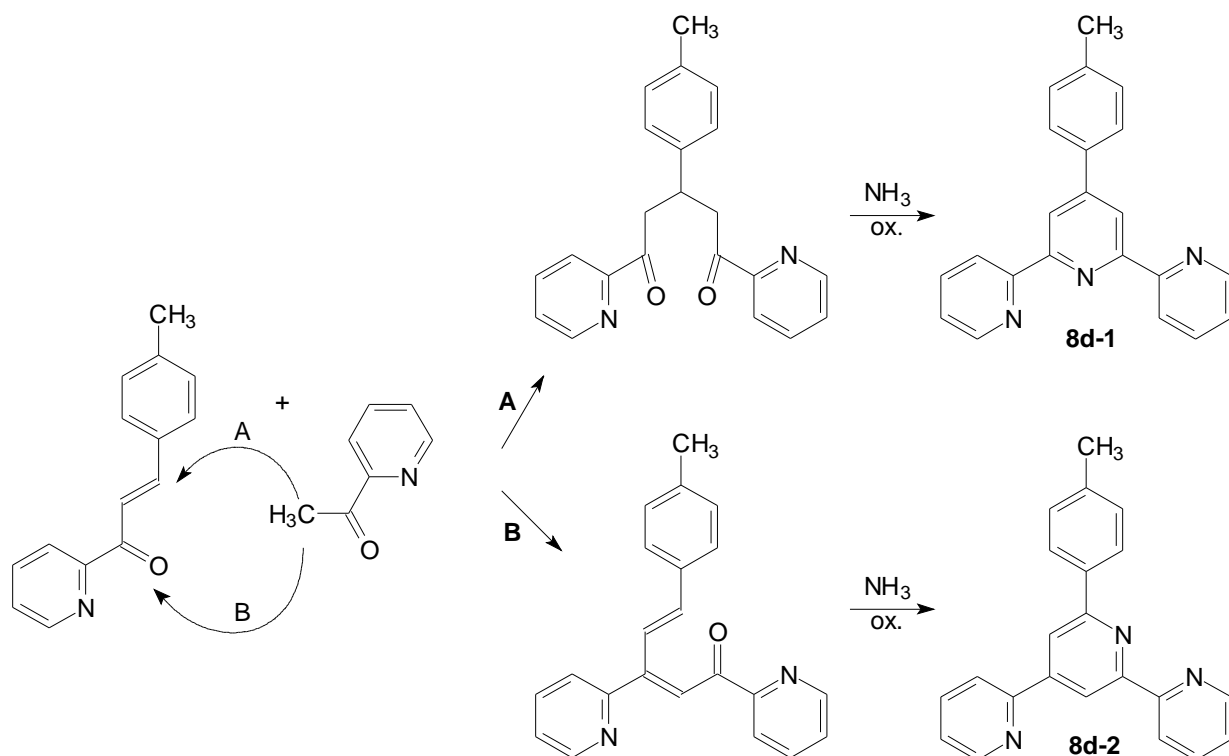


Abbildung 16: Aromatische Region der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Oligoterpyridinderivate **8**: (A) reines 4'-(p-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin **8a**, gemäß Schema 5 synthetisiert; (B) Reaktionsprodukt gemäß Schema 6; die Spektren wurden in einem 4:1(v/v)-Gemisch aus CDCl_3 und $\text{DMSO-}d_6$ bei Raumtemperatur aufgenommen

Aus dem Vergleich der Integrale der Absorptionen des Hauptproduktes **8a** (z.B. von D2) mit denen des Nebenprodukts **8c** (z.B. von B3) ergibt sich ein Verhältnis von ca. 4:1. Dies macht den doch recht hohen Anteil von Nebenprodukt **8c** bei der vereinfachten Reaktionsführung gemäß Schema 6 von etwa 20% deutlich.

Die Ursache für das Auftreten dieses Stellungsisomeren konnte bereits bei Untersuchung des unter gleichen Reaktionsbedingungen entstandenen 4'-Tolyl-2,2':6',2''-terpyridin von Sauvage, de Cola und Balzani [86] ermittelt werden. Demnach reagiert die gemäß Schema 7 intermediär entstehende Chalkonverbindung **15c** entweder mit einem weiteren Molekül Acetyl-

pyridin **12a** durch 1,4-Michaeladdition, oder aber im Sinne einer 1,2-Aldolkondensation. Im ersten Fall A erhält man eine gesättigte 1,5-Diketoverbindung, aus der im weiteren Reaktionsverlauf die gewünschte Terpyridinverbindung **8d-1** generiert wird. Im zweiten Fall B wird nach der 1,2-Aldolkondensation mit der Ketoverbindung intermediär eine Dienonverbindung erzeugt, die nach Ringschluss zum Stellungsisomeren **8d-2** führt.

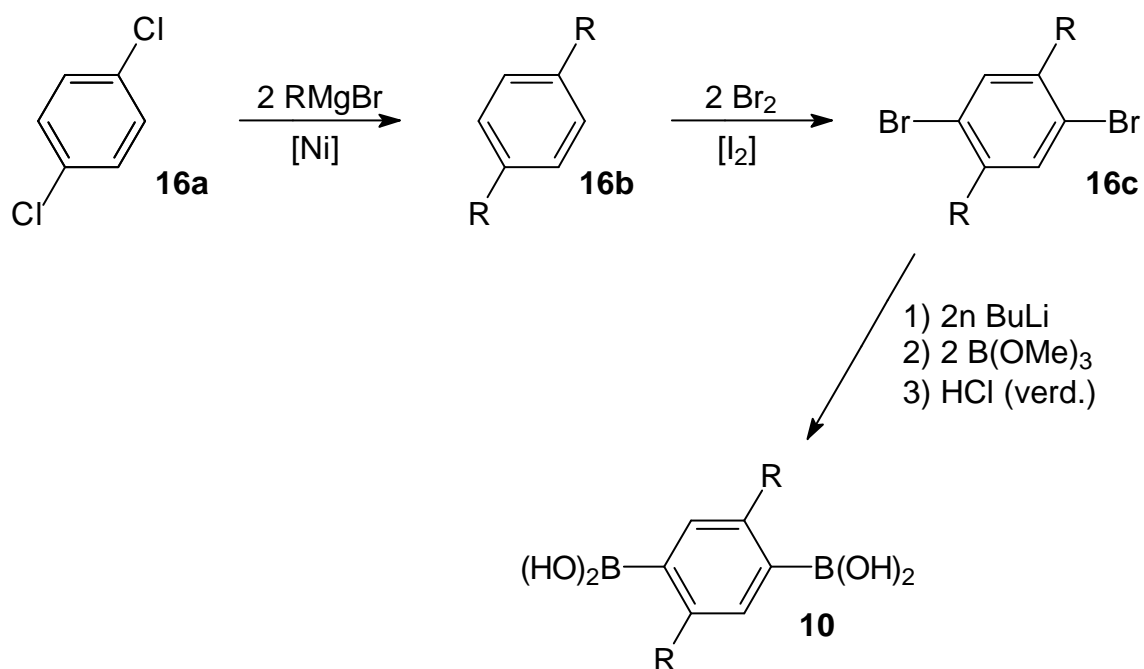


Schema 7

Wie in Abbildung 16 zu erkennen ist, war der Anteil des Stellungsisomeren **8c** im Reaktionsgemisch der Experimente, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt worden waren, mit ca. 20 % relativ hoch. Frühere Experimente von Kelch [87] hatten andererseits gezeigt, dass dieser Anteil in Abhängigkeit von der Reaktionsführung veränderlich ist. Eigene Versuche, bei denen die Reaktionstemperatur erniedrigt und gleichzeitig die Reaktionszeit verlängert wurde, bestätigten eine Senkung des Anteils von **8c**. Trotz dieser Massnahmen lag der Stellungsisomerenanteil noch immer nicht wesentlich unter 20%. Auch eine weitere Reinigung der Terypidinverbindung durch z.B. intermediäre Komplexbildung mit Eisenionen gemäß [86] war nur bedingt erfolgreich: Die Ausbeuten lagen bei weniger als 5%, so dass diese Trennmethode allenfalls zum Erhalt analytischer Mengen geeignet ist. Säulenchromatographische Trennversuche und Versuche zur weiteren Umkristallisation von **8a** führten ebenfalls nicht zum gewünschten Ergebnis. Andererseits stand der gewünschte Chelatligand über die Dreistufenreaktion nach Schema 5 in ausreichender Menge und Reinheit zur Verfü-

gung. Daher wurde im weiteren Verlauf dieser Arbeit auf die Darstellung von **8a** gemäß Schema 6 verzichtet und beide Oligopyridinderivate, **8a** und **8b**, nach der in Schema 5 gezeigten Reaktion erzeugt.

Nachdem so die Liganden **8a** und **8b** in hinreichender Reinheit und Menge vorhanden waren, sollte als nächste Ausgangsverbindung die 2,5-Dihexylbenzol-1,4-diborsäure **10** synthetisiert werden. Diese Synthese ist literaturbekannt und gelingt in hohen Ausbeuten nach [88] und [89]. Schema 8 skizziert den Weg zu ihrer Darstellung.

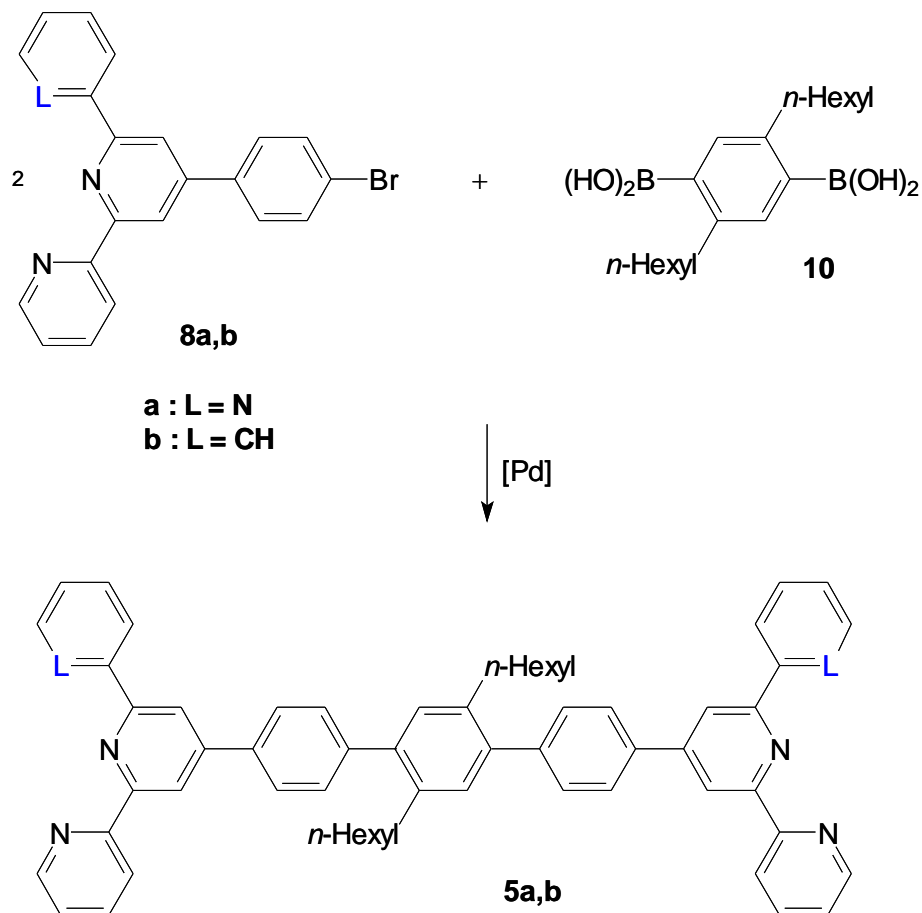


Schema 8

Mit Ausbeuten um 85% entsteht unter Ni-Katalyse im ersten Schritt das *para*-Dihexylbenzol **16b** durch Umsetzung von 1,4-Dichlorbenzol **16a** mit zwei Äquivalenten *n*-Hexylmagnesiumbromid. Nach anschließender regioselektiver Dibromierung erhält man 2,5-Dihexyl-1,4-dibrombenzol **16c** in Ausbeuten zwischen 80% und 90%. Die Benzoldiborsäure **10** lässt sich hieraus durch zweifachen Metall-Halogen austausch mittels *n*-Butyllithium, Umsetzung der gebildeten dilithiierten Spezies mit Borsäuretrimethylester und anschließender Hydrolyse in Ausbeuten um 25% erzeugen.

Damit waren alle Ausgangsverbindungen zum Aufbau der Monomere **5a** und **5b** vorhanden. Dazu wurde gemäß Schema 9 eine von Suzuki [90] und Miller [91] entwickelte Palladiumkatalysierte Aryl-Aryl-Kupplungsreaktion eingesetzt. Da der Mechanismus dieser Verknüpfung

fungsreaktion seit vielen Jahren [92, 93] diskutiert wird und bereits Eingang in die Lehrbücher gefunden hat, soll auf seine Beschreibung hier verzichtet werden [94].



Schema 9

Die Suzuki-Reaktion wurde in der hier vorgestellten Form bereits in der Dissertation von Kelch zum Aufbau des Monomeren **5a** herangezogen. Die dort als optimal ermittelten Reaktionsbedingungen konnten im Zuge dieser Arbeit nahezu unverändert auch zur Darstellung von **5b** verwendet werden. Gemäß Schema 9 wurden dazu die Ausgangsverbindungen **8a** oder **8b** zusammen mit **10** in einem molaren Verhältnis von 2:1 eingewogen und dann mit Toluol und wäßriger Na_2CO_3 -Lösung versetzt. Nach Reaktion unter Erhitzen in der Gegenwart des Katalysators Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium konnten die beiden Ligandmonomere **5a,b** durch Extraktion und einfache Umfällung in Ausbeuten um 85% erhalten werden.

Abbildung 16 zeigt ^1H -NMR-Spektren der so erhaltenen Reaktionsprodukte. Damit später ein NMR-spektroskopischer Vergleich von **5a** und **5b** mit den in CDCl_3 voraussichtlich nicht löslichen Polymeren **1** und **2** möglich war, wurden die NMR-spektroskopischen Untersuchungen schon hier auch in einem Lösemittelgemisch aus CDCl_3 und DMSO-d_6 durchgeführt. Zur leicht-

teren Zuordnung der NMR-Absorptionen wurde ebenfalls die bereits oben beschriebene Kennzeichnung der aromatischen Ringe vorgenommen. Der zusätzliche Phenylring, der die Seitenketten trägt, wird hierbei mit **E** gekennzeichnet. Wie man sieht, unterscheiden sich die Spektren der Verbindungen **5a** und **5b** nur geringfügig voneinander. Eine Ausnahme sind die in Abbildung 17(B) zusätzlich auftretenden Signale, die den Protonen des Phenylringes **C** von **5b** zugeordnet werden können.

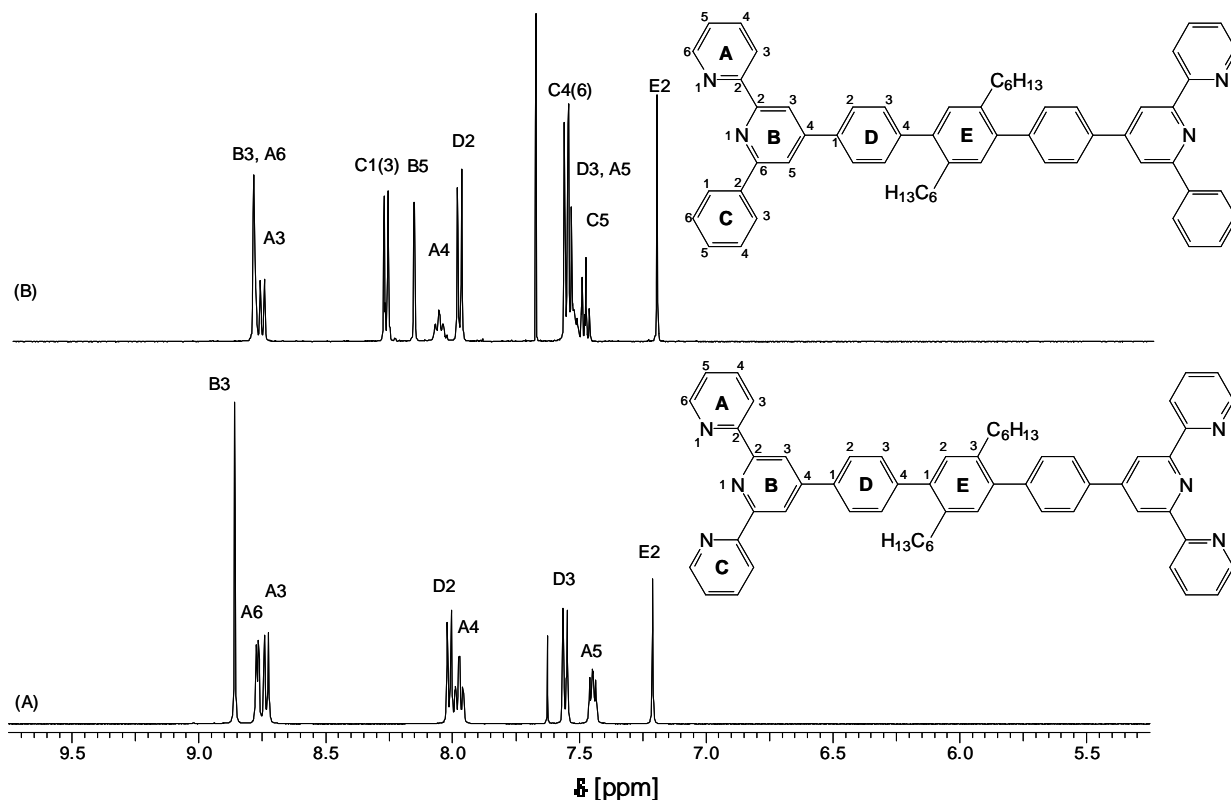


Abbildung 17: Aromatische Region der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Ligandmonomeren **5a** (A) und **5b** (B), aufgenommen in einem 6:1(v/v)- Gemisch aus CDCl_3 und DMSO-d_6 bei Raumtemperatur.

Aufgrund des Fehlens zusätzlicher Signale in diesen Spektren, die nicht den gewünschten Verbindungen zugeordnet werden können, kann man weiterhin schließen, dass Nebenprodukte im Verlauf dieser Monomersynthese allenfalls in geringem Maß gebildet werden oder bei der Aufarbeitung leicht aus dem Rohprodukt entfernt werden können. Die Reinheit der in Ausbeuten von mehr als 90% erhaltenen Monomere wurde damit auf über 98% ($^1\text{H-NMR}$) abgeschätzt. Elementaranalysen und massenspektrometrische Untersuchungen unterstützen diese Abschätzung.

Wie Abbildung 18 zeigt, bestätigen auch die ^{13}C -NMR-Spektren der Ligandmonomere **5a,b** die obigen Schlüsse: Es werden nur Absorptionen detektiert, die sich eindeutig den Monomeren **5a,b** zuordnen lassen.

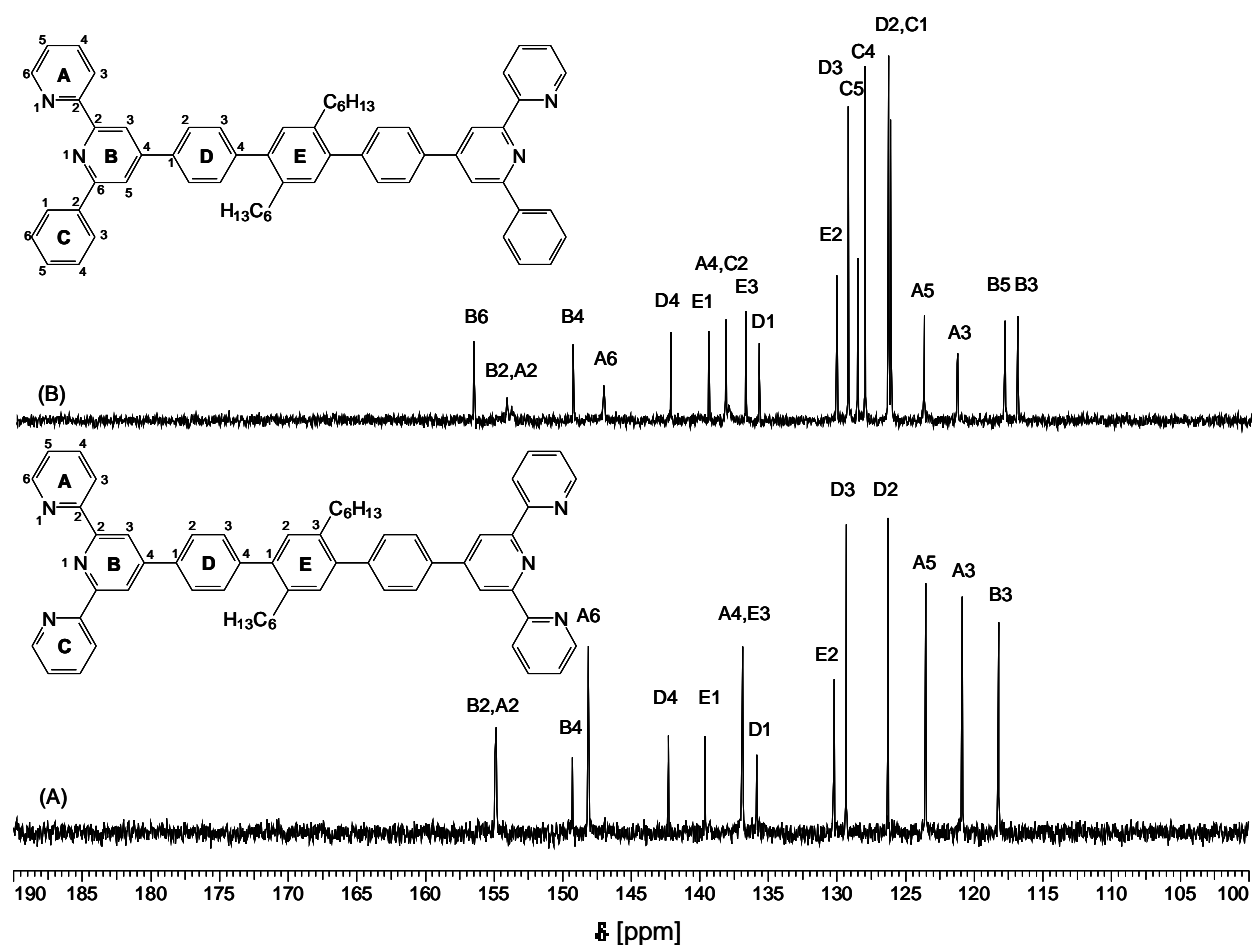
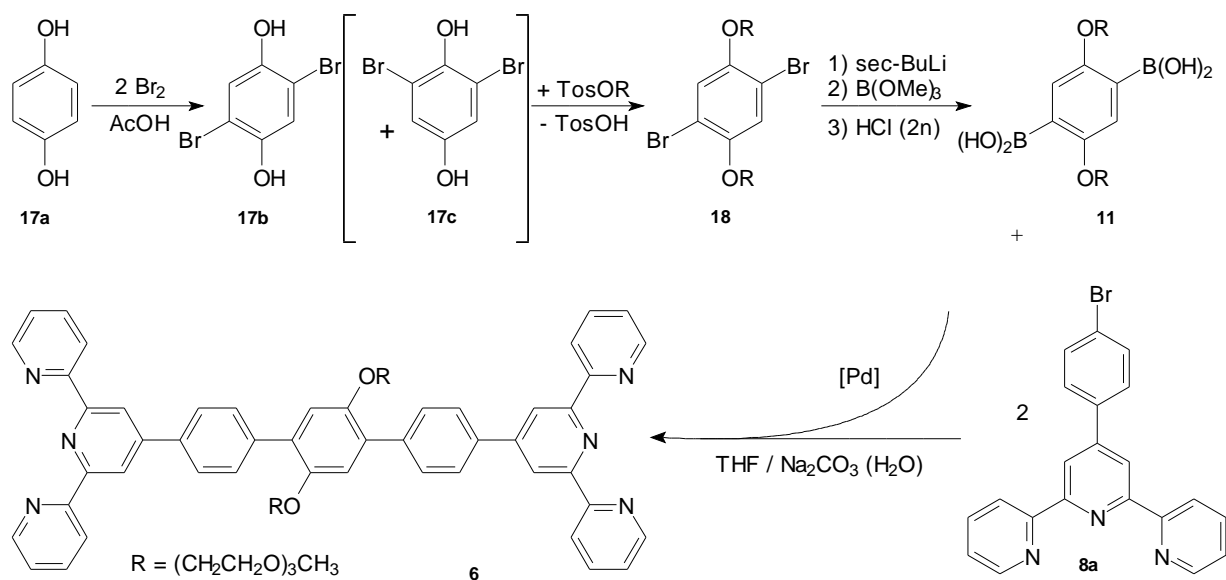


Abbildung 18: Aromatische Regionen der ^{13}C -NMR-Spektren der Ligandmonomere **5a** (A) und **5b** (B), aufgenommen in einer 6:1(v/v)- Mischung aus CDCl_3 und $\text{DMSO}-d_6$ bei Raumtemperatur.

IV.2 Darstellung des Ligandmonomeren **6**

Zur Synthese des Ligandmonomeren **6** war Benzoldiboronsäure **11** mit 4'-Brom-(2,2':6',2'')-terpyridin **8a** gemäß Schema 10 zur Reaktion zu bringen.



Schema 10

Zur Synthese von **11** wurde Hydrochinon **17a** durch eine zweifache Bromierung in Eisessig in Ausbeuten von bis zu 90% zu 2,5-Dibromhydrochinon umgesetzt [95]. Die anschließende NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsgemischs zeigte neben dem gewünschten 2,5-Dibromhydrochinon **17b** auch kleinere Mengen des Stellungsisomeren 2,6-Dibromhydrochinon **17c**. Während **17b** nach Reaktionsende jedoch als weisser Niederschlag aus der Lösung ausfiel, verblieb die Hauptmenge von **17c** im Reaktionsmedium gelöst. Die so noch verbliebenen Reste von **17c** konnten dann sehr gut durch Umkristallisation in Eisessig entfernt werden. Nach Trocknen im Vakuum wurde nebenproduktfreies 2,5-Dibromhydrochinon **17b** erhalten.

Nach Darstellung von α -(*p*-Tosyl)- ω -methoxytris(oxyethylen) [96, 97] konnte im Anschluss gemäß Schema 10 die Verknüpfung der Oligoethoxysubstituenten mit **17b** erfolgen. Bei der hier vorliegenden nukleophilen Substitutionsreaktion ($\text{S}_{\text{N}}1$) wirkt das Tosylat als gute Abgangsgruppe, so dass die Umsetzung in Gegenwart von Kaliumcarbonat in DMF einfach möglich war.

Das aus der Reaktionslösung isolierte Rohprodukt **18** wurde anschliessend in Ethanol umkristallisiert. Dabei wurde festgestellt, dass der Schmelzpunkt von **18** durch die Zugabe geringer Mengen Ethanols stark herabgesetzt wurde. Aus diesem Grund waren tiefe Temperaturen (um -20 °C) zum Auskristallisieren signifikanter Mengen eines festen Produktniederschlags aus ethanolischer Lösung nötig. Nach dem Trocknen erhielt man auf diese Weise das reine 1,4-Dibrom-2,5-bis(1,4,7,10-tetraoxaundecanyl)benzol **18** in einer Ausbeute von ca. 65%.

Nach der Verknüpfung der Seitenketten mit dem Benzolkern erfolgte im nächsten Schritt der Austausch der Halogenatome gegen Boronsäureeinheiten. Geeignete Synthesebedingungen zum Aufbau von oligooxyethylensubstituierten Benzolbisboronsäuren **11** waren kurz zuvor von P. Wittmeyer und S. Traser [98, 99] entwickelt worden, indem literaturbekannte Vorschriften zur Darstellung von Bis(alkoxy)benzoldiboronsäuren [100, 101, 102] grundlegend modifiziert wurden. Wieder erfolgt zuerst ein Halogen-Metall-Austausch unter Einsatz von Butyllithium, wobei bei Reaktionstemperaturen von -60 bis -80 °C zunächst das 1,4-dilithiierte Reaktionsprodukt entsteht. Die in diesem Falle besonders hohe Stabilität der Lithium-Kohlenstoffbindungen rührt nach [103] von Chelateffekten der Sauerstoffatome der 1,4,7,10-Tetraoxaundecanyl-Seitenketten her. Anschliessend gibt man einen Überschuss an Borsäuretrimethylester hinzu, wobei die Reaktivität der dilithiierten Verbindung durch die Verwendung von THF als Lösemittel erhöht wird. Durch Zugabe von verdünnter Salzsäure entsteht die Zielverbindung **11** nach Hydrolyse. Zuvor musste überschüssiges Trimethylborat durch Abdestillieren aus dem Reaktionsansatz entfernt werden. Andernfalls entstehen bei der Hydrolyse große Mengen Borsäure, die sich nur sehr schwer und unter großen Verlusten vom gewünschten Reaktionsprodukt abtrennen läßt. Man erzielt mit dieser Methode Ausbeuten an 2,5-Bis(1,4,7,10-tetraoxaundecanyl)benzol-1,4-diboronsäure **11** von bis zu 50%. Die Reinheit von **11** wurde anschliessend mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie (vgl. Abbildung 19) bestimmt. Alle ermittelten Absorptionen konnten zweifelsfrei den Atomen der Verbindung **11** zugeordnet werden und so die nebenproduktfreie Entstehung von **11** belegen.

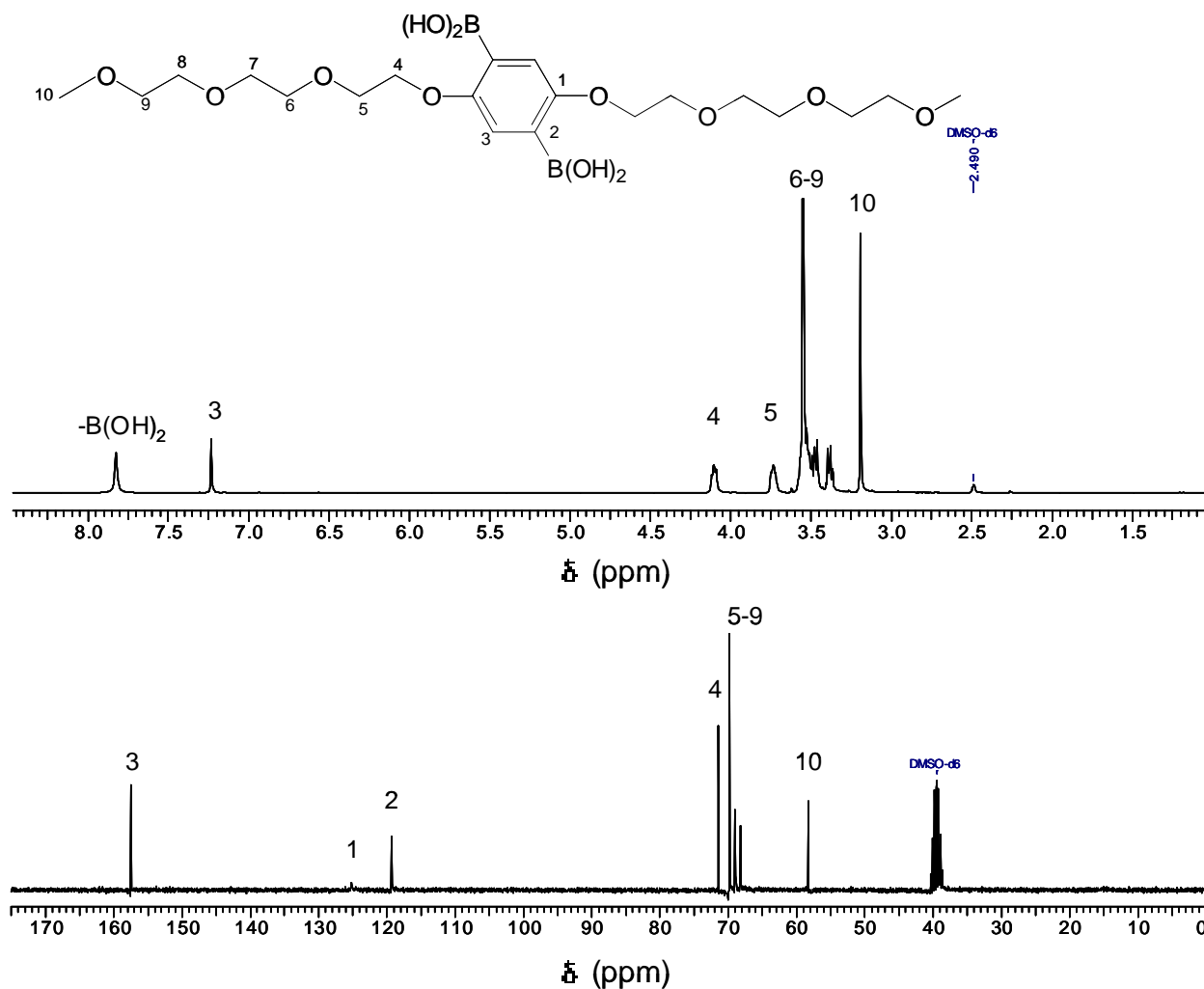


Abbildung 19: ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der triethoxysubstituierten Benzobisboronsäure **11**, aufgenommen in $\text{DMSO-}d_6$ bei Raumtemperatur.

Abschliessend wurde auch hier zum Aufbau des Ligandmonomeren **6** mittels Suzuki-Kupplung eine C-C-Verknüpfungsreaktion durchgeführt. Im Vergleich zur in Schema 9 gezeigten hexylsubstituierten Benzoldiboronsäure **10** besitzt **11** eine höhere Affinität gegenüber polaren Lösemitteln, was zum Einsatz von THF anstelle des sonst zur Suzuki-Kupplung üblichen Solvens Toluol führte. Darüber hinaus gab es in den Reaktionsbedingungen jedoch keine Unterschiede. Ebenso lagen die erhaltenen Ausbeuten an **6** mit über 85% im Bereich der hexylsubstituierten Monomeren **5**. Dies lässt den Schluss zu, dass die Alkoxysubstituenten weder den Mechanismus der Reaktion noch den Palladiumkatalysator beeinflussen.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von Monomer **6** belegen sowohl seine Konstitution als auch seine Reinheit: Abbildung 20 zeigt diese Spektren zusammen mit der Signalzuordnung. Auffällig ist hier die signifikante Hochfeldverschiebung der ^{13}C -Absorptionen des aromatischen Rings **E** im Vergleich zu entsprechenden Signalen des *n*-hexylsubstituierten Monomers

5. Diese starke Verschiebung lässt sich auf den +M-Effekt der Sauerstoffatome am Aromaten zurückführen, der sich auf die unmittelbar benachbarten Kohlenstoffatome des aromatischen Rings **E** auswirkt. Signale, die von Nebenprodukten stammen können, sind nicht detektierbar. Dies steht in Einklang mit massen- und elementaranalytischen Untersuchungen. Die Reinheit von **6** konnte somit auf über 99% abgeschätzt werden.

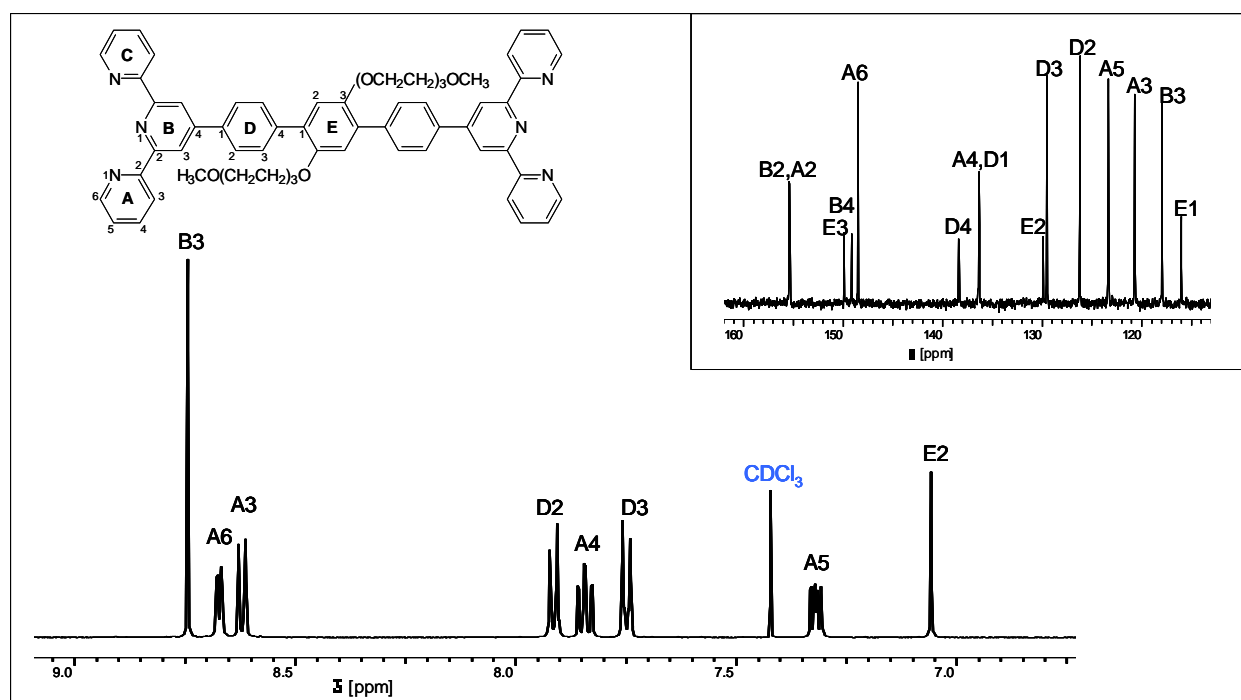
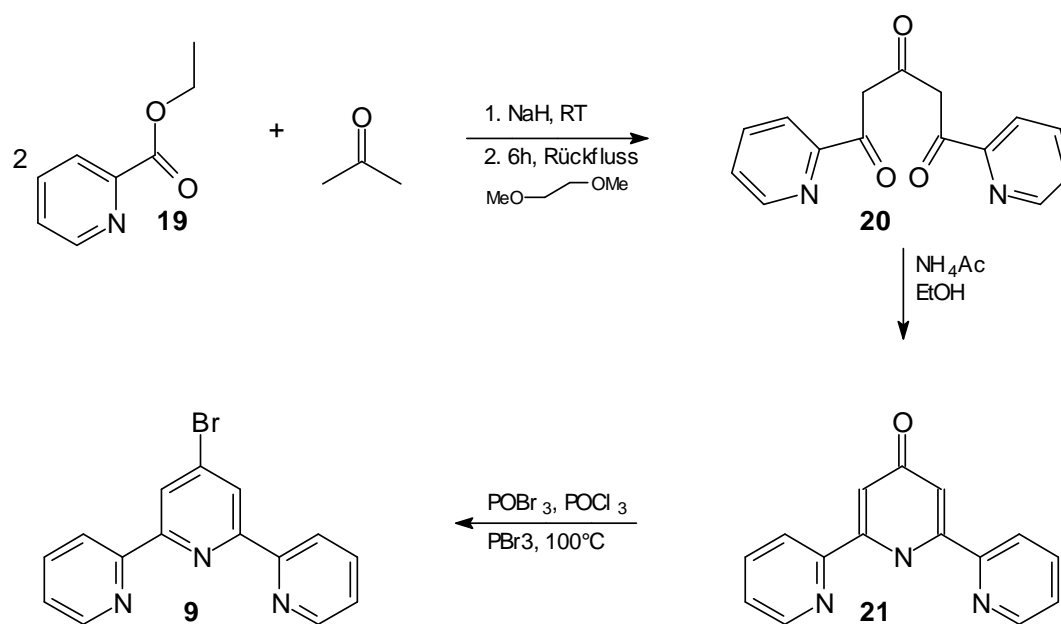


Abbildung 20: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum (Inlay) von Ligandmonomer **6**, aufgenommen in DMSO-d_6 ; $\text{CDCl}_3 \approx 1:1$ bei Raumtemperatur

IV.3 Darstellung des Ligandmonomeren **7**

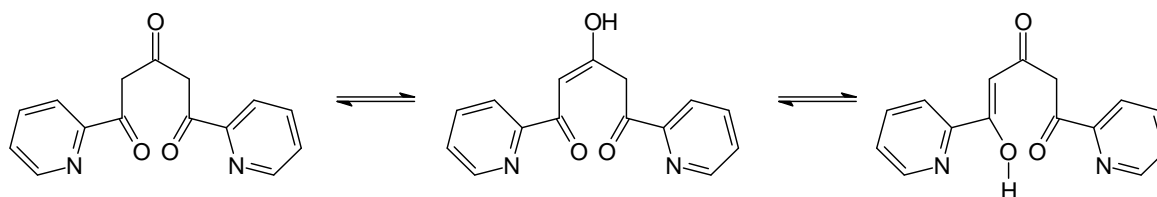
Wie man in Schema 13 erkennt, erfordert die Synthese des gegenüber **6** um zwei Phenylenheiten verkürzten Ligandmonomeren **7** den Einsatz von Terpyridinverbindung **9**. Bei dieser ist die Bromfunktionalität unmittelbar in 4'-Position am zentralen Pyridinring angebunden. Schema 11 zeigt die Syntheseroute zur Darstellung dieser Verbindung **9**. Demnach wurde zunächst Picolinsäureethylester **19** mit Aceton in einer basenkatalysierten Aldolreaktion nach Constable [104] zur Trioxoverbindung **20** umgesetzt. Dieses intensiv gelb gefärbte Reaktionsprodukt wurde in einer Ausbeute von etwa 75% erhalten. Im nächsten Schritt wurde **20** in ethanolischer Lösung mit Ammoniumacetat zur zyklisierten Terpyridinvorstufe **21** umge-

setzt, die nach Behandlung mit Aktivkohle und anschließender Umkristallisation in 82%iger Ausbeute erhalten wurde. Die Aromatisierung von **21** zum 4'-Brom-2,2':6',2''-terpyridin **9** erfolgte anschliessend nach [73] durch Reaktion in einer Mischung aus Phosphorylbromid, Phosphorylchlorid und Phosphortribromid in Ausbeuten um 50 %. Der Verzicht auf den Einsatz von Phosphortribromid gemäß synthetisch aufwändigeren Literaturvorschriften [105] führte zu keiner weiteren Steigerung der Ausbeute.



Schema 11

In Abbildung 21 sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der drei Reaktionsprodukte **20**, **21** und **9** dargestellt. Wie man sieht, lassen sich alle Signale den gewünschten Produkten eindeutig zuordnen. Anzumerken ist hierbei, dass sich im Spektrum von **20** scheinbar zu viele Signale identifizieren lassen. In Konsistenz mit Elementaranalysen und massenspektrometrischen Untersuchungen können diese aber den Protonen der im Gleichgewicht auftretenden Enolform von **20** zugeordnet werden. Schema 12 beschreibt das Gleichgewicht, das zu den tautomeren Formen führt:



Schema 12

Damit der Vergleich aller detektierten Signale für alle drei Verbindungen einfach möglich ist, wurde auch die „geöffnete“ Diketonstruktur von Verbindung **20** und der mittlere, nichtaromatische Ring der Verbindung **19** unter „Ring **B**“ klassifiziert. Auf diese Weise wird die Tieffeldverschiebung der Protonensignale **B3** oder des benachbarten Protons **A3** nach der Aromatisierung des mittleren Rings besonders deutlich. Andere Signallagen sind hingegen nur leicht verschoben.

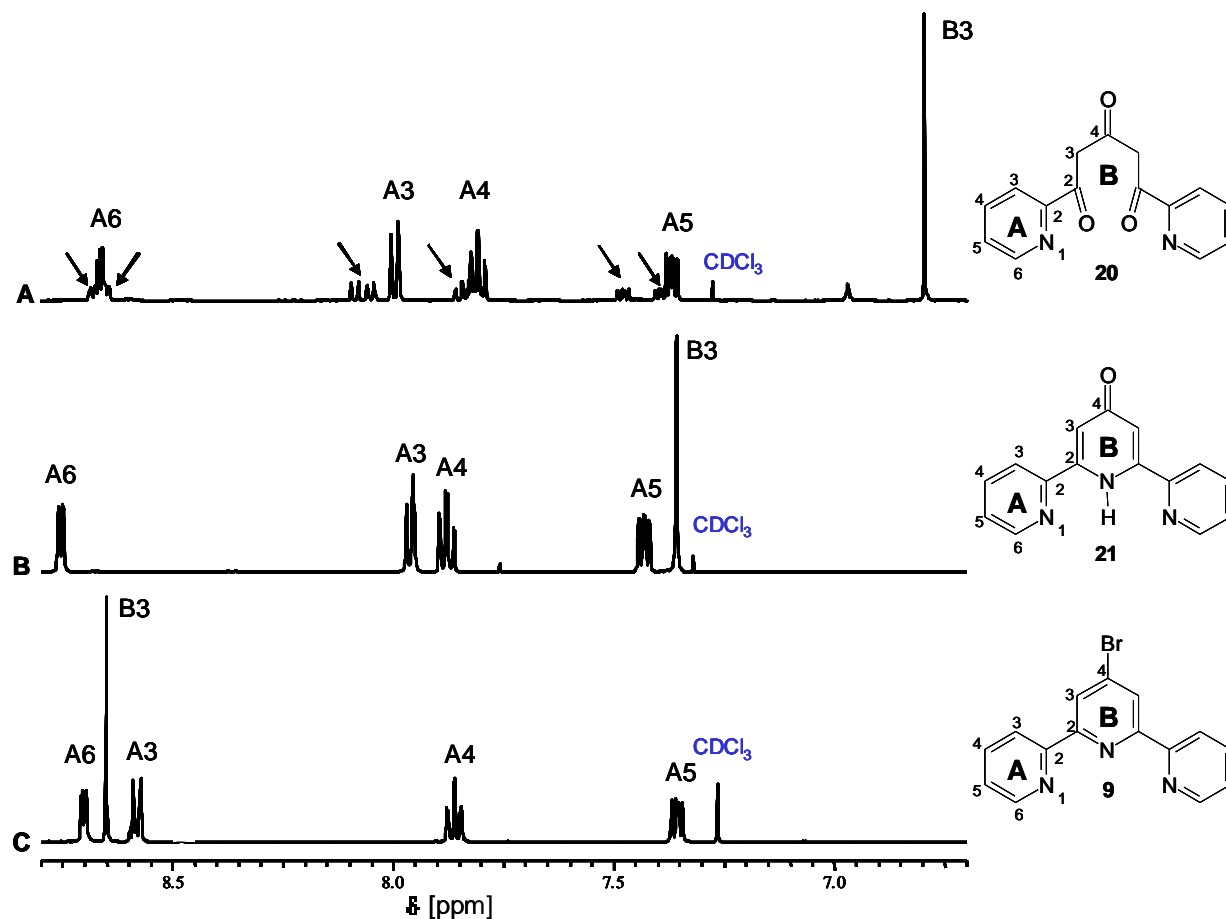
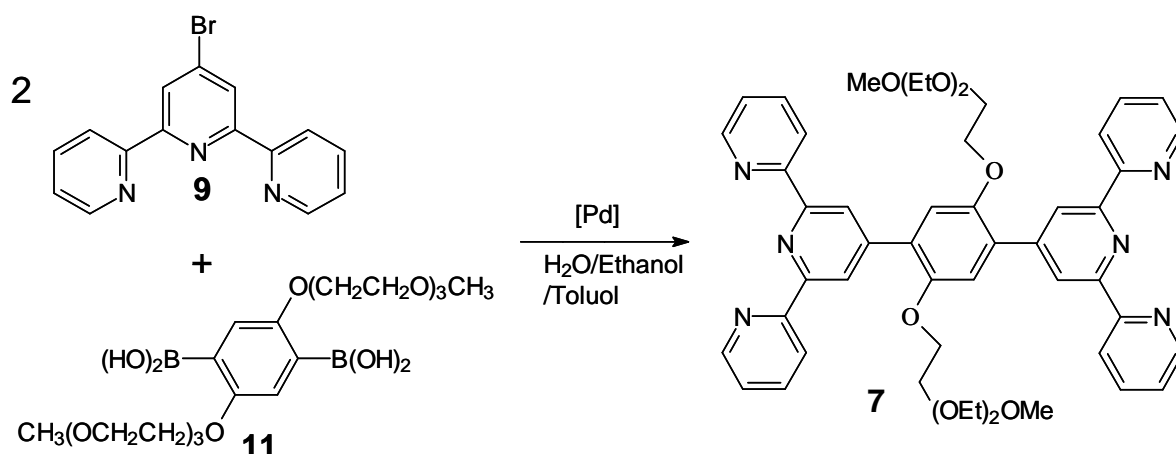


Abbildung 21: ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen (A) **20**, (B) **19**, (C) **9**. Alle Spektren wurden in CDCl_3 bei Raumtemperatur aufgenommen.

Nach Darstellung der Terpyridinverbindung **9** in ausreichender Reinheit sollte die nachfolgende Suzuki-Kupplung mit der Benzoldiboronsäure **11** zur Bildung des gewünschten Ligandmonomeren **7** führen. Die Reaktion ist in Schema 13 gezeigt.



Schema 13

Die Reaktanden **9** und **11** wurden unter Verwendung eines Lösemittelgemisches aus Wasser, Toluol und Ethanol nach Zusatz von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und Natriumcarbonat miteinander umgesetzt. Die Zugabe von Ethanol empfahl sich nach [106] und unterschied sich von den bislang eingesetzten Reaktionsparametern zur Darstellung von **5a,b** oder **6**. Um zu überprüfen, ob Ethanol wirklich notwendig war, wurde zusätzlich ein Referenzexperiment unter denselben Reaktionsbedingungen, aber ohne Ethanolzugabe durchgeführt. Nach beendeter Reaktion wurde dann das jeweilige Reaktionsprodukt mittels Dichlormethan aus der Reaktionsmischung extrahiert. Aufgrund der guten Löslichkeit des Reaktionsprodukts in vielen organischen Lösemitteln kamen für die anschließende Umkristallisation nur unpolare oder sehr polare Reaktionsmedien in Frage. Hierbei erwies sich ein DMSO-Wassergemisch ($\approx 5:1$) als vorteilhaft. Nach dem Trocknen konnte das Reaktionsprodukt in Ausbeuten um 65% erhalten werden.

Im Experiment, dem Ethanol zugesetzt wurde, konnte anschliessend die Bildung von Ligandmonomer **7** mittels massenspektrometrischer und NMR-spektroskopischer Untersuchungen nachgewiesen werden. Im Referenzexperiment hatte dagegen keine Reaktion stattgefunden. Deshalb wurde unter Modifizierung der bisherigen Suzuki-Bedingungen analog ähnlicher, literaturbekannter [106] Synthesen zur Darstellung des Ligandmonomeren **7** stets eine ausreichende Menge Ethanol zugegeben. Auf welche Weise das Ethanol die Produktbildung begünstigt, ist bislang noch nicht geklärt.

Als Beleg für die erfolgreiche Umsetzung zu **7** zeigt Abbildung 22 sein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, den aromatischen Bereich des $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums sowie - zu Vergleichszwecken - das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des Edukts **9**. In Abbildung 22 (B) erkennt man neben den Signalen des Terpyridin-Fragmentes zusätzliche Absorptionen, die sich den Kohlenstoffatomen des zentralen

D-Rings von **7** zuordnen lassen. Weitere Bestätigung der korrekten Konstitution des Produkts **7** bieten die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome des B-Rings. Diese sind im Monomerliganden **7** gegenüber der Terpyridinverbindung **9** deutlich hochfeldverschoben. Dies ist auf die Verknüpfung der Terpyridinstruktur mit dem zentralen Phenylenring zurückzuführen. Weiterhin lassen sich auch alle Absorptionen des im Inset beigefügten $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums den Protonen des Ligandmonomeren **7** zuordnen. Da weiterhin keine zusätzlichen Signale nachgewiesen wurden, konnte damit auch die hohe Reinheit dieses Ligandmonomeren gezeigt werden.

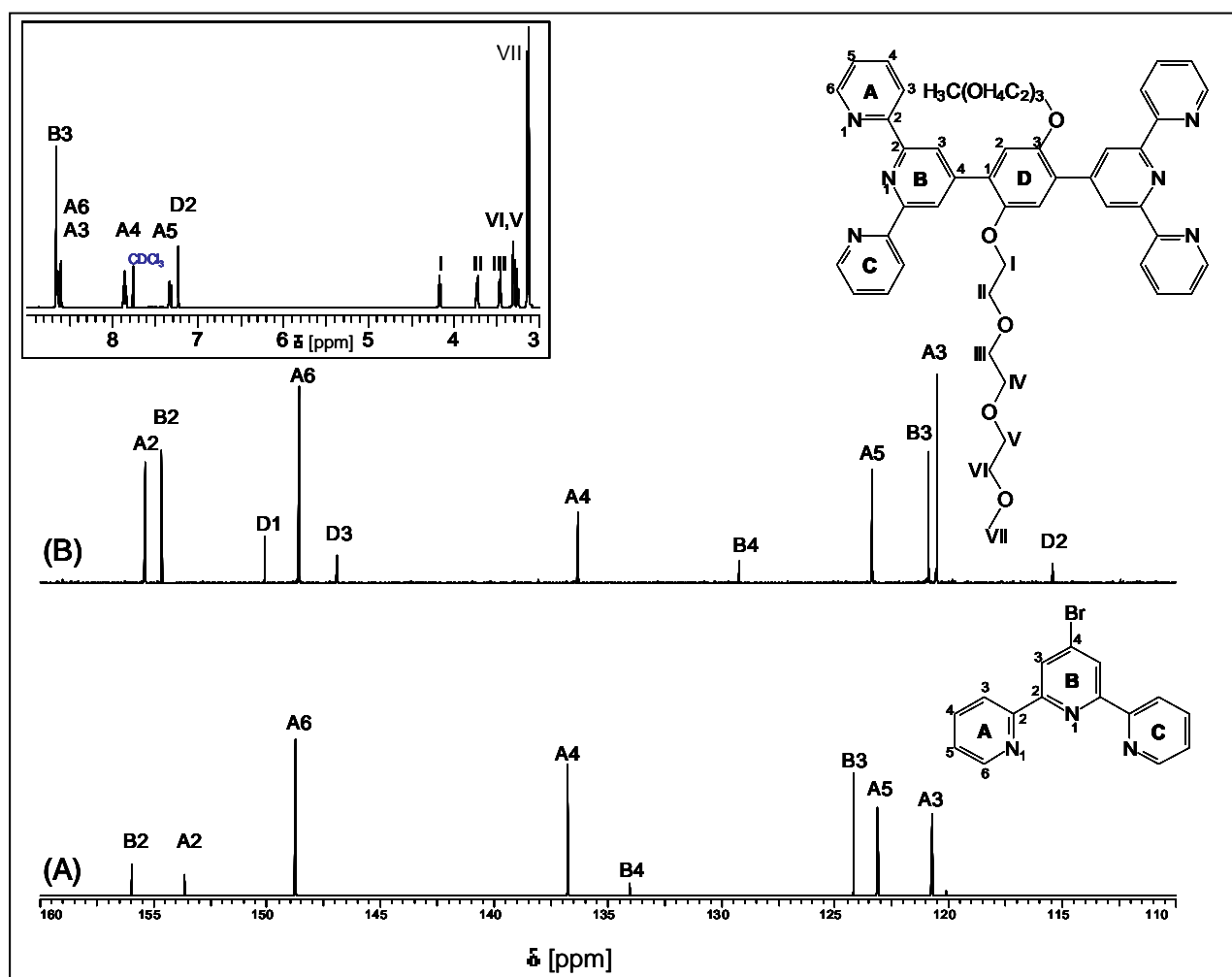


Abbildung 22: Aromatische Bereiche der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: der Bisterpyridinverbindung **7** (A); der Bromterpyridinverbindung **9** (B), aufgenommen in CDCl_3 bei Raumtemperatur. Im Inset ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7** dargestellt, aufgenommen in CDCl_3 bei Raumtemperatur.

Anders als bei der Darstellung des Ligandmonomeren **6** wurde im Verlauf dieser Reaktion die Benzoldiboronsäure **11** nicht mit einem 4-Bromphenylfragment umgesetzt, sondern mit einer Bromfunktionalität, welche direkt an einen Pyridinring gebundenen war. Ähnliche Verknüp-

fungsreaktionen wurden in der Literatur bereits für die Umsetzung von Arylboronsäuren mit 2-Brom-3-methylpyridin [107] oder 2,9-Dibrom-1,10-phenanthrolin [106, 108] beschrieben, wobei Ausbeuten von 80% an säulenchromatographisch gereinigtem Reaktionsprodukt erreicht wurden.

V Modellreaktionen und Polymersynthesen

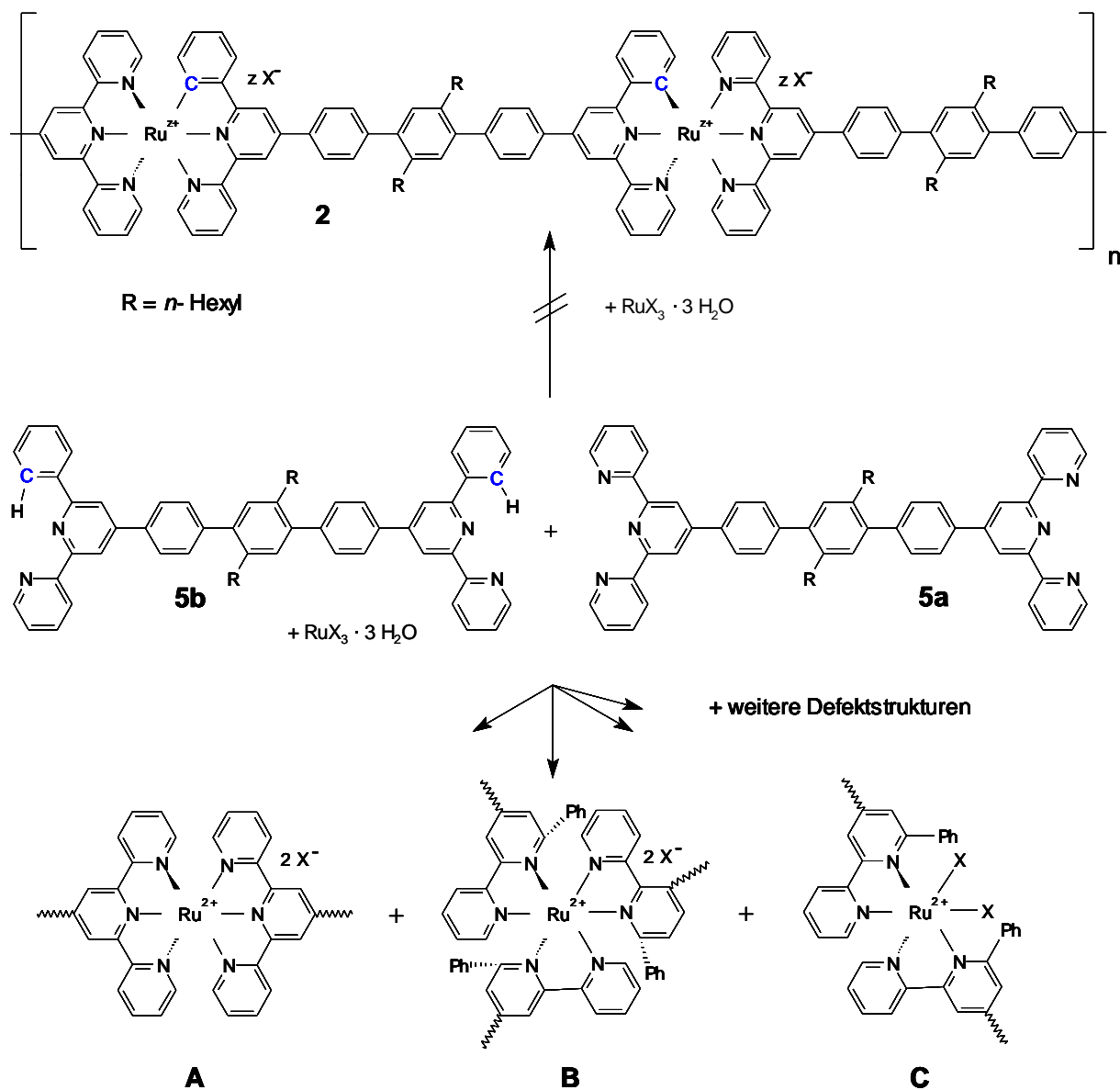
Nach der Synthese der Ligandmonomeren **5**, **6** und **7** in der erforderlichen Reinheit konnte nun deren Polykondensation durch Reaktion mit aktivierten Rutheniumverbindungen erfolgen. Zum Aufbau der in Schema 4 gezeigten Koordinationspolymere **2**, **3** und **4** wurden die Monomere **5a,b** sowie **6** und **7** eingesetzt. Da alle Polymere mittels Polykomplexierungsreaktionen aufgebaut werden sollten, bot sich an dieser Stelle das systematische Studium dieser bislang noch wenig angewendeten Polymerisationsart an. Daher wurde im Verlauf der vorliegenden Arbeit eine intensive Untersuchung der hinsichtlich Polymerisationsgrad und Strukturperfektion der Ketten günstigsten Polymerisationsbedingungen durchgeführt, die von ausführlichen Studien an ein- und zweikernigen Modellkomplexen begleitet wurde.

V.1 Koordinationspolymer **2**

Gemäß Kelch [49] werden Koordinationspolymere **1** durch Umsetzung reaktiver (bzw. aktivierter) Rutheniumionen mit dem *Bis*-Terpyridin-Ligandmonomeren **5a** als hochmolekulares Material erhalten (vgl. Schema 1 und Schema 2). Die dort gewählten Reaktionsbedingungen müssten sich prinzipiell auch zur Darstellung von Polymeren mit veränderten Seitenketten (wie im Falle der Polymere **3**) oder mit verkürzten Monomerliganden (wie im Falle von **4**) eignen. Ihre Synthese wird in den Kapiteln V.2 und V.3 diskutiert.

Beim Aufbau von Koordinationspolymeren **2** andererseits, der unter Bildung von $\{\text{RuN}_5\text{C}_1\}$ -Motiven verläuft, werden zwei unterschiedliche organische Ligandmonomere **5a** und **5b** mittels Rutheniumionen im Verhältnis 1:1:1 verknüpft. Bei der direkten Übertragung der von Kelch beschriebenen Route wäre hier mit der Bildung unerwünschter „Defektstrukturen“ ent-

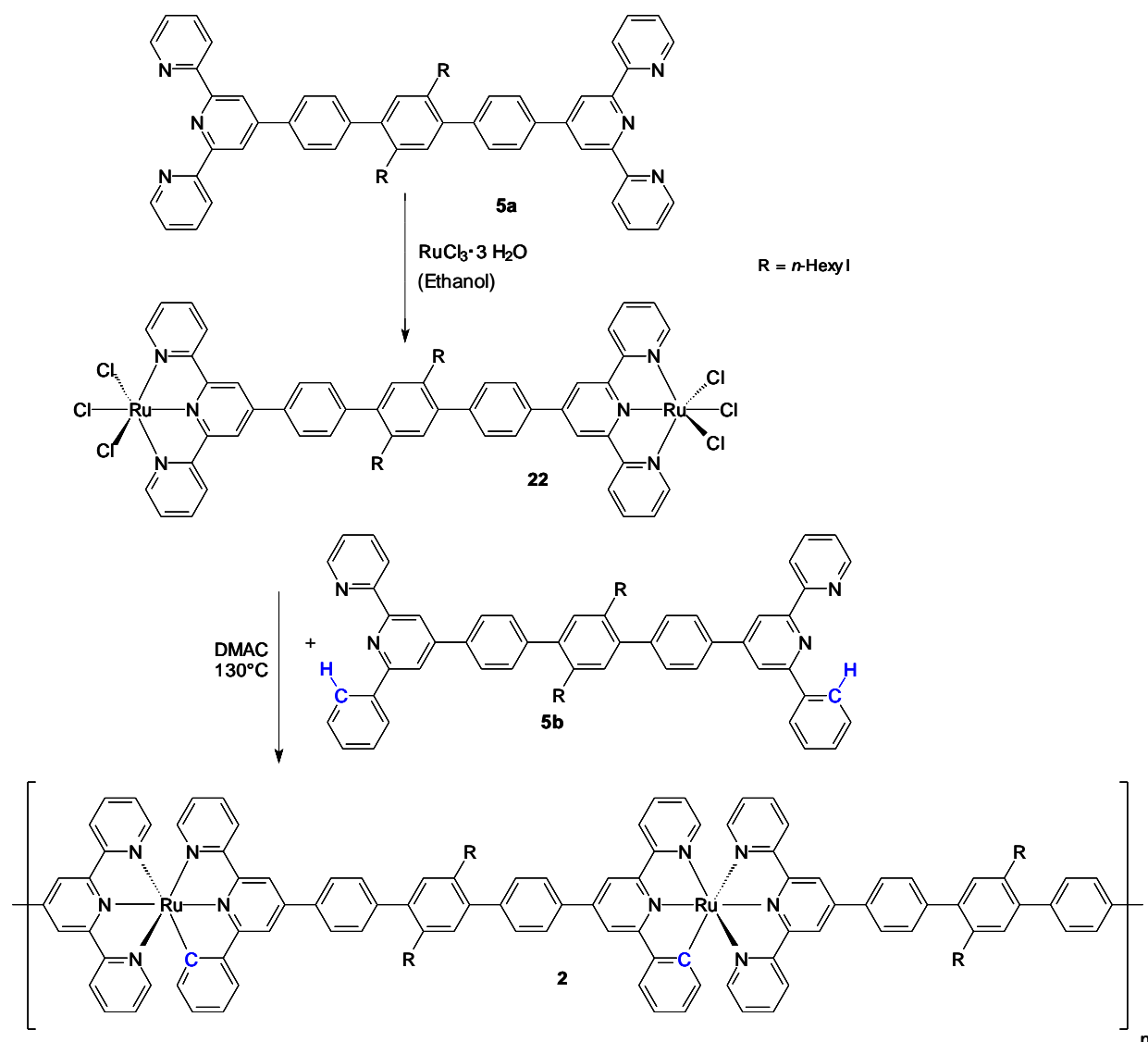
lang der Polymerhauptkette zu rechnen. Einige Beispiele derartiger Defektstrukturen sind in Schema 14 gezeigt (Strukturen A – C).



Schema 14

Gemäß Schema 14 könnten zum einen stabile *bis*-Terpyridinkomplexe gebildet werden, die den Aufbau der gewünschten RuN_5C_1 -Motive zurückdrängen (A). Weiterhin ist denkbar, dass die Reaktion von drei Einheiten von **5b** mit aktivierten Rutheniumionen zu *tris*-Bipyridinkomplexen (B) oder zum Einbau von Anionen bzw. Lösemittelmolekülen in die entstandene Komplexeinheit (C) führt. Im Fall (B) entstehen auf diese Weise Kettenverzweigungen, während im Fall (C) unter Bildung von thermodynamisch labilen Komplexzentren die Stabilität der Hauptkette verringert wird. Damit würden die entstandenen Defektstrukturen

den Aufbau regelmäßiger Polymerhauptketten verhindern und es resultierten Polymerketten mit sehr uneinheitlicher Konstitution. Um die Bildung dieser unregelmäßigen Strukturen zu vermeiden, musste die Vorgehensweise in der Synthese so modifiziert werden, dass eine möglichst vollständige Bildung dieser auch als $[\text{Ru}(\text{tpy})_1(\text{phbpy})_1]^+$ zu klassifizierenden Einheiten gewährleistet wird. Dies sollte durch eine Zweischnittstrategie gelingen, nach der ein Ligandmonomer **5a** zunächst durch die Reaktion mit zwei Äquivalenten an hydratisiertem RuCl_3 in die zweikernige Metallmonomerverbindung **22** überführt wird und diese anschließend mit einem weiteren Äquivalent Ligandmonomer **5b** unter Polymerbildung abreagiert.



Schema 15

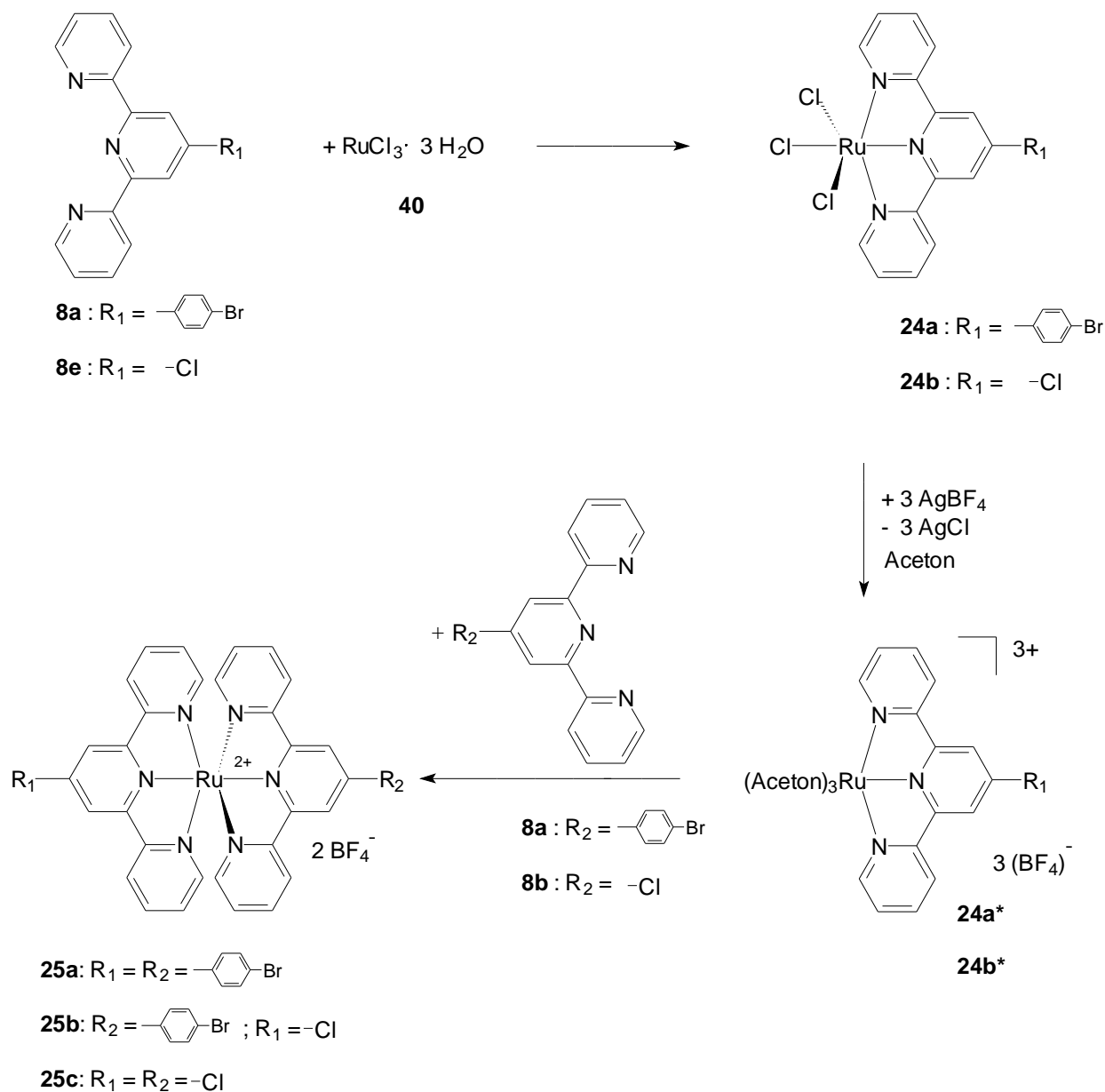
Die Darstellung der metallorganischen Verbindung **22** in so reiner Form, dass sie zur anschließenden Polymersynthese geeignet ist, war daher eine Aufgabe von zentraler Bedeutung

im Rahmen der vorliegenden Arbeit. Um ein solches reines und nebenproduktfreies Monomer **22** zu erhalten, musste die Methode seiner Darstellung optimiert werden. Dies wird nachfolgend beschrieben.

V.1.1 Metallorganische Monomerverbindung 22

Für die Synthese von **22** wurde angenommen, dass dessen Bildung ähnlich der literaturbekanntesten einkernigen Verbindung $[\text{Ru}(\text{tpy})\text{Cl}_3]$ erfolgen konnte [109]. Bei dieser Reaktion ersetzt ein Terpyridinligand unter geeigneter Reaktionsführung exakt drei leicht abspaltbare Wasserliganden des verwendeten $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Obwohl die nachfolgende Umsetzung des entstandenen Komplexes mit einem zweiten Terpyridin-Chelatliganden zum thermodynamisch begünstigten *bis*-Terpyridinkomplex $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]\text{Cl}_2$ führen müsste, konnten doch Bedingungen gefunden werden, unter denen nur der „Monokomplex“ nahezu ohne Auftreten weiterer Nebenprodukte entstand. Die Erklärung dafür liegt offensichtlich in einer kinetischen Hemmung der Reaktion mit dem zweiten Terpyridinliganden. Die Ursache ist eine im Vergleich zu den Wasserliganden erschwerte Abspaltung der Chloridliganden vom Ruthenium. Da darüber hinaus die im Reaktionsmedium unlösliche Monoterpyridinkomplexverbindung unmittelbar nach ihrer Entstehung ausfiel, gelang ihre nebenproduktfreie Bildung. Somit konnte auf der Basis dieses Literaturwissens davon ausgegangen werden, dass sich auf ähnliche Weise auch Monomer **22** bilden lassen sollte. Ein Risiko bestand allerdings darin, dass das Komplexmotiv hier zweimal am gleichen Molekül entstehen musste. Eine Anpassung der Reaktionsführung war somit vorgezeichnet.

Zur orientierenden Ermittlung geeigneter Reaktionsparameter wurde zunächst die Synthese von **24a,b** anhand der Umsetzung der leichter erhältlichen Modellliganden **8a,e** untersucht. Die verwendete Reaktionsabfolge ist in Schema 16 dargestellt: Zunächst wurde 4'-(*p*-Bromphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin **8a** oder 4'-Chlor-2,2':6',2''-terpyridin **8e** mit $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in siedendem Ethanol umgesetzt. Aus der Reaktionslösung fiel ein braunroter Niederschlag aus, der abfiltriert wurde. Auf diese Weise konnte das Reaktionsprodukt nach dem Trocknen ohne einen zusätzlichen Reinigungsschritt in etwa 85% iger Ausbeute erhalten werden.



Schema 16

Aufgrund der geringen Löslichkeit in allen gängigen Solventien konnte die Konstitution der Reaktionsprodukte nicht unmittelbar NMR-spektroskopisch analysiert werden, und massenspektrometrische Untersuchungen zeigten ausschließlich Fragmentierungsprodukte von **24a** oder **24b**, bei denen mindestens ein Chloridligand abgespalten war. Gemäß der ebenfalls in Schema 16 gezeigten Folgereaktion zu **25a**, **25b** und **25c** sollten jedoch gut lösliche und damit leichter untersuchbare Komplexverbindungen erhalten werden können. Daher wurde das unlösliche Reaktionsprodukt der ersten Umsetzung ein weiteres Mal mit **8a** bzw. **8e** zur Reaktion gebracht. Dazu erwies es sich als zunächst notwendig, die noch am Übergangsmetall von **24a,e** gebundenen Chloridliganden durch Reaktion mit AgBF_4 in Aceton - unter Bildung eines unlöslichen Silberchloridniederschlages - zu entfernen. Auf diese Weise wurde ein Austausch der Chlo-

ridliganden gegen elektrisch ladungsneutrale Acetonliganden erreicht. Die so entstandenen „aktivierten“ Rutheniumverbindungen waren aufgrund ihrer nun nur noch schwach gebundenen Liganden deutlich reaktiver als ihre Ausgangsverbindungen. Diese aktivierten Komplexe **24a*** oder **24b*** wurden anschliessend zusammen mit einem Äquivalent des jeweiligen Terpyridinliganden **8a** oder **8e** bei 120°C für 24 Stunden in DMAc zur Reaktion gebracht. Nach destillativer Entfernung des Lösemittels wurden repräsentative Proben des Reaktionsgemisches erhalten. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der so erhaltenen Reaktionsprodukte **25a**, **25b** und **25c** bestätigte zunächst das Vorliegen sehr reiner Verbindungen. Abbildung 23 zeigt beispielhaft den aromatischen Bereich des ¹H-NMR-Spektrums des Liganden **8a** zusammen mit dem Spektrum des Reaktionsproduktes **25a**. Wie man leicht verifiziert, können alle beobachteten Absorptionen den Wasserstoffatomen der jeweiligen Verbindung zugeordnet werden. Das Fehlen zusätzlicher Absorptionen belegt die Reinheit des Edukts **8a** und des Reaktionsproduktes **25a**

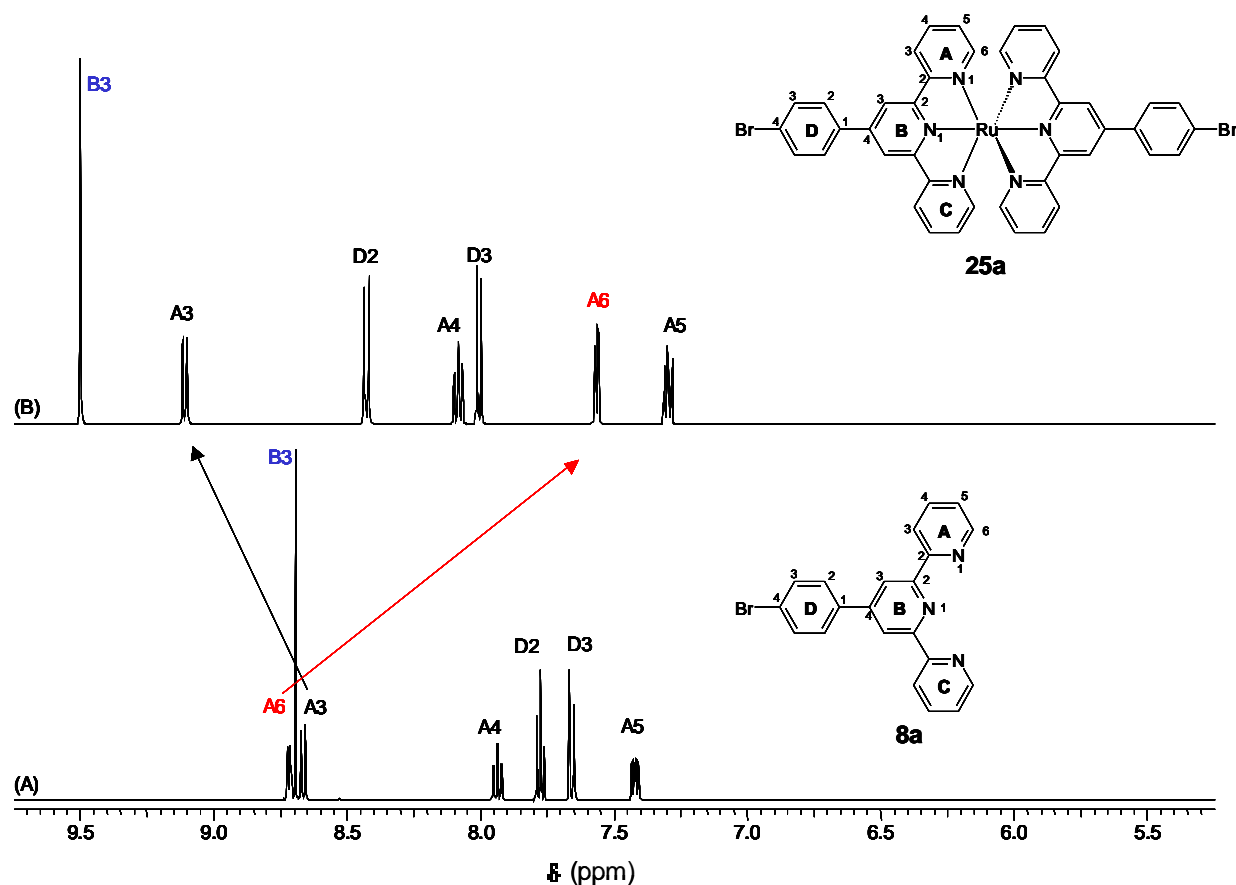
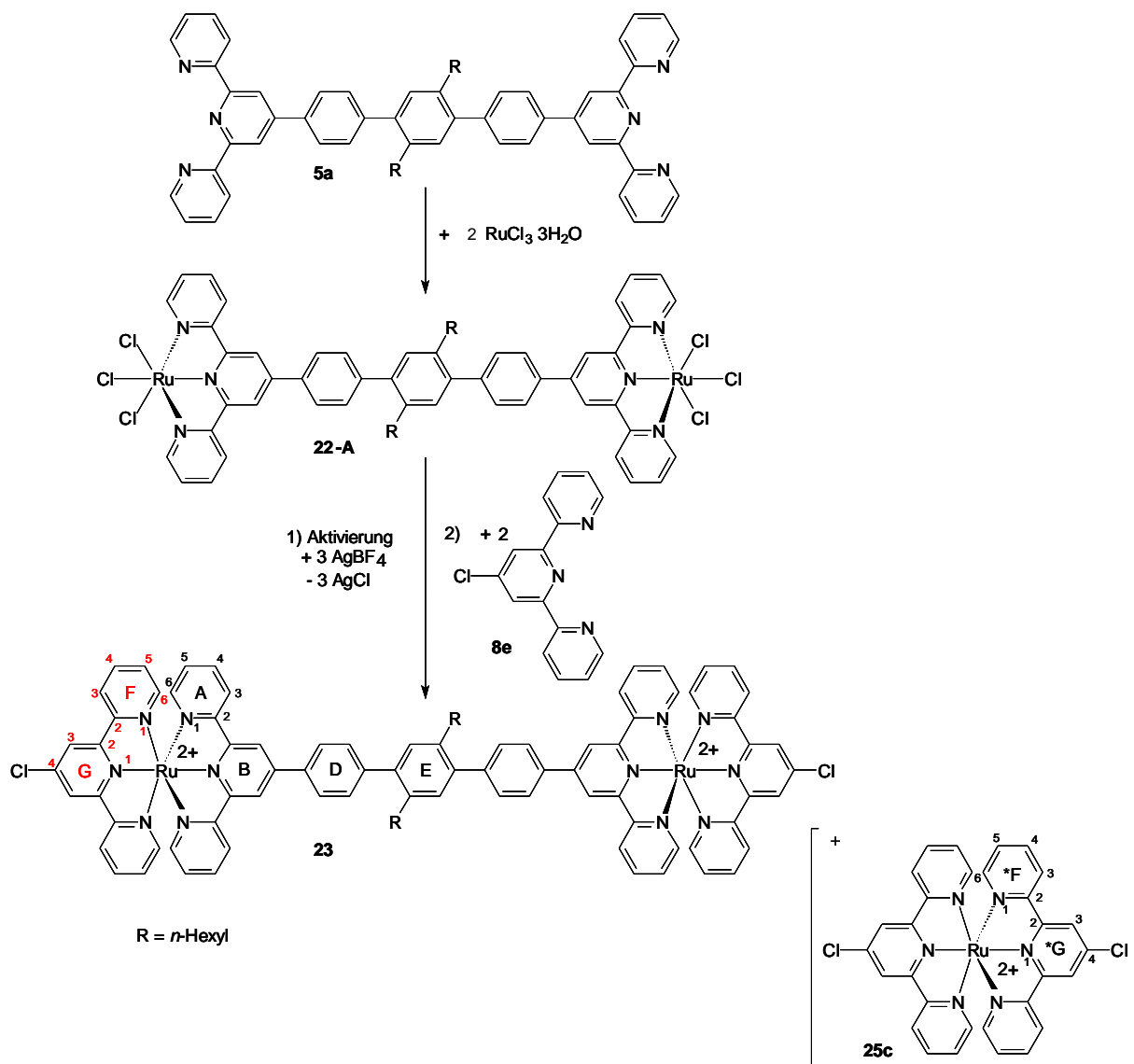


Abbildung 23: Aromatischer Bereich der ¹H-NMR-Spektren des Liganden **8a** (A) und von **25a** (B), aufgenommen in einer 4:1 (v/v) Mischung aus CDCl₃ und DMSO-d₆ (A) und DMSO-d₆ (B) bei Raumtemperatur.

Darüber hinaus verdeutlicht der Vergleich beider Spektren aus Abbildung 23 die veränderte elektronische Situation des Terpyridinliganden **8a** nach Einbindung in den Übergangsmetallkom-

plex. Die Verschiebung von Elektronendichte des komplex gebundenen Donorliganden **8a** in Richtung auf das Zentralion manifestiert sich in einer Signalverschiebung einiger Protonen zu tieferem Feld. Diese befinden sich entweder am zentralen Pyridinring oder sind ihm unmittelbar benachbart. Beispielsweise wird das Singulett des Atoms B3 ebenso tieffeldverschoben wie die Signale der Atome A3, D2 und D3. Hingegen bleiben die Absorptionen aller anderen Protonen entweder nahezu unverändert (A4, A5) oder sind sogar hochfeldverschoben (A6). Diese Hochfeldverschiebung ist auf das Magnetfeld zurückzuführen, dass vom Ringstrom des mittleren Pyridinrings des gegenüberliegenden Liganden erzeugt wird und das Magnetfeld am Ort des Protons A6 schwächt.

Aufgrund der hohen Reinheit der Folgeverbindung **25a**, ohne dass zwischenzeitlich ein Reinigungs- und Aufarbeitungsschritt erfolgt war, konnte darüber hinaus auch indirekt der selektive Umwandlungsprozess **8** → **24a** und somit die hohe Reinheit von **24a** nachgewiesen werden. Die bei der Synthese von **24a** angewendeten Reaktionsbedingungen sollten auch zur Umsetzung der Ligandmonomerverbindung **5a** mit $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ unter Bildung des Metallmonomeren **22** geeignet sein. Hierbei musste aber gewährleistet werden, dass sich beide Chelateinheiten des *Bis*-Terpyridinliganden mit Rutheniumchlorid umsetzen konnten, bevor es zur Ausfällung eines Reaktionsproduktes kam. Ebenfalls mussten weitere unerwünschte Nebenreaktionen vermieden werden, wie z.B. die prinzipiell denkbare Umsetzung von freien Terpyridineinheiten mit bereits entstandenen *Mono*-Terpyridin-Rutheniumkomplexen. Das geeignete Mittel zur Unterdrückung dieser Nebenreaktionen und zur Beschleunigung der Umsetzung des Terpyridinliganden mit Rutheniumchlorid war der Einsatz eines höheren Überschusses an Rutheniumchlorid gegenüber dem Ligandmonomeren **5a**. Innerhalb von 20 Minuten wurde daher eine ethanolische Lösung von **5a** zu 8 Äquivalenten in siedendem Ethanol gelösten $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ zugegeben. Nach wenigen Minuten bildete sich ein charakteristisch dunkelbrauner Niederschlag, der nach beendeter Reaktion abfiltriert und ohne weitere Reinigungsoperation in Ausbeuten um 90 % erhalten wurde. Die Reaktion zur Darstellung dieses Produktgemisches **22-A** ist in Schema 17 nochmals gezeigt.



Schema 17

Analog den einkernigen Verbindungen **25a** und **25b** war die Untersuchung der Konstitution und Reinheit der vermutlich zweikernigen Ruthenium(III)-Verbindung **22** mittels Massenspektrometrie oder NMR-Spektroskopie aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit nicht möglich. Wieder wurde daher eine kleine Probe von **22** mittels 4'-Chlor-2,2':6',2''-terpyridin **8e** gemäß Schema 17 in die leicht lösliche Verbindung **23** überführt. Dazu wurde **22** zunächst mit AgBF_4 aktiviert und nach Abtrennung des AgCl -Niederschlags mit zwei Äquivalenten 4'-Chlor-2,2':6',2''-terpyridin **8e** 24 Stunden in DMAc (N,N'-Dimethylacetamid) erhitzt. Nach Beenden der Reaktion wurde die Produktmischung durch Zugabe einer wässrigen KPF_6 -Lösung ausgefällt. Auf diese Weise wurde zum einen überschüssiges Ligandmonomer **8e** abgetrennt. Ebenso blieben Spuren nicht definierter, grünschwarz gefärbter Rutheniumverbindungen in der Reaktionslösung. Die Abtrennung dieser Bestandteile vom Reaktionsprodukt war wichtig, da diese aufgrund ihres z.T. para-

magnetischen Charakters die nachfolgenden NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Analysen hätten stören können. Mit Ausnahme dieser Bestandteile war der gebildete Produktniederschlag repräsentativ. Abbildung 24 zeigt den aromatischen Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des so erhaltenen Produktgemischs. Alle intensiven Absorptionen lassen sich den Atomen der in Schema 17 dargestellten Verbindung **23** zuordnen. Die mit Sternchen markierten, zusätzlichen Signale entsprechen den Atomen des mononuklearen Komplexes $[\text{Ru}(p\text{Cl-tpy})_2]^{2+}$ **25c**. Der Anteil dieses Produkts wurde nach Auswertung der Flächenverhältnisse der Signale von G3 und *G3 zu 10% bestimmt. Er musste durch Reaktion von noch in der Reaktionsmischung von **22** zusätzlich enthaltenen Rutheniumionen mit Ligand **8e** verursacht worden sein. Neben diesen kleinen Absorptionen der $[\text{Ru}(p\text{Cl-tpy})_2]^{2+}$ -Verunreinigung konnten jedoch keine weiteren Signale in den Spektren beobachtet werden, welche die Gegenwart anderer Verunreinigungen anzeigten und sich störend auf den späteren Polymerisationsprozess auswirken könnten.

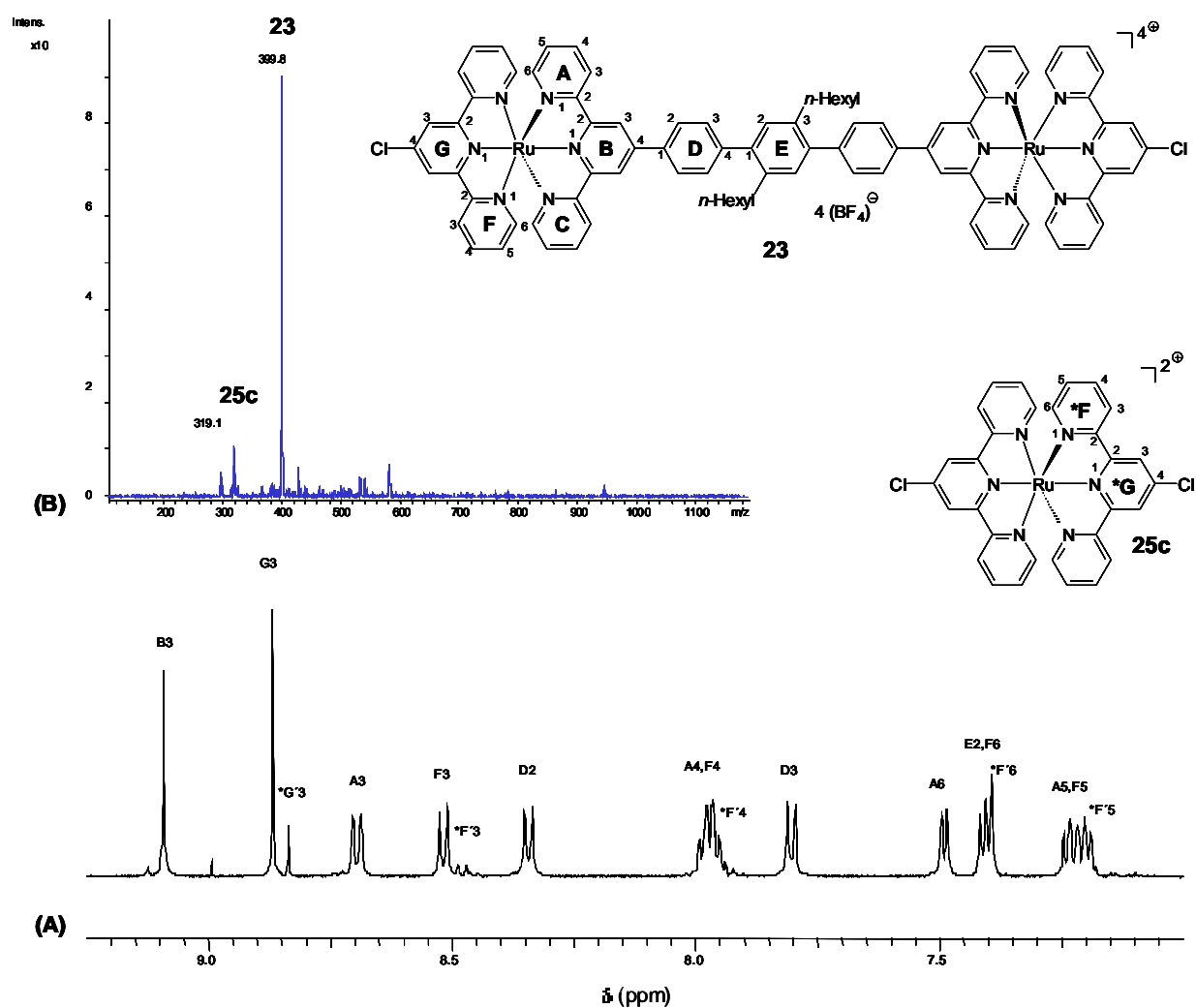


Abbildung 24: (A) $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des aromatischen Bereichs einer repräsentativen Reaktionsmischung von **23**, aufgenommen bei Raumtemperatur in CD_3CN ; (B) Massenspektrum (ESI-Methode) dieser Produktmischung.

Ein Beispiel der für dieses Produkt ebenfalls durchgeführten massenspektrometrischen Untersuchungen ist darüber hinaus in Abb. 24 (B) dargestellt. Neben Fragmentierungssignalen erkennt man einen Massenpeak bei $m/z = 399,8$ und ein Signal bei $m/z = 319,1$. Unter Berücksichtigung ihrer zweifach positiven Ladungen entsprachen diese Massenzahlen den Verbindungen **23** und **25c**. Demnach war das Hauptprodukt der Reaktion die gewünschte Modellverbindung **23**. Komplexverbindung **25c** hingegen wurde offensichtlich gebildet, weil noch überschüssiges RuCl_3 aus dem ersten Reaktionsschritt zugegen war. Damit war der Schluss zu ziehen, dass der sehr hohe Überschuss an $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bei der Synthese von **22** in der späteren Polymerisation zu Problemen führen könnte.

Das Verringern des hohen Rutheniumchlorid-Überschusses bei der Bildung von **22** sollte eine geeignete Maßnahmen sein, um ein Verschleppen von überschüssigem Rutheniumchlorid in das Metallmonomer **22** zu verhindern. Gemäß diesen Überlegungen wurde als nächstes eine ethanolsche Lösung des Liganden **5a** zur Lösung von Rutheniumchlorid in wasserfreiem Ethanol sehr rasch (innerhalb von 1 Minute) hinzugegeben. Dabei wurde ein Verhältnis von Bisterpyridinliganden und Rutheniumchlorid von nur noch etwa 1: 5 gewählt. Nach etwa 15 min Rühren und anschliessendem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde ein Teil des abgetrennten Niederschlages entsprechend der im vorigen Versuch beschriebenen Reaktionsbedingungen weiter mit **8e** umgesetzt, um zu besser charakterisierbaren Verbindungen zu gelangen. Wieder konnten letztere in Ausbeuten um 90% erhalten werden. Eine repräsentative Probe hiervon wurde mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie hinsichtlich Reinheit und Konstitution untersucht. Das in Abbildung 25 (oben) gezeigte ^1H -NMR-Spektrum der Produktmischung zeigt zwei zentrale Fakten: Zum einen können alle detektierten ^1H -NMR-Absorptionen den Atomen von Verbindung **23** zugeordnet werden. Zum anderen ergibt sich keine Evidenz mehr für das Nebenprodukt **25c**. Im ^1H -NMR zusätzlich detektierte Signale von sehr geringer Intensität waren vermutlich auf komplex-gebundene Silberverunreinigungen zurückzuführen. Die Reinheit von **23** wurde auf über 98% abgeschätzt. Massenspektrometrische Analysen und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen ebenfalls die nahezu nebenproduktfreie Bildung dieser Verbindung: Wie die Abbildung 25 (unten) zeigt, können auch alle ^{13}C -NMR-Signale den Atomen von **23** zugeordnet werden.

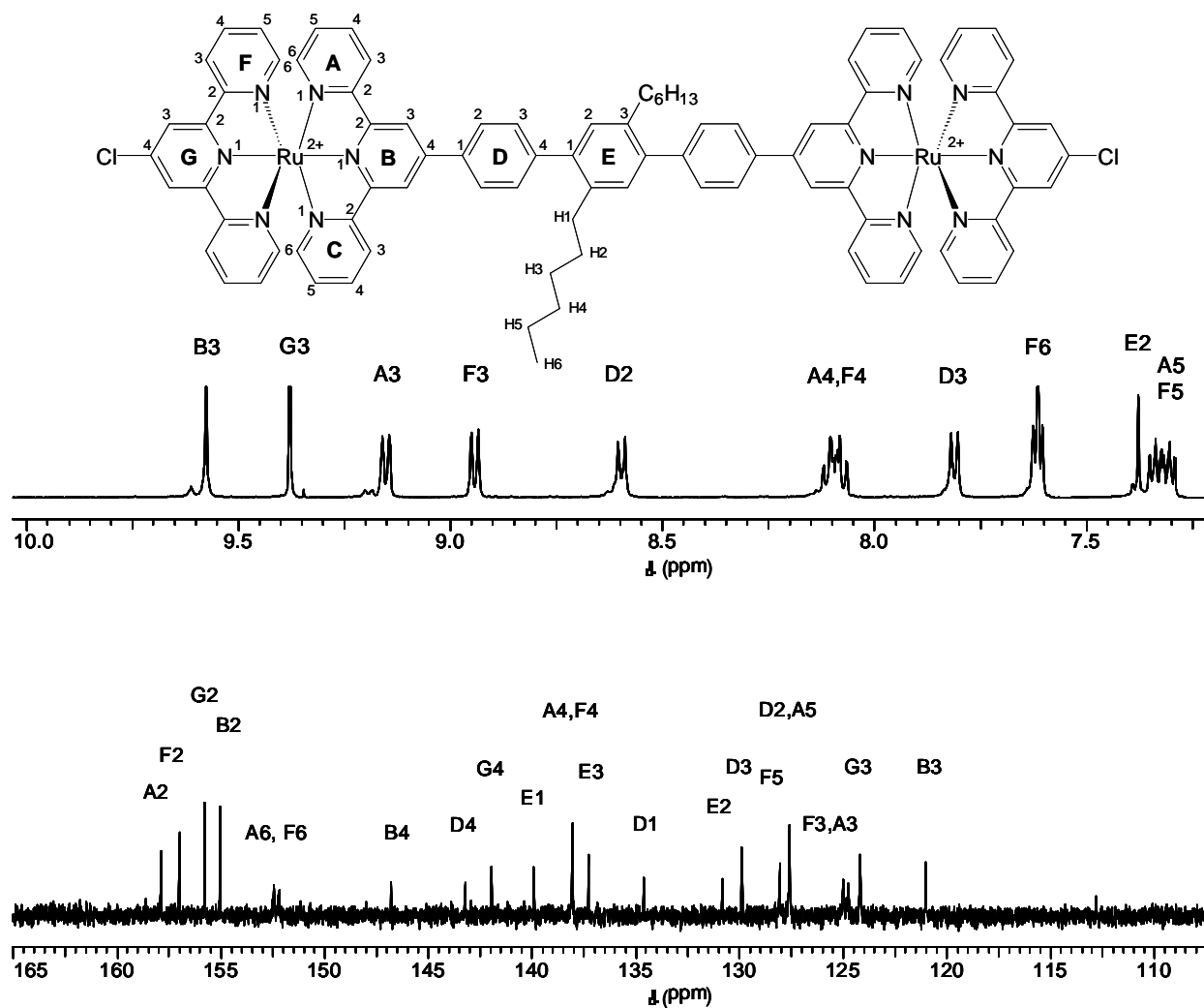


Abbildung 25: Aromatische Region eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (oben) und des $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums der Verbindung **23**, aufgenommen in $\text{DMSO-}d_6$ bei Raumtemperatur

Das auf diese Weise dargestellte, nebenproduktfreie Ligandmonomer **22** erschien daher für den Aufbau des Koordinationspolymeren **2** gemäß Schema 5 als gut geeignet. Damit aber hiermit wohldefinierte und hochmolekulare Polymere **2** aufgebaut werden konnten, war eine Reihe weiterer Modellumsetzungen notwendig. In diesen sollten optimale Reaktionsparameter ermittelt werden, die eine selektive und vollständige Bildung der $\{\text{RuN}_5\text{C}_1\}$ -Komplexe gewährleisten, die als kettenverknüpfende Elemente bei der Polymerisation wirken. Die vorgenommenen Modellumsetzungen werden im nächsten Kapitel näher erläutert.

V.1.2 Modellkomplexe mit Kohlenstoff-Metallbindungen

Modelluntersuchungen waren nicht nur zur Ermittlung optimaler Reaktionsführungen für die Synthesen von Metallmonomeren und Polymeren nach Schema 5 notwendig, sondern auch zum Erhalt gut aufgelöster NMR-Spektren niedermolekularer Referenzverbindungen. Mit deren Hilfe sollte es später möglich sein, eine zuverlässige Zuordnung der vermutlich sehr breiten und unstrukturierten Absorptionen in den NMR-Spektren der Polymere **2** vorzunehmen.

In der Literatur [110, 111, 112, 113] existierte zu Beginn der vorliegenden Arbeit bereits eine Reihe von Synthesevorschriften für $\{\text{RuN}_5\text{C}_1\}$ -Komplexverbindungen. Entsprechend dem Ziel, möglichst hochmolekulare Polymere aufzubauen, und der damit verbundenen Notwendigkeit, eine möglichst vollständige Komplexbildung zu erreichen, waren aber in Modellreaktionen Bedingungen aufzufinden, in der analog Schema 16 die selektive und möglichst quantitative Umsetzung von *mono*-Terpyridin-koordiniertem Rutheniumchlorid $\{[\text{Ru}(\text{terpy})\text{Cl}_3]\}$ mit einem Äquivalent eines 6-Phenyl-2,2'-bipyridinliganden wie **8b** möglich wird. Eine hierzu prinzipiell geeignete Vorschrift wurde bereits 1992 von Constable [114, 115] entwickelt. Er erhielt nach Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{tpy})\text{Cl}_3]$ mit einem Äquivalent 6-Phenyl-2,2'-bipyridin in 1,2-Ethandiol oder ethanolischer Lösung die entsprechende $\{\text{RuN}_5\text{C}_1\}$ -Komplexverbindung (Struktur 1), allerdings nur in Ausbeuten von etwa 40 %. Später konnte im Produktgemisch [116] eine zweite, nicht-cyclometallierte Verbindung (Struktur 2) festgestellt werden. Beide Strukturen sind in Abbildung 26 gezeigt.

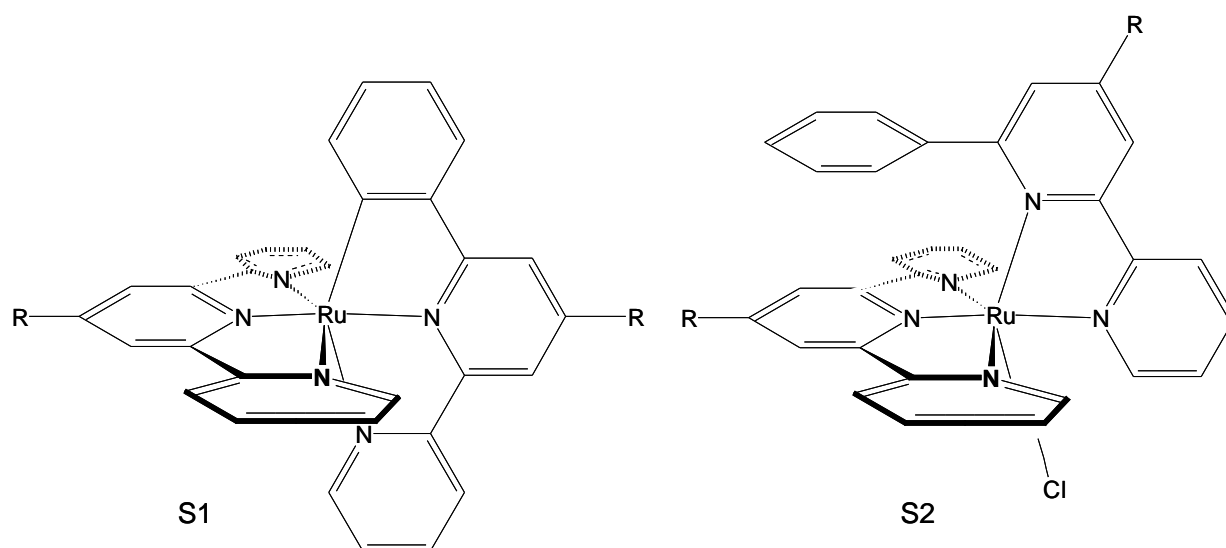


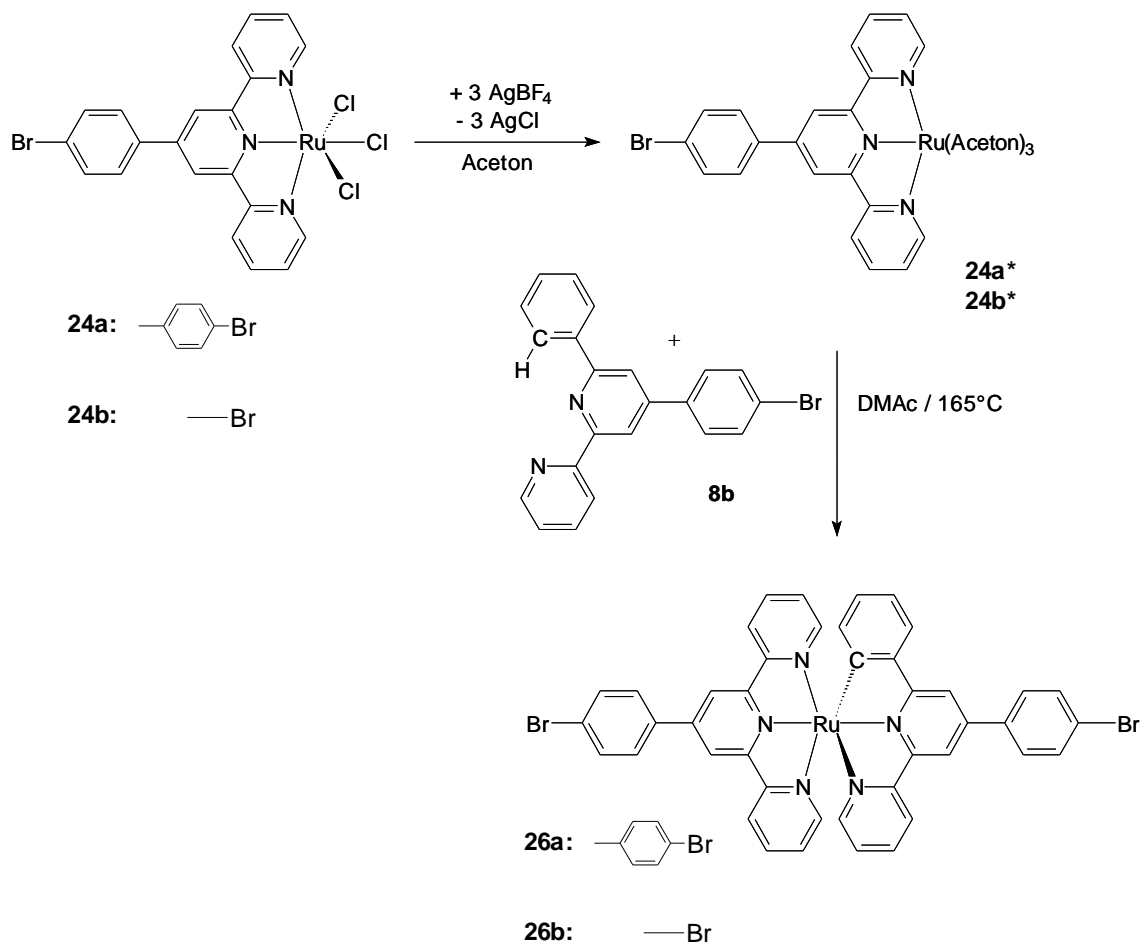
Abbildung 26: S1: Cyclometallierte Verbindung; S2: Nichtcyclometalliertes Reaktionsprodukt

Es gelang jedoch nicht, Spezies **S2** durch Erhitzen in Lösungen auf 110-120 °C in Verbindung **S1** zu überführen, obwohl der jeweilige Anteil im Produktgemisch je nach der zur Synthese gewählten Reaktionsführung unterschiedlich war: Beispielsweise führte die Reaktion in siedender Essigsäure weitestgehend zu nichtcyclometallierten Produkten **S2**, während bei der Verwendung von *n*-Butanol beide Produkte im Verhältnis von etwa 1:1 gebildet wurden. Gemäß [117] wird das gleichzeitige Auftreten der beiden Produkte **S1** und **S2** mit der auf zweierlei Weise möglichen räumlichen Annäherung des 6-Phenyl-2,2'-bipyridinliganden an das 2,2':6',2''-Terpyridinruthenium(III)chlorid erklärt. Sind die jeweiligen Komplexe erst einmal entstanden, so können die resultierenden kinetisch inerten Verbindungen nicht mehr ineinander überführt werden. Damit wäre nämlich notwendigerweise eine hinreichende kinetische Labilität der Komplexe verbunden. In welcher Weise das eingesetzte Lösemittel den Verlauf der Bildung der beiden Spezies beeinflusst, blieb aber ungeklärt. Aufgrund der deutlichen Beeinflussbarkeit der Anteile des jeweiligen Produktes **S1** oder **S2** durch das Lösemittel müssen aber prinzipiell Kriterien hierfür existieren. Vielleicht könnten diese sogar hinreichend sein, um die Entstehung von **S2** vollständig zu unterdrücken und so eine selektive Bildung von **S1** zu erlauben.

Da zur Ausbildung einer Metall-Kohlenstoffbindung das elektrophile Rutheniumzentrum formal mit einem Phenylcarbanion unter vorangegangener Protonenabspaltung verknüpft wird, könnte eine erfolgreiche Strategie wie folgt sein: Ein Protonen-lieferndes Lösemittel (z.B. Essigsäure) sollte dieser Cyclometallierungsreaktion entgegenwirken, während ein polares, aprotisches Lösemittel (z.B. DMAc) das abgespaltene Proton stabilisiert und damit die Geschwindigkeit der Protonenabstraktion erhöhen müßte, was zu einer verstärkten Bildung der cyclometallierten Verbindung führen könnte.

Weiterhin wäre es möglich, dass die Cyclometallierungsreaktion auch durch leichter abspaltbare Liganden des Ruthenium-Eduktes begünstigt oder behindert wird. Die am Metall befindlichen Liganden sollten, je nach Art und Größe, vermutlich einen erheblichen Einfluss auf die räumliche Orientierung des in Reaktion tretenden 6-Phenyl-2,2'-bipyridin-Liganden ausüben. Größere, fest haftende Liganden könnten so die Bildung der nichtcyclometallierten Spezies fördern. Deshalb sollte der Austausch der am Übergangsmetall stärker gebundenen Chloridliganden gegen leicht austauschbare Lösemittelmoleküle ebenfalls einen günstigen Einfluss auf die Bildung von $\{\text{RuN}_5\text{C}_1\}$ -Komplexen haben. In der Tat erhielt Sauvage [118] nach vorgeschalteter „Aktivierung“ mittels AgBF_4 bei der Umsetzung von 2,2':6',2''-Terpyridinruthenium(III)chlorid mit 2-(3-Pyridinyl-2-phenyl)-pyridin ein cyclometalliertes Reaktionsprodukt in Ausbeuten von etwa 80 %.

Zuletzt führte die Betrachtung der Stabilität der in der Literatur [119, 120] beschriebenen $\{\text{RuN}_5\text{C}_1\}$ -Komplexverbindungen (A) zu der Annahme, dass diese thermodynamisch stabiler sind als die des Typs (B). Die Bildung von (B) könnte somit kinetische Ursachen haben. Auf Basis dieser Annahme sollte eine Erhöhung der Reaktionstemperaturen ebenfalls einen günstigen Einfluss auf die Bildung der gewünschten cyclometallierten Verbindungen haben. Unter Berücksichtigung dieser Überlegungen sollten die im Folgenden beschriebenen Modifikationen der von Constable entwickelten Synthese höhere Ausbeuten ermöglichen, was zunächst anhand der einkernigen, cyclometallierten Referenzverbindungen **26a,b** überprüft werden sollte (Schema 18). Zunächst waren dazu die Rutheniumverbindungen **24a,b** aufzubauen.



Schema 18

Die Verbindungen **24a** und **24b** wurden nach der bereits in Schema 17 gezeigten Umsetzung des Terpyridinliganden **8b** mit $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ erhalten. Nach ihrer Aktivierung mittels AgBF_4 in Aceton schloss sich eine weitere Umsetzung mit äquimolaren Mengen von 4'-(*p*-Bromphenyl)-6'-phenyl-2,2'-bipyridin **8b** in siedendem DMAc an. Im Verlauf der 24-stündigen Reaktion trat eine charakteristisch dunkelviolette Farbe auf, welche die Anwesenheit des cyclometallierten Reaktionsproduktes anzeigte. Nach Zugabe von Wasser fiel das

Reaktionsprodukt aus der Lösung aus. Die ausgefällte Produktmischung war gut in DMSO oder Aceton löslich, so dass NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Charakterisierung herangezogen werden konnten. Abbildung 27 zeigt beispielhaft die erhaltenen NMR-Spektren des auch in Lösung stabilen Reaktionsprodukts **26a**.

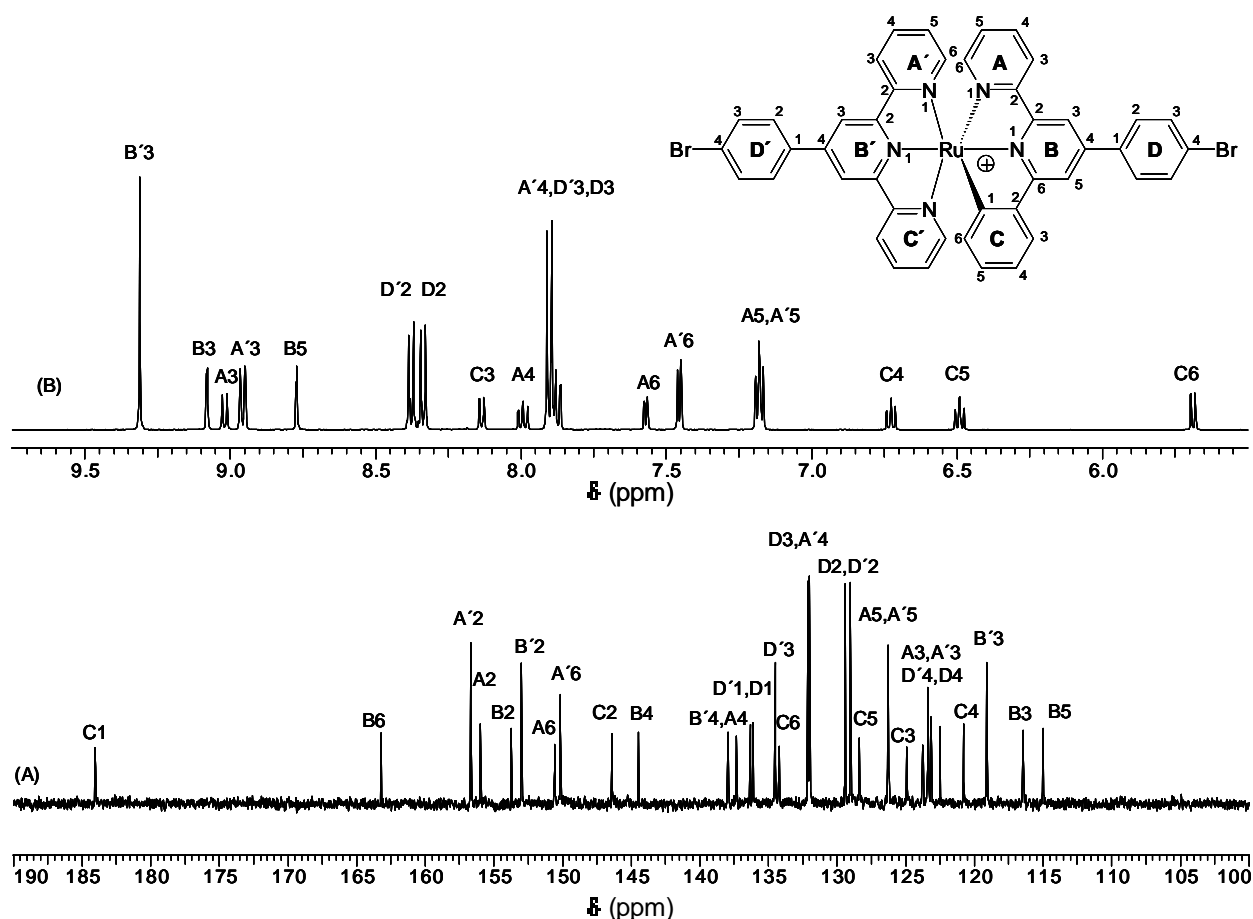


Abbildung 27: ^1H -NMR-Spektrum und ^{13}C -NMR-Spektrum (aromatischer Bereich) von **26a**, gelöst in DMSO-d_6 bei Raumtemperatur.

Man erkennt in Abbildung 27 (B) gut aufgelöste Signale, die nach Vergleich mit literaturbekannten Referenzverbindungen [36, 117] vollständig den Protonen der Verbindung **26a** zugeordnet werden. Auffällig ist die in Übereinstimmung mit der Literatur festgestellte, charakteristische Hochfeld-Verschiebung der Signale des cyclometallierten Phenylrings. Nach Zuordnung der Protonensignale werden die ^{13}C -NMR-Absorptionen von **26a** analysiert. Wie Abbildung 27 (A) zeigt, können auch hier alle Signale den Kohlenstoffatomen von **26a** zugeordnet werden. Charakteristisch ist die enorme Tieffeld-Verschiebung des mit dem Übergangsmetallatom verbundenen Kohlenstoffatoms C1.

Da zur Auswertung der ^{13}C -NMR-Spektren keine Vergleichsspektren zur Verfügung standen, war die Anwendung zweidimensionaler NMR-spektroskopischer Verfahren notwendig, um alle Signale richtig zuzuordnen. Zunächst wurden die tertiären Kohlenstoffatome von **26a** mittels zweidimensionaler ^1H - ^{13}C -HSQC-NMR-Spektren anhand der Kreuzkopplungssignale der mit Protonen verbundenen vicinalen Kohlenstoffatome bestimmt. In Abbildung 28 ist ein charakteristisches zweidimensionales ^1H - ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrum von **26a** gezeigt. Tertiäre Kohlenstoffatome sind an den entsprechenden Kreuzkopplungssignalen des ^1H -NMR-Spektrums mit dem ^{13}C -NMR-Spektrum gekennzeichnet.

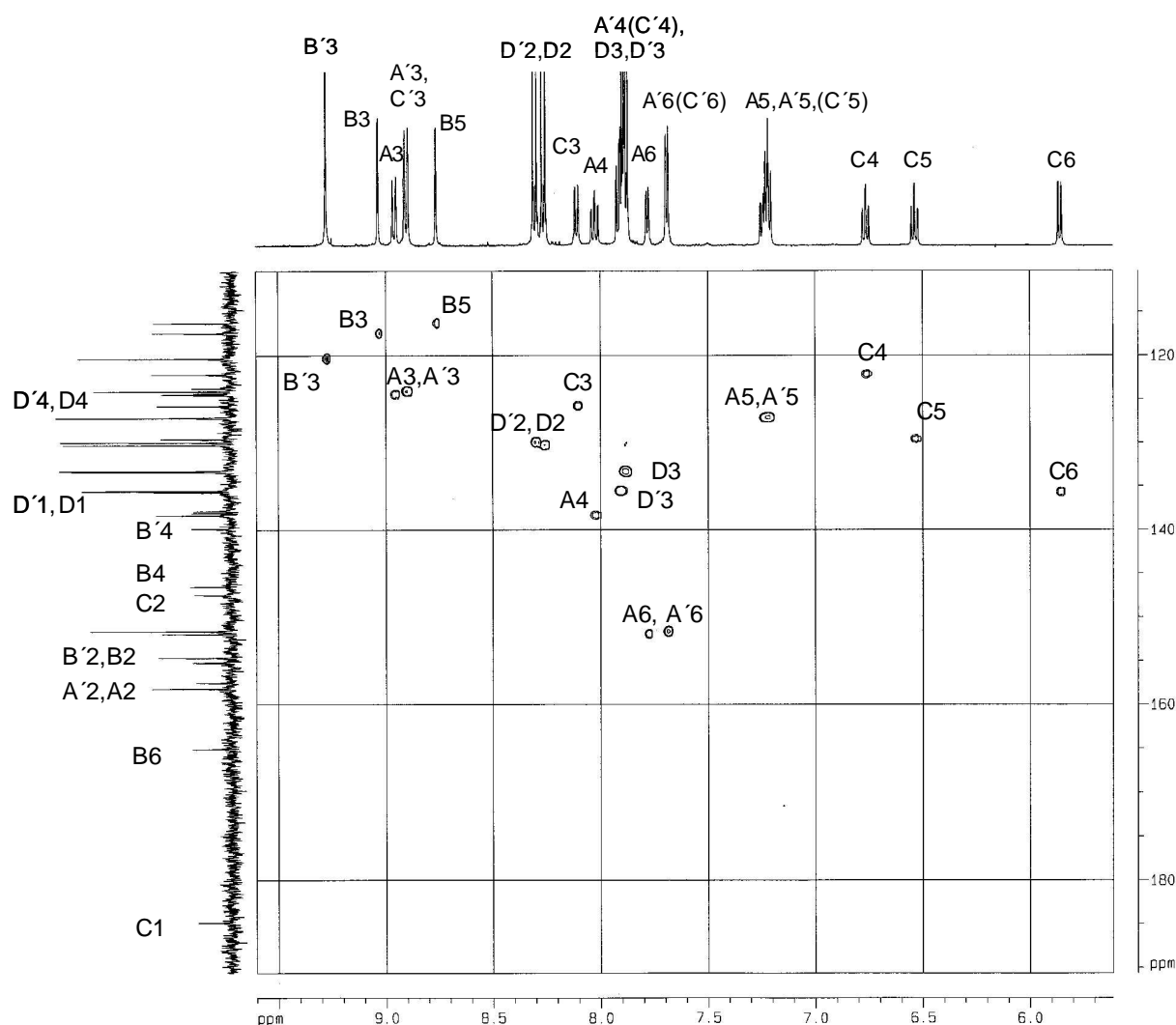


Abbildung 28: ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum des einkernigen Modellkomplexes **26a**, aufgenommen in Aceton- d_6 bei Raumtemperatur. Mit dieser Methode nicht zuzuordnende quartäre Kohlenstoffatome sind am linken Rand eingetragen.

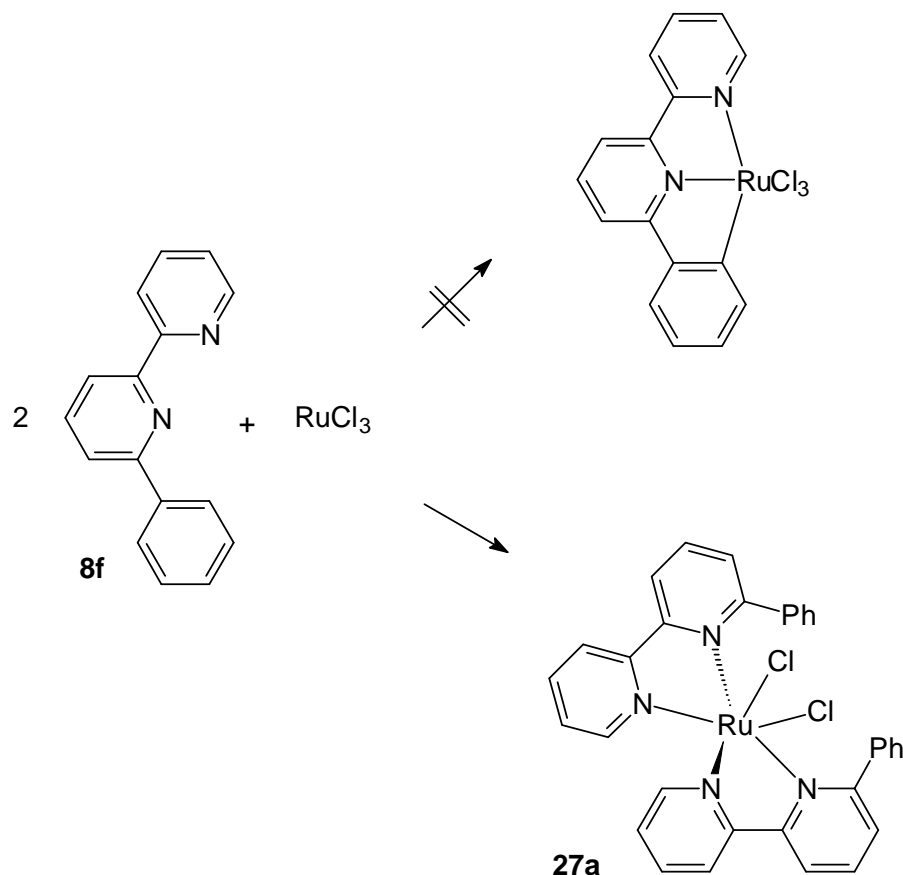
Die Zuordnung der so nicht erfaßten quartären Kohlenstoffatome erfolgte anschliessend mit Hilfe von ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR-Spektren. Hierbei erlaubten skalare 2J- oder 3J- Kopplungen

der Protonen mit den Kohlenstoffatomen eine genaue Zuordnung der quartären Kohlenstoffatome mittels entsprechender Kreuzkopplungssignale. Die auf diese Weise zugeordneten Absorptionen der quartären Kohlenstoffatome von **26a** sind zusätzlich im ^{13}C -NMR-Spektrum von Abbildung 28 am linken Rand gekennzeichnet.

Mit der Zuordnung sämtlicher Signale zu den jeweiligen Atomen von Verbindung **26a** erscheint die Struktur gesichert. In keinem der hier gemessenen NMR-Spektren ergab sich ein Hinweis auf eventuell entstandene Nebenprodukte. Daher konnte die Reinheit der aus der Reaktionslösung ausgefällten Modellverbindung auf über 98% abgeschätzt werden. Auch die Analyse der zweiten Modellverbindung **26b** ergab eine nahezu nebenproduktfreie Bildung dieser Komplexverbindung nach Ausfällung mittels Wasserzugabe. Eine Bestätigung zu der eben diskutierten Analyse mittels NMR-Spektroskopie lieferten massenspektrometrische und elementaranalytische Untersuchungen. Allerdings können bei der Fällprozedur lösliche Nebenprodukte abgetrennt worden sein, die im Fall einer Polymersynthese im Reaktionsprodukt enthalten blieben. Um dies zu klären, wurde das Lösemittel der nach der Fällprozedur verbleibenden Lösung abdestilliert. Der in sehr geringen Ausbeuten erhaltene feste Rückstand konnte mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden. Die in DMSO-d_6 gelöst verbliebenen Bestandteile zeigten stark verbreiterte Signale an, was auf Spuren an Ru(III)-Verbindungen hinwies, deren Auftreten bereits im vorhergehenden Kapitel diskutiert wurde. Nach diesen Versuchen sollten sich die hier getesteten Bedingungen daher ebenfalls gut zum Aufbau hochmolekularer Koordinationspolymerer **2** eignen. Weiterhin konnte bereits eine deutliche Veränderung der Löslichkeit der Komplexe **26a** und **26b** gegenüber der von **25a** oder **25b** festgestellt werden: **26a** und **26b** konnten im Gegensatz zu den bislang betrachteten $\{\text{RuN}_6\}$ -Komplexen auch in weniger polaren Medien wie Aceton gelöst werden.

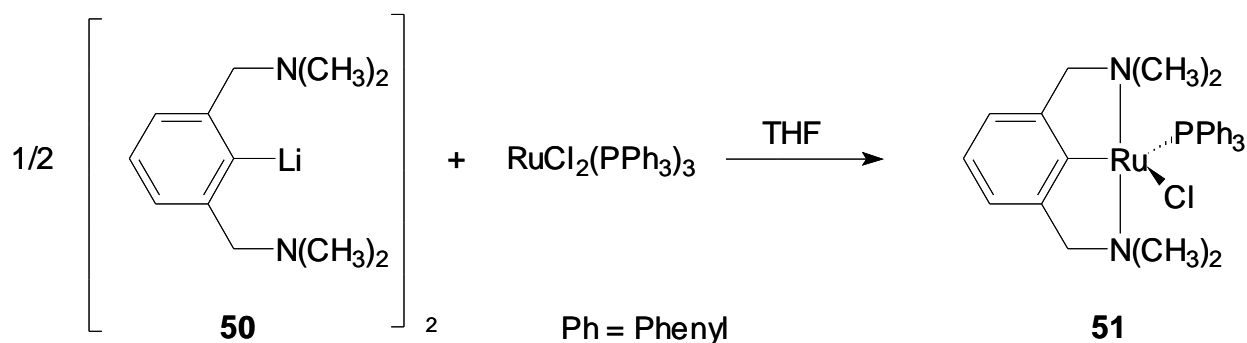
Nachdem nun offensichtlich geeignete Bedingungen für die Bildung von $\{\text{RuN}_5\text{C}_1\}$ -Komplexen auch in Polymersynthesen vorlagen, galt das Interesse auch einem ebenso leistungsfähigen Weg zu $\{\text{RuN}_4\text{C}_2\}$ -Motiven, in denen beide Terpyridinliganden durch Liganden des Typs **8b** ersetzt waren. Auch für deren Darstellung waren Bedingungen zu finden, die den Aufbau in hohen Ausbeuten und frei von Nebenreaktionen möglich machen. Constable [121] fand 1990, dass bei der Umsetzung einer 1:2-Mischung von Rutheniumchlorid mit 6-Phenyl-2,2'-bipyridin **8f** eine Komplexverbindung **27a** in einer Ausbeute von etwa 50% auftrat (Schema 19), ohne dass eine Cyclometallierungsreaktion erfolgte. Darin sind die Liganden

nur als Bipyridinliganden an das Zentralion gebunden. Unter den dort gewählten Reaktionsbedingungen erschien somit eine Bildung von $\{\text{RuN}_4\text{C}_2\}$ -Komplexen nicht zu erfolgen.



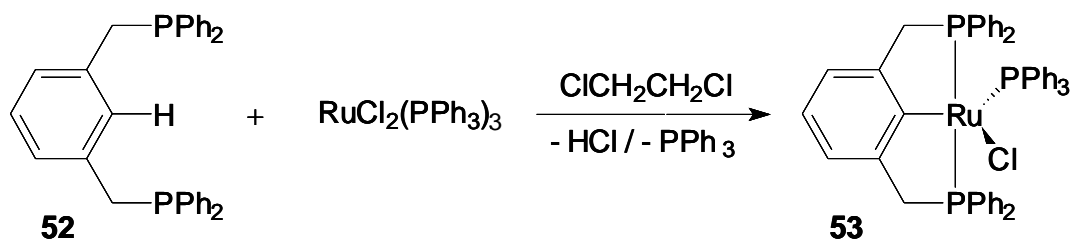
Schema 19

Deshalb war es zunächst das Ziel, die Bildung einer cyclometallierten Komplexverbindung zu erreichen, welche nur einen tridentaten Liganden besaß. Nach deren Isolierung sollte anschliessend eine weitere Reaktion mit einem zweiten Molekül **8b** zu einer Verbindung erfolgen, die an einem Rutheniumatom zweifach cyclometalliert war. Die für ein solches schrittweise Vorgehen geeigneten Reaktionsbedingungen und Ausgangsverbindungen waren aufzufinden. Van Koten [122, 123] konnte ein anderes Ruthenium-Edukt zur erfolgreichen Darstellung von cyclometallierten Bis(dimethyl-aminomethyl)arylruthenium-Verbindungen einsetzen, das Tris-((triphenylphosphin)-dichloro)ruthenium. Aufgrund der Raumerfüllung seiner Phosphinliganden besitzt diese Verbindung nur fünf Liganden. Nach Schema 20 entsteht nach Reaktion mit der dimeren Organolithiumverbindung **50** unter Abspaltung von Triphenylphosphin unter Transmetallierung die cyclometallierte Komplexverbindung **51** [122].



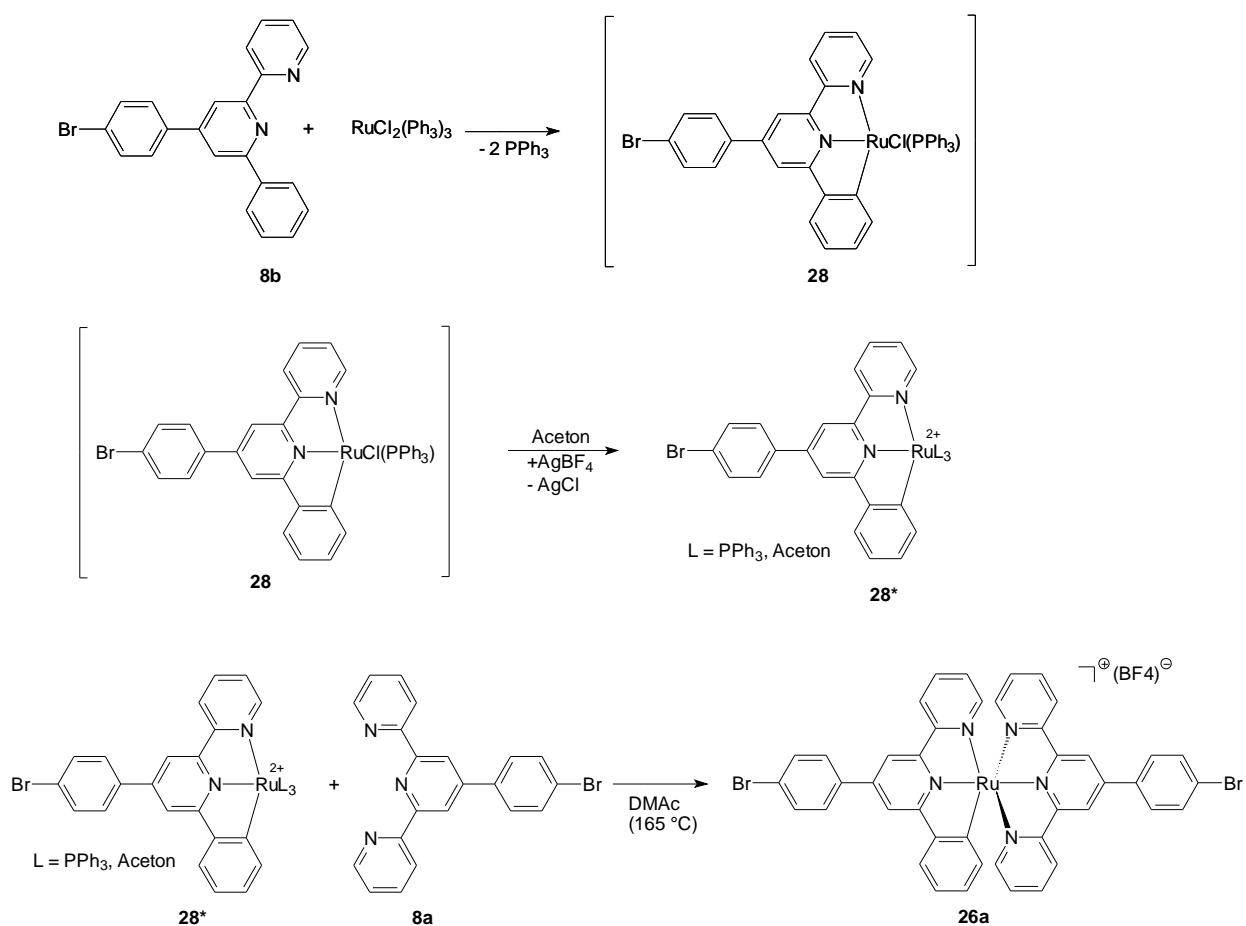
Schema 20

Hierin ist ein *N*-{3-[(Dimethylamino)methyl]benzyl}-*N,N*-dimethylamin-Anion als tridentater Ligand am Übergangsmetall gebunden, als zusätzliche Liganden noch ein Halogeno- und ein Triphenylphosphinligand. Die Koordinationsgeometrie, die durch die große Raumerfüllung des Triphenylphosphinliganden verursacht wird, kann am besten als eine angenähert quadratisch-pyramidale Anordnung beschrieben werden. Diese Struktur wurde mittels Röntgenstrukturanalyse (nach formaler Substitution des Chlorliganden) am kristallinen Feststoff des Jod-substituierten Derivats von **51** nachgewiesen [124]. Hierbei wirkt der Aryl-Diamin-Ligand wie ein terdentates Ligandsystem und besetzt die quadratische Basis der Pyramide ($\angle (\text{N-Ru-N}) = 147.59^\circ$). Das Jodatome besetzt die vierte Position dieser Basis ($\angle (\text{C-Ru-I}) = 160.44^\circ$), während der Triphenylphosphinligand apizentrisch koordiniert ist ($\angle (\text{C-Ru-P}) = 92.19^\circ$). Die Natur dieser Liganden macht den Komplex zu einer 16-Elektronenverbindung. Eine Cyclometallierungsreaktion mittels *Tris*-((triphenylphosphin)-dichloro)ruthenium, ohne dass zuvor eine Lithiierung des aromatischen Liganden erfolgen musste, gelang hingegen erst bei Einsatz von Diphenyl-3-[(diphenylphosphino)-methyl]benzyl-phosphin **52** (Schema 21) [125].



Schema 21

Die höhere Tendenz dieses Liganden zur Ausbildung von Kohlenstoff-Metallbindungen kann nach [126] auf die größere Bindungsstärke der Metall-Phosphor-Bindung zurückgeführt werden. Daher ist die für eine Cyclometallierung notwendige Wechselwirkung mit dem Metall-



Schema 23

Für diese erste Umsetzung wurde wasserfreies *n*-Butanol als Lösemittel eingesetzt. Im Verlauf von einigen Stunden bildete sich ein in der dunkelrot gefärbten Reaktionslösung unlösliches Reaktionsprodukt. Dieser dunkle, feinkristalline Niederschlag wurde abfiltriert und ohne weitere Reinigung in Ausbeuten von 80% erhalten. Beim erneuten Auflösen dieses zunächst in DMSO oder Ethanol vollständig löslichen Reaktionsprodukts fiel allerdings nach kurzer Zeit selbst in sauerstofffreier Atmosphäre ein braunschwarzer Niederschlag aus. NMR-Experimente, die an der in Lösung verbliebenen Substanz vorgenommen wurden, zeigen stark verbreiterte Signale im aromatischen Bereich, anhand derer kein Strukturbeweis für Verbindung **28** möglich war.

Massenspektrometrische und elementaranalytische Untersuchungen ergaben jedoch deutliche Hinweise darauf, dass die in Schema 23 gezeigte Verbindung **28** tatsächlich entstanden war. Ein letztendlicher Beweis, dass sich im Verlauf der oberen Reaktion tatsächlich eine cyclometallierte Verbindung gebildet hatte, war so aber natürlich ebenfalls nicht möglich. Dies wiederum sollte aber mit Hilfe einer weiteren Umsetzung des vermuteten Reaktionsproduktes **28**

mit einem Äquivalent an **8a** gelingen: Sollte dabei nebenproduktfrei eine $\{\text{RuN}_5\text{C}_1\}$ -Komplexverbindung entstehen, dann wäre daraus indirekt zu schließen, dass tatsächlich auch ein nebenproduktfreies Edukt **28** für diese Reaktion eingesetzt worden war (Schema 23).

Analog der bereits in Schema 18 gezeigten Aktivierung erschien auch hier zunächst die Entfernung eines Chloridliganden in einer vorgelagerten Reaktion mittels AgBF_4 in Aceton sinnvoll. Dabei musste aber berücksichtigt werden, dass die Zugabe des Silbersalzes auch zur Komplexbildung von Silberionen und dem Triphenylphosphin führen könnte. Um dies gegebenenfalls zu kompensieren, wurden etwa 1,5 Äquivalente AgBF_4 zur Lösung der vermuteten Verbindung **28** gegeben. Nach Abfiltrieren des entstandenen Silberchloridniederschlags wurde die auf diese Weise aktivierte Verbindung mit Terpyridinligand **8a** in DMAc zur Reaktion gebracht. Ein intensiv violett gefärbtes Reaktionsprodukt wurde nach einer Reaktionszeit von 24 h bei 130°C durch Zugabe von Wasser aus der Reaktionsmischung gefällt. Nach dem Trocknen erhielt man diesen Niederschlag in Ausbeuten um 90%. Zur Bestimmung der Konstitution des Reaktionsprodukts wurde eine NMR-spektroskopische Analyse vorgenommen. In Abbildung 29 ist der aromatische Bereich des ^1H -NMR-Spektrums abgebildet.

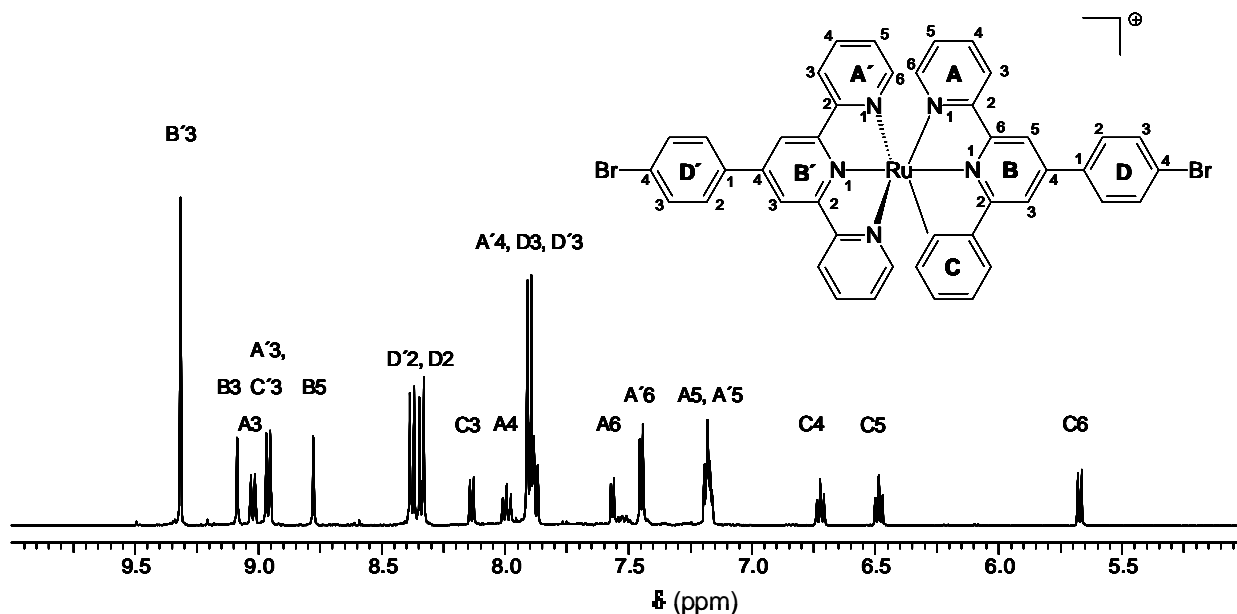
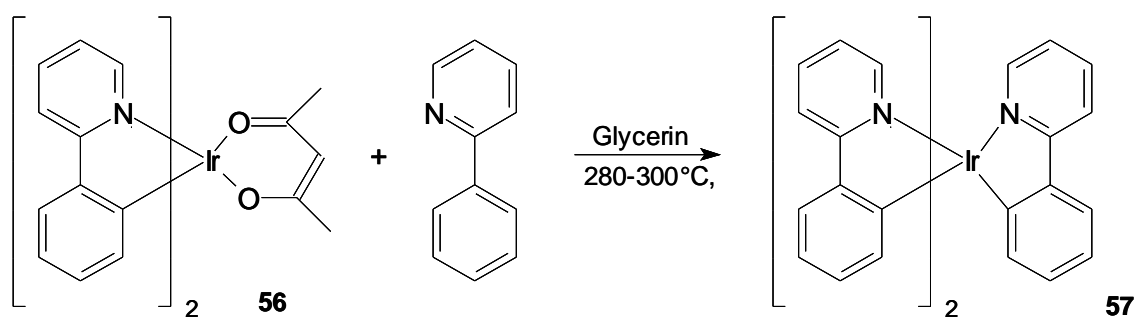


Abbildung 29: Aromatischer Bereich des ^1H -NMR-Spektrums einer gemäß Schema 23 erhaltenen, repräsentativen Produktmischung **26a** in $\text{DMSO}-d_6$

Alle in diesem Spektrum beobachtbaren Absorptionen lassen sich den Wasserstoff-Atomen der Verbindung **26a** zuordnen. Nebenprodukte scheinen allenfalls in geringem Maße vorhanden zu sein. Ihr Anteil wurde auf weniger als 5% abgeschätzt. Mit der so festgestellten, nahezu nebenproduktfreien Bildung der Komplexverbindung **26a** konnte man davon ausgehen, dass die zuvor dargestellte Verbindung **28** tatsächlich auch bereits als cyclometallierte Spe-

zies vorgelegen hatte. Andernfalls hätte der Anteil an z.B. nicht cyclometallierter Verbindung deutlich höher sein müssen, wodurch aber zahlreiche zusätzliche Signale hätten detektierbar werden müssen. Allerdings lag der Anteil an Nebenprodukten in dem gemäß Schema 25 erzeugten Reaktionsprodukt **26a** ($\approx 95\%$ Reinheit) doch etwas höher als in der nach Schema 19 erzeugten Verbindung **26a** (Reinheit $\geq 98\%$). Gemäß den Ausführungen in Kapitel 3.1.1 war zum Aufbau hochmolekularer Polykondensate aber eine in hohen Ausbeuten und hoher Einheitlichkeit verlaufende Reaktion zwingend erforderlich. Dies schloss damit einen Einsatz dieser letzten Reaktionsroute für die Bildung wirklich hochmolekularer Koordinationspolymerer **2** leider aus.

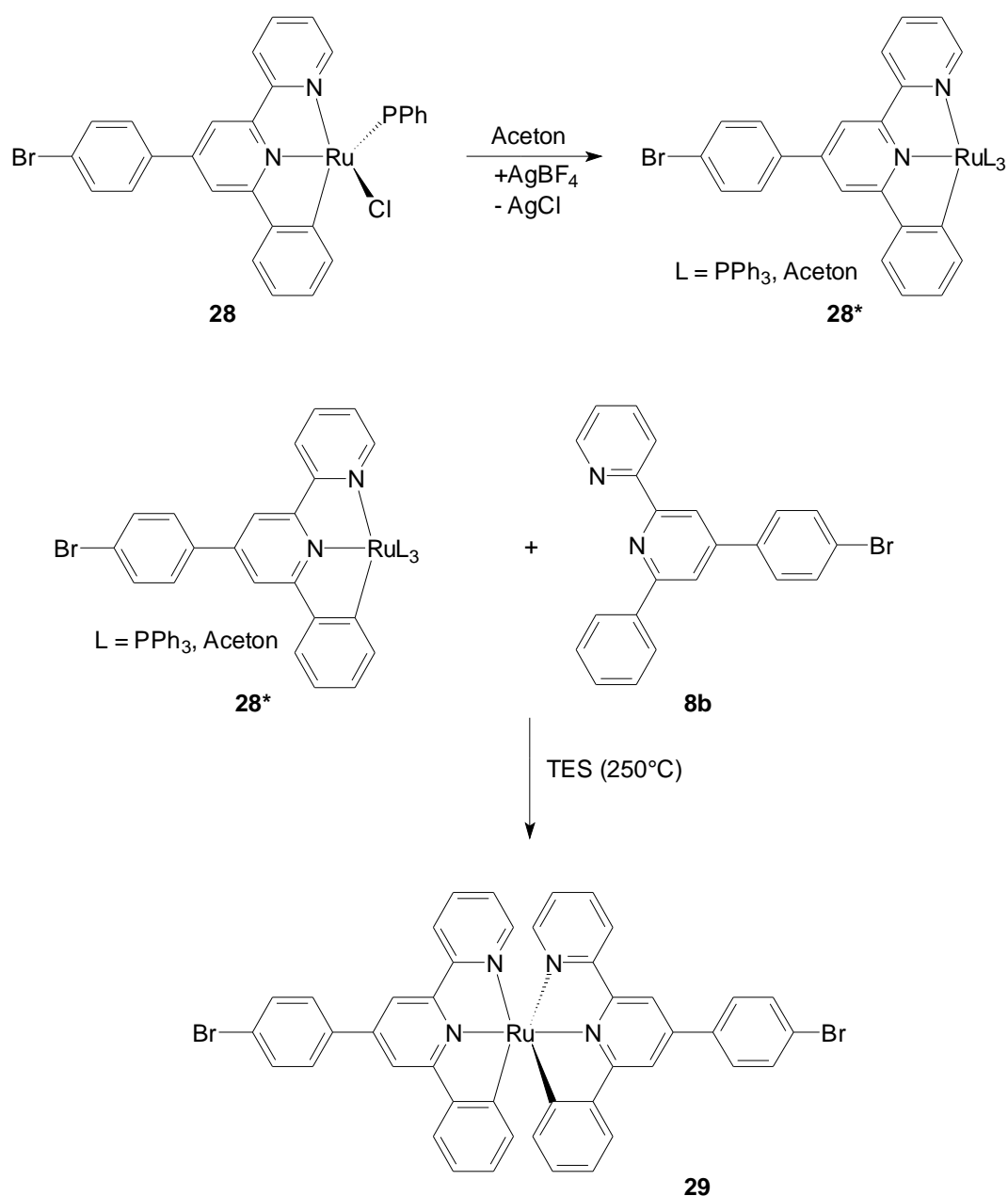
Mit der Knüpfung der ersten Metall-Kohlenstoffbindung nach der Umsetzung von Tris((triphenylphosphin)-dichloro)ruthenium mit nur einem Phenylbipyridinliganden **8b** sollte anschliessend ein zweites Molekül **8b** mit der resultierenden Verbindung **28** umgesetzt werden. Dies hatte den Zweck, eine cyclometallierten Rutheniumkomplexverbindung aufzubauen, die zwei Kohlenstoff-Metallbindungen an demselben Rutheniumion besitzt. Der Vergleich mit literaturbekannten Modellreaktionen zeigte, dass bislang noch keine Darstellungsvorschrift existiert, die eine Bildung von mehreren Metall-Kohlenstoff-Bindungen unterschiedlicher Phenylringe mit einem Rutheniumzentrum ermöglicht. Hingegen konnten mehrere solcher Metall-Kohlenstoff-Bindungen an einem Übergangsmetallzentrum z.B. bereits bei der Darstellung von Tris(phenylpyridin)-iridiumkomplexen [131] erzeugt werden. Wie Schema 24 zeigt, kann hierzu beispielsweise eine bereits zweifach cyclometallierte Verbindung **56** einfach mit Phenylpyridin zur Reaktion gebracht werden.



Schema 24

Gemäß [132] und [133] muss die Darstellung von **57** lediglich in siedendem Glycerin und damit bei sehr hohen Temperaturen von 280-300 °C erfolgen. Voraussichtlich wirkt hierbei schon der abgespaltene Acetylacetonato-Substituent als Protonenakzeptor. Nach Sublimation des Rohprodukts konnte **57** dann in Ausbeuten um 85 % erhalten werden.

Zur erstmaligen Darstellung einer RuN₄C₂-Modellverbindung **29** wurden im Rahmen dieser Arbeit die obigen Reaktionsbedingungen zur Erzeugung von **57** auf die Umsetzung von **28** mit **8b** übertragen (Schema 25): Auch für die Synthesen von RuN₄C₂-Komplexverbindungen schienen nämlich der Einsatz eines hochsiedenden Lösemittels und sehr hohe Reaktionstemperaturen zwingend. Da bei Einsatz von **28** als Metallspezies keine Protonen-aufnehmende Abgangsgruppe zur Verfügung stand, wurde Kaliumcarbonat zur Reaktionsmischung zugeetzt. Ebenfalls im Unterschied zur nach Schema 24 gezeigten Umsetzung wurde als Lösemittel Tetraethylsulfonamid (**TES**, Siedepunkt: 255 °C) eingesetzt. Es besaß keine aciden Protonen und war gut geeignet, um mögliche komplexe Intermediate wie auch die im Zuge der Cyclometallisierung abgespaltenen Protonen zu stabilisieren.



Schema 25

Bei den im Anschluss an diese Überlegungen durchgeführten Versuchen in unmittelbar vor der Reaktion absolutierten Lösemitteln und unter Schutzgasatmosphäre konnte oberhalb einer Reaktionstemperatur von 200°C eine Farbänderung des Reaktionsgemisches nach blauviolett beobachtet werden. Diese Farbe unterschied sich deutlich von der typischen violetten Farbe der $\{\text{RuN}_5\text{C}_1\}$ -Komplexverbindungen und wurde als erstes Indiz für die Bildung von **29** gewertet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde zunächst ein schwarzer, in allen gängigen Lösemitteln unlöslicher Niederschlag abgetrennt. Das eigentliche Rohprodukt wurde dann aus der Reaktionslösung durch Zugabe von *n*-Hexan ausgefällt (**29-A**), im Vakuum getrocknet und mittels Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie analysiert.

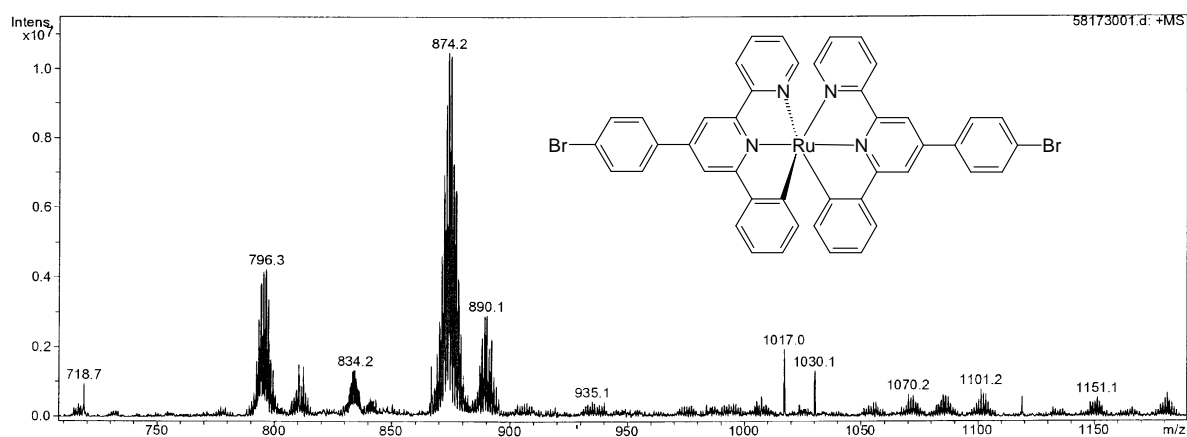


Abbildung 30: ESI-massenspektrometrische Untersuchungen von **29-A**

Abbildung 30 zeigt das ESI-Massenspektrum dieses Rohproduktes. Man erkennt die intensiven Signale von **29-A** um $m/z = 874$ als 100% Peak. Daneben können Signale erkannt werden, die von Fragmentierungsprodukten oder Verunreinigungen stammen. So handelt es sich z.B. bei den Signalen von $m/z = 796$ um die Massenpeaks des um ein Bromatom ärmeren Fragmentierungsproduktes.

Um sicherzustellen, dass die Signale bei $m/z = 874$ von einer Rutheniumverbindungen von **29** herrührten, wurden sie zusätzlich mit einer berechneten Isotopenverteilung der bis-cyclometallierten Verbindung **29** verglichen. Abbildung 31 zeigt diesen Vergleich der berechneten (I) und der experimentell ermittelten Isotopenmuster (II).

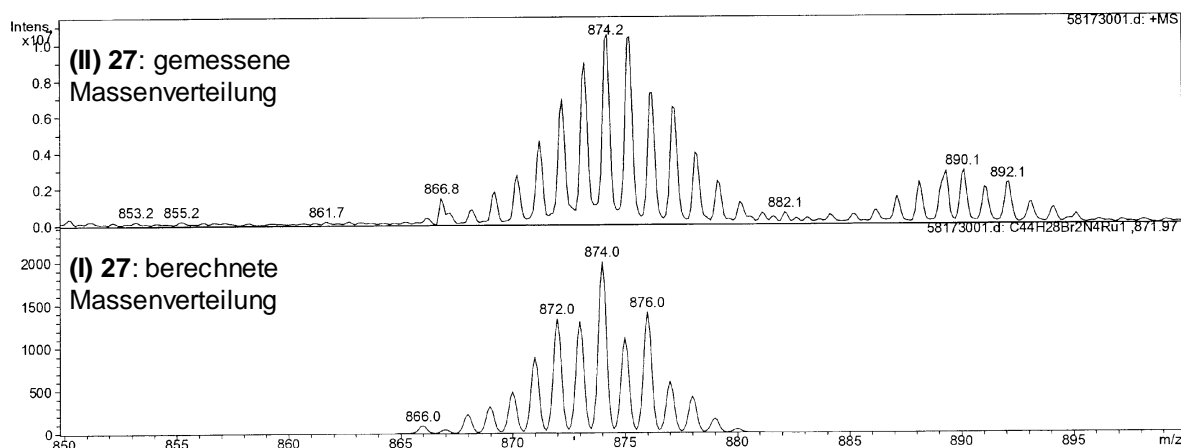


Abbildung 31: Vergleich der berechneten (I) und experimentell ermittelten (II) Isotopenverteilung des Produktniederschlags **29-A**

Offensichtlich ähnelt die gemessene Intensitätsverteilung (II) der Peaks um $m/z = 874$ der berechneten (I) sehr weitgehend, und auch die Zahl der Signale stimmt gut überein. Dieses Ergebnis bestätigte die getroffene Zuordnung. Das *bis*-cyclometallierte Reaktionsprodukt **29** konnte damit jetzt mit großer Wahrscheinlichkeit den detektierten Massenpeaks bei $m/z = 874$ zugeordnet werden.

Um Isomere auszuschließen und um diese Schlußfolgerung durch eine zweite Methode zu bestätigen, bot sich eine NMR-spektroskopische Analyse von **29-A** an. Ziel war dabei die exakte Zuordnung der beobachtbaren ^1H - und ^{13}C -NMR-Absorptionen zu den Atomen von **29-A**, was auch in diesem Fall unter Zuhilfenahme von ^1H - ^1H - und ^1H - ^{13}C -korrelierten Absorptionsspektren erfolgte. Abbildung 32 zeigt die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren inklusive der so getroffenen Zuordnung.

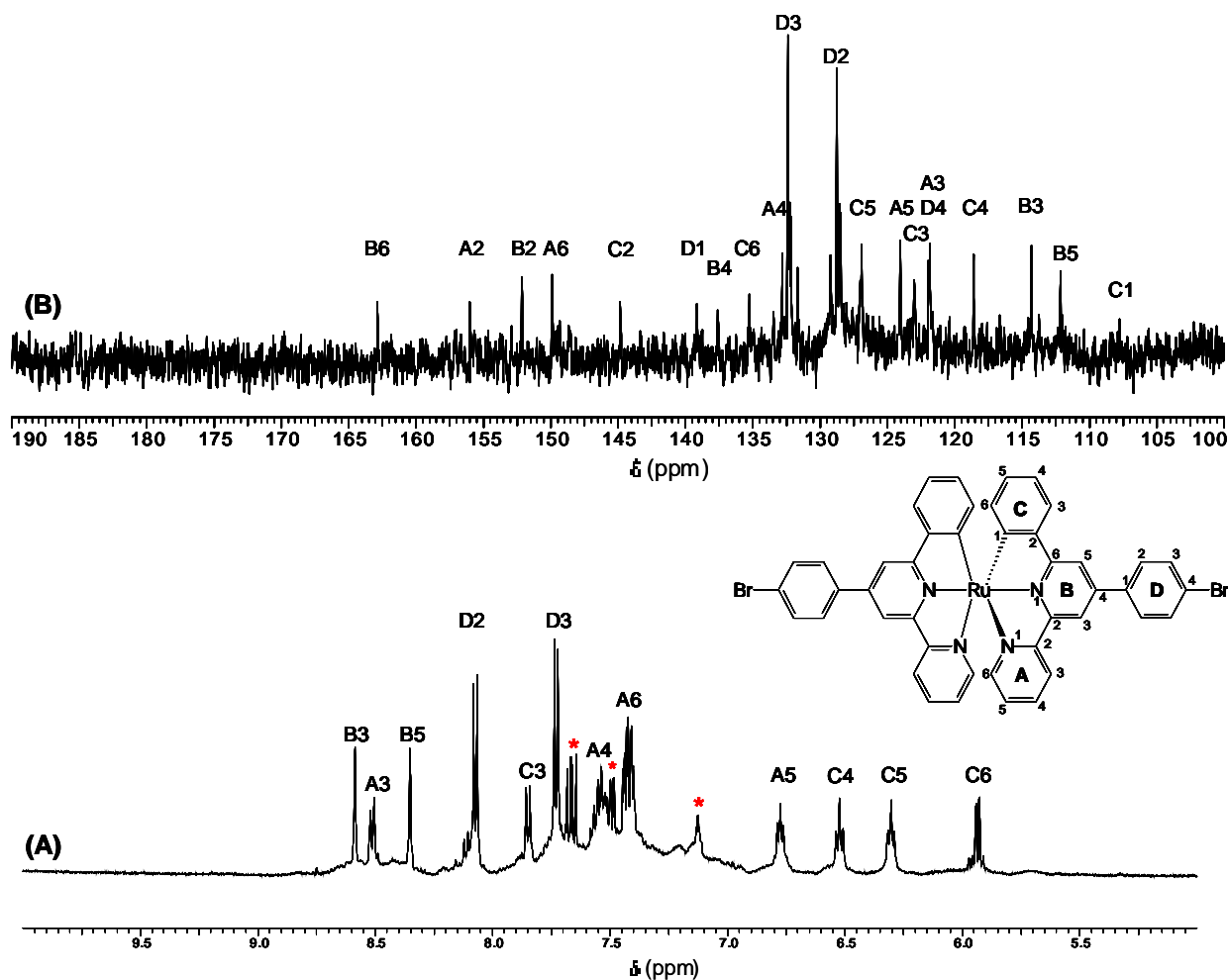
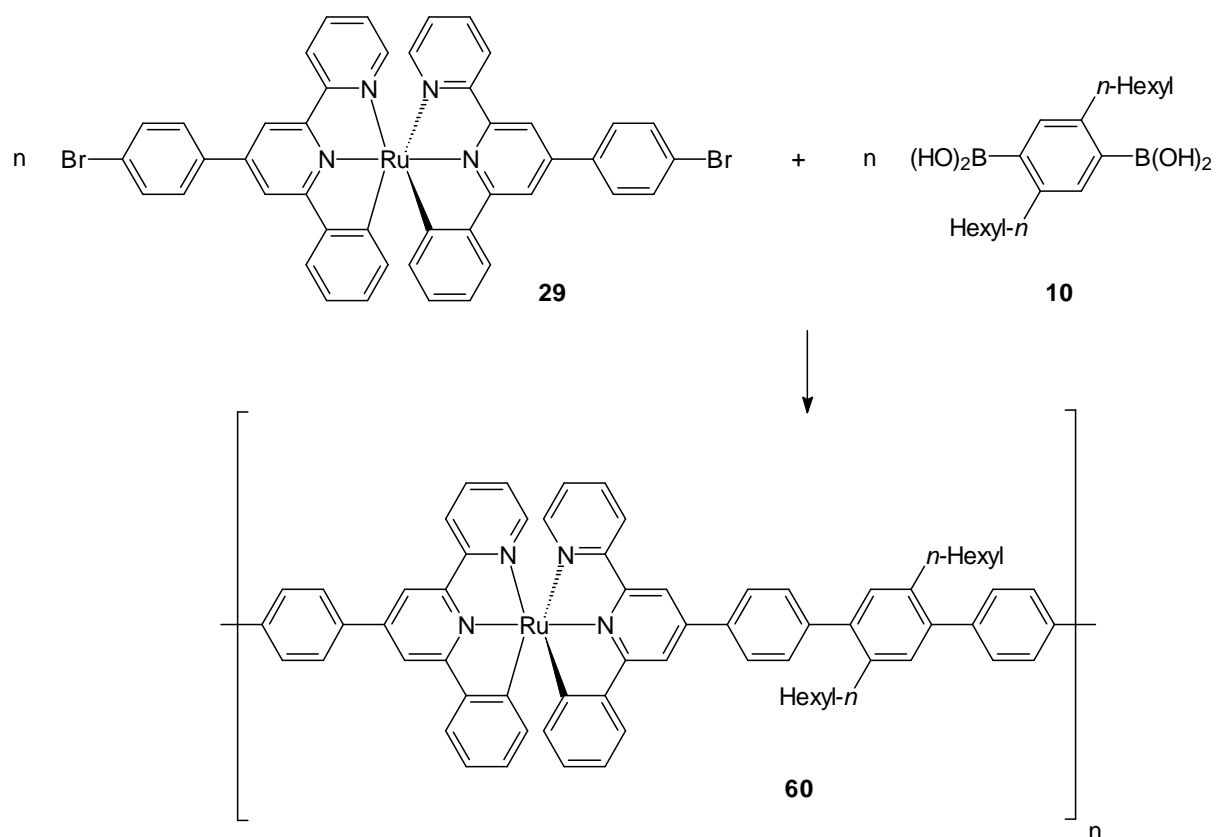


Abbildung 32: Aromatische Bereiche des ^1H - (A) und des ^{13}C -NMR-Spektrums (B) von Verbindung **29**, gelöst in THF-d_8 bei Raumtemperatur. Absorptionen von offensichtlichen Verunreinigungen sind mittels * gekennzeichnet.

Wie Abbildung 32 zeigt, können im Produktgemisch neben gut aufgelösten Absorptionen in geringerem Umfang noch unstrukturierte, breite Signale detektiert werden. Die Analyse der gut aufgelösten Signale im ^1H -NMR-Spektrum ergibt, dass sich beispielsweise bei $\delta = 6,52$ ppm, $\delta = 6,27$ ppm und $\delta = 5,91$ ppm hochfeld-verschobene Absorptionen der Protonen C4, C5 und C6 des cyclometallisierten C-Ringes von Verbindung **29-A** detektieren lassen. Weitere gut aufgelöste Protonenabsorptionen sind zum Beispiel die beiden Singulets bei $\delta = 8,36$ ppm und $\delta = 8,58$ ppm. Diese lassen sich den Protonen des B-Ringes von **29-A** zuordnen. Schließlich konnten so alle intensiven Absorptionen im ^1H -NMR-Spektrum den Protonen der Verbindung **29-A** zugeordnet werden. Die breiten, unstrukturierten Signale hingegen ließen sich keinen Atomen einer bestimmten Verbindung zuordnen. Dies gilt auch für die wenigen, etwas besser aufgelösten Absorptionen, die in Abbildung 32 mittels * markiert sind. So ergab auch ein Vergleich dieser Signale mit denen des eingesetzten Edukts **8b** keine Übereinstim-

mung. Die breiten Absorptionen und die nicht zugeordneten Signale belegen daher die Anwesenheit von Verunreinigungen. Deren Anteil wurde nach Auswertung der Signalintensitäten zu etwa 30% abgeschätzt. Demnach handelte es sich bei der untersuchten Substanz um eine Produktmischung, in der Verbindung **29** als Hauptprodukt in einem Anteil von etwa 70% vorkam. Zur Bestätigung dieser Ergebnisse wurde die Produktmischung anschliessend einer ^{13}C -NMR-spektroskopischen Analyse unterzogen. Abbildung 32 (B) zeigt den aromatischen Bereich eines ^{13}C -NMR-Spektrums. Die gut aufgelösten Signale des ^{13}C -NMR-Spektrums lassen sich den Kohlenstoffatomen der Verbindung **29** zuordnen. Auffällig ist hierbei die besonders starke Hochfeldverschiebung des Kohlenstoffatoms C1 mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 108$ ppm. Diese unterschied sich deutlich von der chemischen Verschiebung ($\delta = 184$ ppm) des ebenfalls mit dem Metallatom verbundenen C1-Atoms der Verbindung **26a**. Es lag nahe, dass die positive Ladung des Zentralions von **26a** eine Verschiebung der Elektronendichte der Metall-Kohlenstoffbindung in Richtung auf das Übergangsmetall verursachte. Diese Interpretation wird auch dadurch gestützt, dass geringe strukturelle Unterschiede zwischen den beiden Verbindungen vermutlich nur von untergeordneter Bedeutung waren. Die mit der positiven Ladung des Zentralions verbundene „Entschirmung“ am C1-Kohlenstoffatom musste daher zu einer starken Tieffeldverschiebung führen. Dafür sprach auch die chemische Verschiebung von 185 ppm, die im Bereich der Signallagen elektropositiver Carbonyl-Kohlenstoffatome [134] lag. Demgegenüber war die Lage des Kohlenstoffatoms C1 der als Ganzes neutralen Komplexverbindung **29** aufgrund des formal anionischen Charakters [155] von nur zwei Phenylliganden deutlich Hochfeld-verschoben.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die umfassende und in sich schlüssige Spektrenanalyse eindeutig die Bildung des gewünschten Reaktionsproduktes **27-A** belegt. Nach weiterer Umsetzung des gereinigten Reaktionsproduktes **29** mit der Benzoldiboronsäure **10** sollte damit gemäß Schema 26 die Möglichkeit bestehen, ein vollkommen ladungsneutrales Koordinationspolymer zu generieren.



Schema 26

Da für eine Polymersynthese gemäß Schema 26 sehr reine Ausgangsmaterialien erforderlich sind, musste **29-A** zuvor einer weiteren Reinigungsoperation unterzogen werden. Dazu wurde das Rohprodukt **27-A** in wasserfreiem THF oder Toluol aufgelöst. Dabei verbleibende, geringfügige Mengen eines schwarzen Niederschlages wurden durch Zentrifugieren entfernt. Die violett gefärbte Lösung wurde anschließend mit wasserfreiem *n*-Hexan versetzt, bis ein schwarz-violett gefärbter Niederschlag **27-B** auftrat. Nach dessen Abtrennen und Trocknen wurde **27-B** analog dem zuvor für Fraktion **27-A** beschriebenen Vorgehen untersucht.

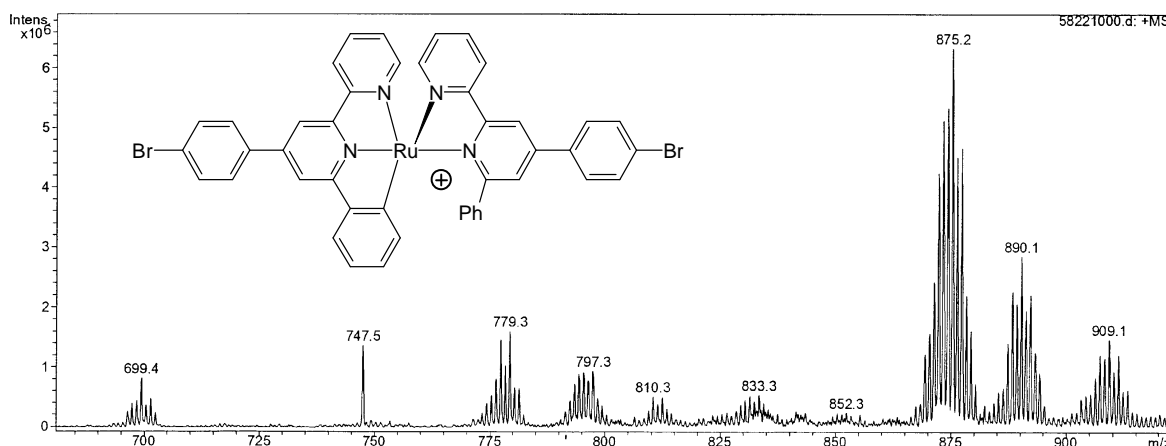


Abbildung 33: ESI-massenspektrometrische Untersuchung von **29-B**

Das in Abbildung 33 gezeigte Massenspektrum zeigte nun einen 100%-Peak um $m/z = 875$. Aufgrund der nur geringen Abweichung dieses Peaks von $\Delta m/z = 1$ im Vergleich zum 100%-Peak des in Abbildung 30 gezeigten Massenspektrums von **29-A** wurde es als möglich erachtet, dass **29-A** weiter unverändert vorlag. Um dies zu überprüfen, wurde im Anschluss eine $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung des Niederschlages durchgeführt. Abbildung 34 zeigt den aromatischen Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **29-B**.

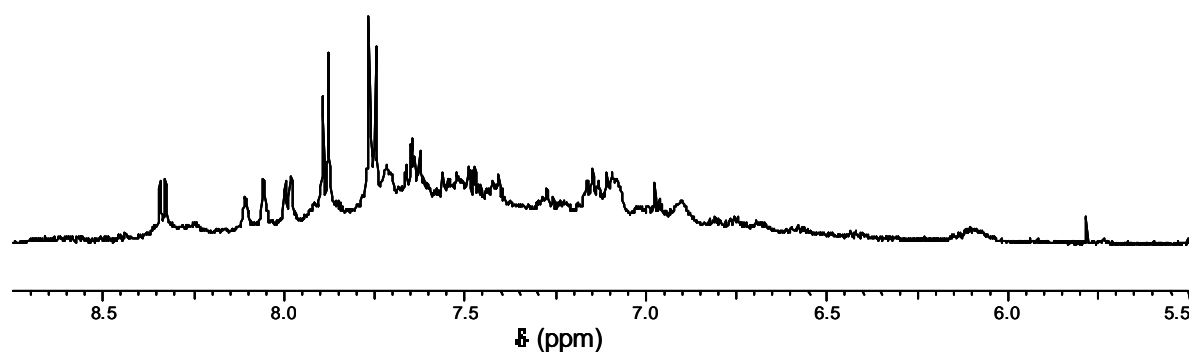


Abbildung 34: Aromatenbereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **29-B**, aufgenommen in THF-d_6 bei Raumtemperatur.

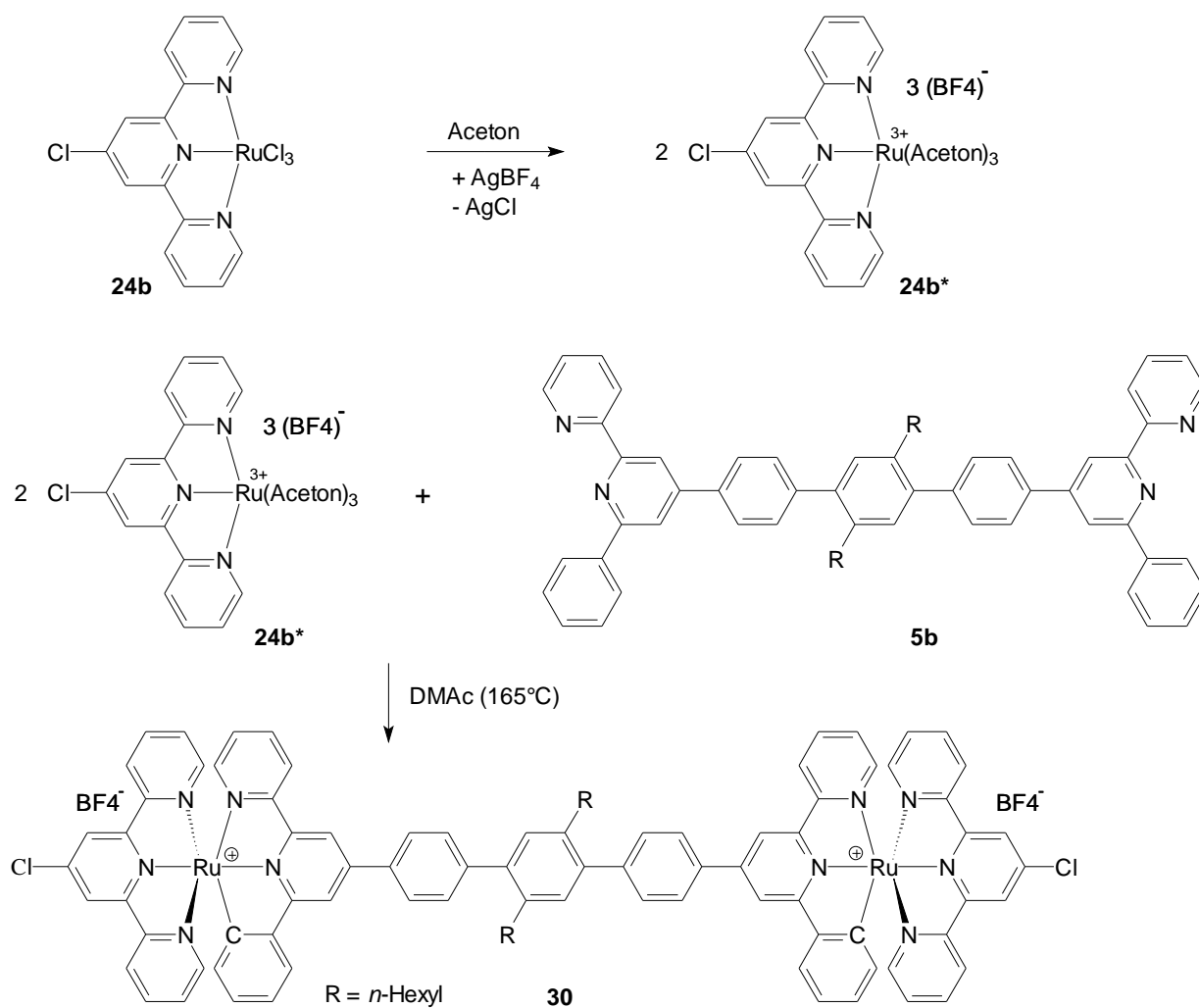
Es wird deutlich, dass die charakteristischen Signale des cyclometallierten Phenylringes fehlen. Auch sind die Signale teilweise so stark verbreitert, dass keine eindeutige Zuordnung zu Atomen einer bestimmten Verbindung mehr möglich ist. Die einzige Interpretation dieser neuerlich erhaltenen $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren ist, dass schon durch Anwendung dieser einfachen „Reinigungsoperation“ offensichtlich der Nebenproduktanteil im Reaktionsgemisch

29-A stark zunimmt bzw. das gewünschte Reaktionsprodukt **29** nahezu vollständig zerfällt. Dies zeigt vor allem das Fehlen der charakteristischen Signale von **29-A** im NMR-Spektrum von Abbildung 34. Gemäß der Massenspektrometrie unterschied sich die Masse des Hauptprodukts von **29-B** gegenüber der des Hauptprodukts von **29-A** nur um die Masse eines einzigen Protons. Demnach besteht die Möglichkeit, dass **29** unter Bindungsbruch einer Kohlenstoff-Metallbindung protoniert wurde. Für die Spaltung einer Kohlenstoff-Metallbindung sprach ebenfalls die violette Farbe der THF-Lösung. Mit der Verwendung absolutierter Lösemittel kam Wasser vermutlich nicht als Protonendonator in Frage. Offensichtlich genügte bereits der Einsatz eines unpolaren Lösemittels, um die instabile Verbindung **29** zu protonieren.

Damit hatten die im Rahmen der vorliegenden Arbeit unternommenen Versuche zur Reinigung der Komplexverbindungen **29-A** verdeutlicht, dass unter den gewählten Bedingungen Zerfallsreaktionen erfolgten. Es war davon auszugehen, dass diese geringe Stabilität von **29** dem Aufbau hochmolekularer und wohldefinierter Koordinationspolymerer entgegenstand. Aus diesem Grunde wurde in der vorliegenden Arbeit auf weitere Versuche zum Aufbau des reinen Monomern **29** sowie des entsprechenden Koordinationspolymeren **60** mit *bis*-cyclometallierten Komplexzentren in der Kette abgesehen.

Im Gegensatz zu der in Schema 26 gezeigten Umsetzung sollte nach den Ergebnissen der Modellreaktionen gemäß Schema 18 eine Bildung hochmolekularer Koordinationspolymerer **2** mit $\{\text{RuN}_5\text{C}_1\}$ -Komplexen in der Polymerhauptkette sehr gut möglich sein. Nun galt es, diese Polymeren herzustellen und umfassend zu charakterisieren. Hierzu war allerdings eine zweite Reihe von Modelluntersuchungen an niedermolekularen Referenzverbindungen notwendig, da nur mit diesen ein umfassendes Verständnis der NMR-Spektren von **2** möglich schien.

Geeignete Modellkomplexe sollten zum einen Ligandmonomer **5b** enthalten. Weiterhin sollten Terpyridinliganden enthalten sein, die in 4'-Position substituiert waren. Als geeigneter Ligand wurde daher das leicht erhältliche 4'-Chlor-2,2':6',2''-terpyridin ausgewählt, da von dem angehefteten Chlorsubstituenten ein ähnlicher elektronischer Effekt zu erwarten war wie von einer Phenyleneinheit im späteren Polymeren. Auch sollten hier keine störende Absorptionen auftreten, die eine Analyse der Signale des cyclometallierten Zentrums erschweren. Die Synthese der auf Basis dieser Überlegungen gewählten Modellverbindung **30** zeigt Schema 27. Diese Referenzverbindung wurde durch Reaktion von **5b** mit **22** unter denselben Reaktionsbedingungen hergestellt, wie sie zuvor bereits erfolgreich zur Darstellung der Komplexe **26a,b** gemäß Schema 18 verwendet worden waren.



Schema 27

Zur Synthese von **30** wurde ein Äquivalent Ligandmonomer **5b** mit zwei Äquivalenten des aktivierten einkernigen Komplexes **24b** in DMAc bei 165°C unter Rückfluss zur Reaktion gebracht. Auch hierbei konnte wieder die für $\{\text{RuN}_5\text{Cl}\}$ -Komplexverbindungen charakteristisch violette Färbung der Reaktionslösung beobachtet werden. Im Vergleich zur Bildung der einkernigen Komplexverbindungen **26a,b** zeigte sich beispielsweise, dass zur vollständigen Umsetzung zum zweikernigen Komplex **30** deutlich längere Reaktionszeiten notwendig waren. Nach Zugabe von Wasser fiel das Reaktionsprodukt als violett-schwarzer Niederschlag aus. Nach Trocknung erhielt man die Komplexverbindung **30** in Ausbeuten von über 95%, die dann mittels NMR und Massenspektrometrie charakterisiert wurde. Abbildung 35 zeigt die aromatischen Bereiche des ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrums einer repräsentativen Produktmischung.

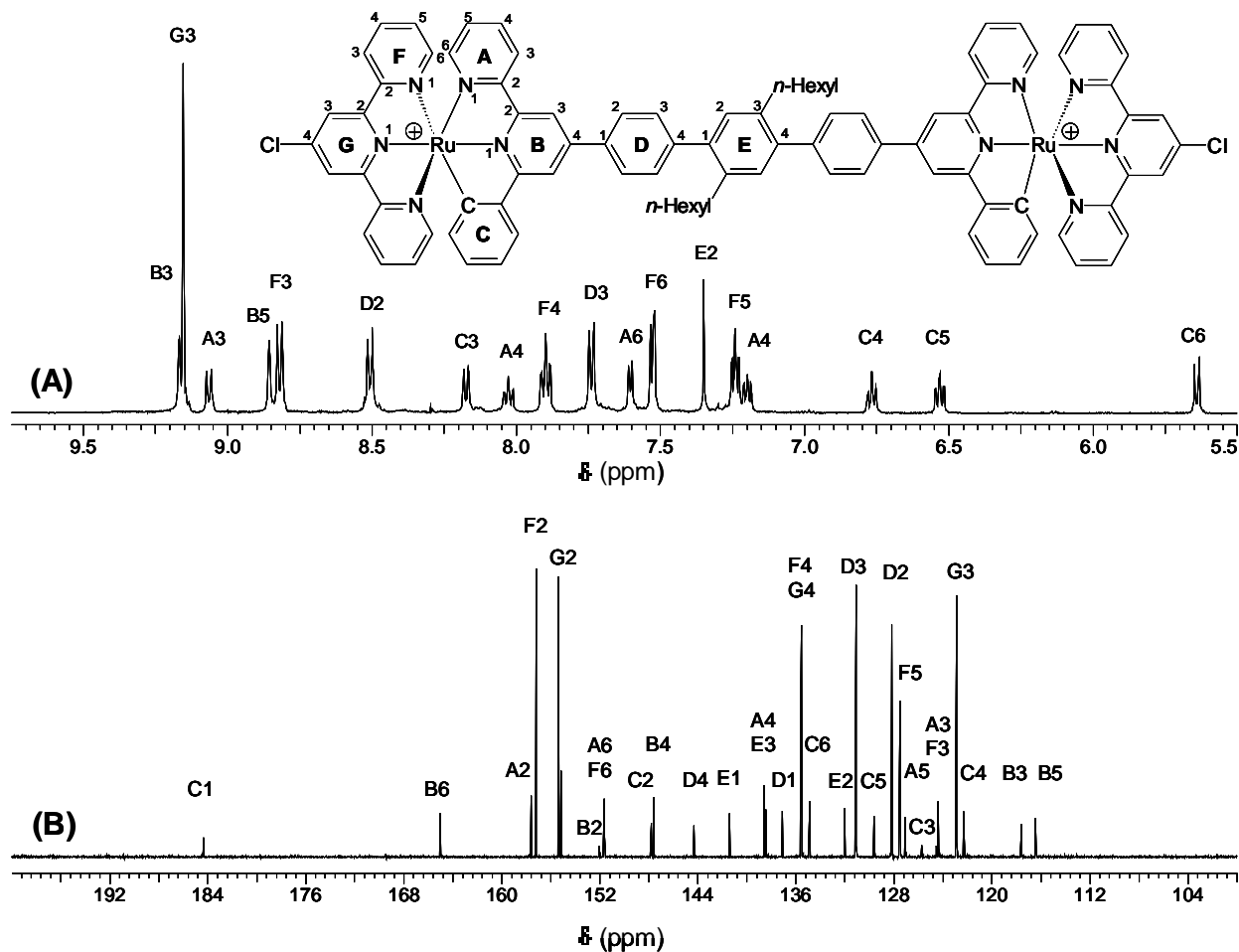
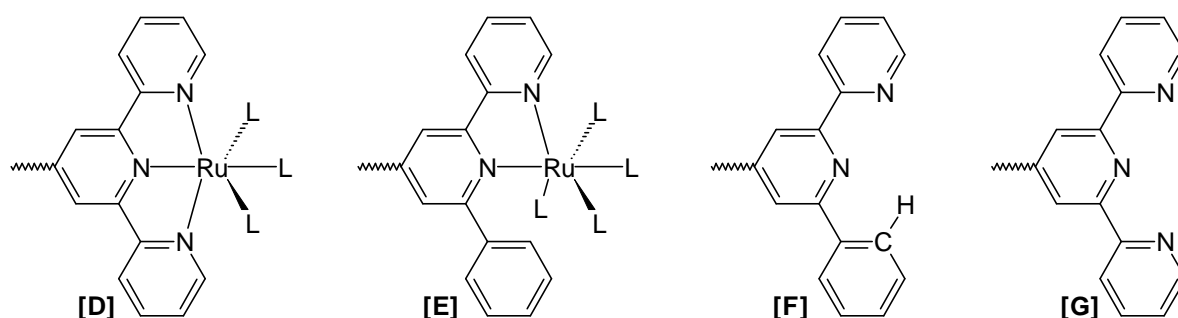


Abbildung 35: Aromatische Region des ^1H - (A) und ^{13}C -NMR-Spektrums (B) des zweikernigen Modellkomplexes **30**, aufgenommen in $\text{DMSO-}d_6$ bei Raumtemperatur

Alle intensiven Absorptionen können den Atomen des gewünschten Modellkomplexes **30** eindeutig zugeordnet werden. Typische Beispiele hierfür sind die Absorptionen der Protonen C4, C5 und C6 im ^1H -NMR-Spektrum unterhalb von 7 ppm und des Kohlenstoffatoms C1 im ^{13}C -NMR-Spektrum oberhalb von 180 ppm. Ein weiterer Nachweis für das Vorliegen von **30** ist das Auftreten der Absorptionen F3-F6 und G3, deren chemische Verschiebung mit der Lage der Absorptionen F3-F6 und G3 der ebenfalls zweikernigen Verbindung **23** übereinstimmt. Damit belegen die hier gezeigten NMR-Spektren die Bildung von **30**. Dies wird zusätzlich mittels massenspektrometrischer Untersuchungen bestätigt. Das Fehlen von NMR-Signalen von Edukten oder Nebenprodukten bestätigte weiterhin, dass eine nahezu quantitative Umwandlung unter diesen Bedingungen erreicht wurde.

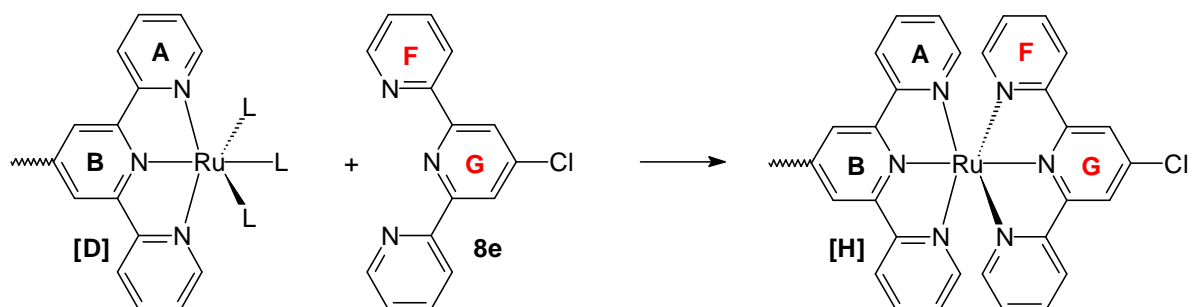
Die zweikernige Referenzverbindung **30** sollte im Falle der Polymeren **2** die exakte Zuordnung von NMR-Signalen erlauben, die aus ketteninneren Einheiten resultieren, aber auch die Ermittlung bestimmter polymerer Endgruppen ermöglichen. Endgruppen entstehen in einem Polymer wie **2** nach den Ausführungen von Kapitel 3.1.1 bei der Polymerisation bevorzugt

dann, wenn ein nicht exakt stöchiometrisches Verhältnis der beiden Comonomeren eingesetzt wird. Die dabei gebildeten, kurzkettingen Poly- oder Oligomere lassen sich prinzipiell mittels NMR-Endgruppenanalyse hinsichtlich ihres Polymerisationsgrades untersuchen: Nach Vergleich der Flächenintegrale von ausgewählten, basisliniengetrennten Absorptionen ketteninnerer Einheiten mit denen der Endgruppen kann oft der Polymerisationsgrad recht gut abgeschätzt werden. Die bei der Synthese von **2** zu erwartenden Endgruppen sind in Schema 28 gezeigt.



Schema 28

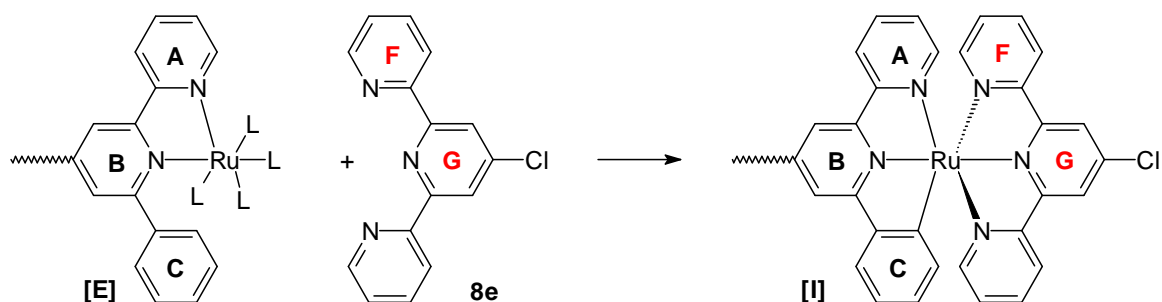
Bei der Polymerisationsreaktion zu **2** ist im Falle des Einsatzes eines Überschusses von Metallmonomer **22** mit Endgruppen **[D]** zu rechnen. Im Falle einer nachfolgenden NMR-Endgruppenanalyse können für diese Endgruppen keine charakteristischen Absorptionen erwartet werden, da paramagnetische Ruthenium-Komplexe zu verbreiterten Signalen führen, deren exakte Auswertung daher problematisch sein könnte. Deshalb sollten diese nicht zur NMR-Endgruppenanalyse herangezogen werden, sondern z.B. gemäß Schema 29 durch Umsetzung mit 4'-Chlor-2,2':6',2''-terpyridin **8e** in die Endgruppen **[H]** überführt werden.



Schema 29

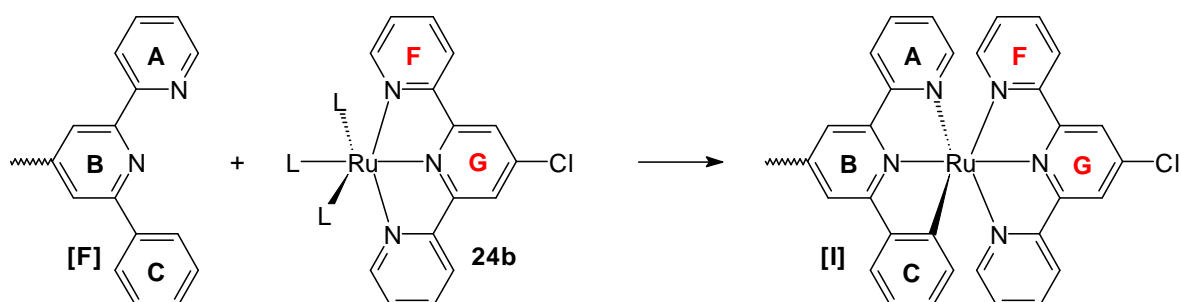
Bei präziser Kenntnis der Signallagen dieser Endgruppen in den NMR-Spektren, die z.B. über die zweikernige Modellverbindung **23** zu erhalten ist, sollten diese dann eine Abschätzung des Polymerisationsgrades erlauben.

Wird bei der Darstellung des Polymers **2** dagegen ein Metallmonomer **22** eingesetzt, in dem aus der Synthese noch überschüssiges $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ vorliegt (z.B. durch den Einsatz des Metallmonomers **22-A**, das mit **5a** und $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ im Verhältnis von 1:8 hergestellt worden war), dann können zuvor frei verbliebene Chelateinheiten des Monomers **5b** mit diesem gemäß Schema 30 reagieren. So treten Endgruppen **[E]** auf. Auch diese sind selbst nicht NMR-spektroskopisch quantifizierbar, sondern erst nach Reaktion mit **8e** zu Endgruppen **[I]**.



Schema 30

Bei Verwendung eines Überschusses an Ligandmonomeren **5b** verbleiben hingegen nicht umgesetzte Chelat-Einheiten an den Kettenenden **[F]** des Koordinationspolymers **2**. Um die NMR-Absorptionen dieser Endgruppen eindeutig zuzuordnen, bietet sich zuerst ein Vergleich mit denen des Ligandmonomers **5b** an. Zur Bestätigung einer so erfolgten Analyse könnte dann zusätzlich eine weitere Umsetzung mit 4'-Chlor-2, 2': 6', 2''-terpyridinruthenium(III) chlorid **31** erfolgen, die wieder zu Endgruppen **[I]** führen würde:



Schema 31

Schliesslich muss auch die Möglichkeit diskutiert werden, dass freie Terpyridinliganden als Endgruppen **[G]** des geplanten Polymers **2** vorliegen. Diese Endgruppe kann nur entstehen, wenn im Metallmonomer nicht-kordinierte Einheiten verblieben sind – z.B. bei Einsatz einer unzureichenden Menge an $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ oder unzureichender Reaktionszeit.

Diese mangelhafte Reinheit des Monomeren liesse sich aber schon im Vorfeld einer Polymerisation leicht feststellen, so dass nicht mit dem Auftreten dieser Endgruppen [G] im Zuge der Polymerisationsreaktion gerechnet werden muss. In nachfolgenden Polymerisationsversuchen sollte nun festgestellt werden, in welchem Ausmass diese Endgruppen im Polymeren **2** tatsächlich vorkommen.

V.1.3 Polymerisationsreaktion

In einem typischen Polymerisationsexperiment nach Schema 15 wurde ein Äquivalent des aktivierten Metallmonomers **22-B*** zur erhitzten, heftig rührenden Lösung eines Äquivalentes des Ligandmonomeren **5b** zugegeben. Beide Monomere lagen dabei gelöst in DMAc vor, wobei die Zugabe der Lösung von **22-B*** unter Verwendung einer Spritzenpumpe innerhalb von 48 Stunden erfolgte. Nach anschliessendem Erhitzen der Reaktionsmischung für weitere 2 Tage konnte das erzeugte Produkt in nahezu quantitativer Ausbeute als dunkelviolettes, faseriges Material nach Eintragen der Reaktionsmischung in Wasser ausgefällt werden. Das isolierte Material bildete nach dem Trocknen einen brüchigen Film, der leicht und vollständig in DMAc oder DMSO lösbar war. Das erhaltene Material **2-1** konnte nun mittels ¹H-NMR-Spektroskopie auf seine Konstitution hin untersucht werden. Abbildung 36 zeigt das entsprechende ¹H-NMR-Spektrum im Vergleich mit den ¹H-NMR-Spektren der Modellverbindungen **30** und **26a** [Abbildung 36 (B) und 36 (C)].

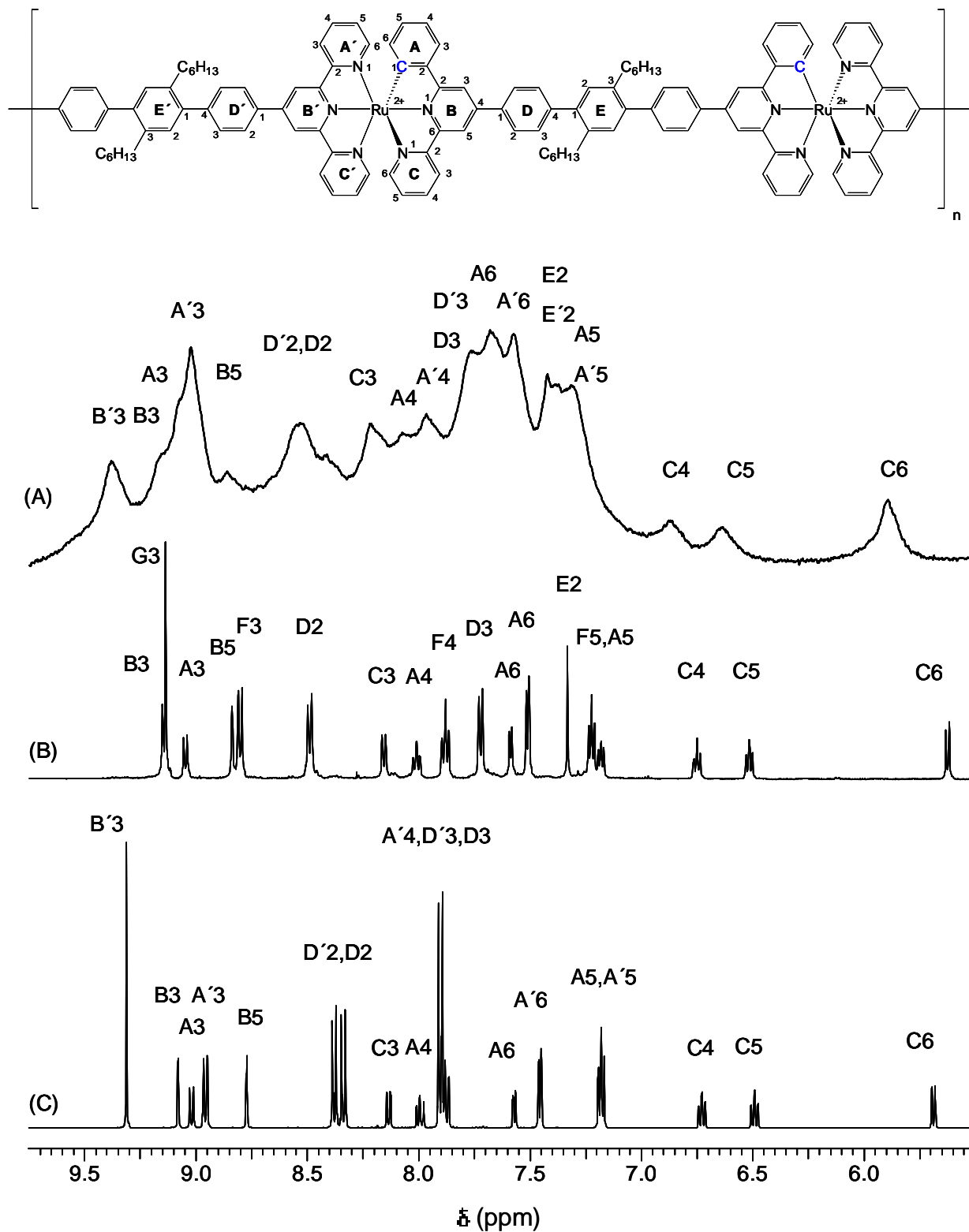


Abbildung 36: Aromatische Region der ¹H-NMR-Spektren des Koordinationspolymers **2-1** (A), der zweikernigen Modellverbindung **30** (B) und der einkernigen Referenzverbindung **26a** (C), aufgenommen in DMSO-d₆ bei Raumtemperatur.

Man erkennt in Abbildung 36(A) unmittelbar die für stäbchenförmige Koordinationspolymere sehr charakteristische Signalverbreiterung. Nach Vergleich der chemischen Verschiebungen

der ^1H -NMR-Absorptionen des Polymeren **2-1** in Abbildung 36(A) mit denen der zweikernigen Referenzverbindung **30** in Abbildung 36(B) können nahezu alle Signale den ketteninneren Einheiten des Polymeren **2-1** zugeordnet werden. Die ^1H -NMR-Signallagen der Protonen F3 und G3 der Referenzverbindung **30** eignen sich wegen der abweichenden chemischen Verschiebung nicht zur Identifizierung der bei tiefem Feld liegenden, ketteninneren Protonenabsorptionen A'3 und B'3. Diese Signale können aber mit Hilfe der einkernigen Modellkomplexverbindung **26a** eindeutig zugeordnet werden.

Der elektronische Effekt des Chlorsubstituenten von **30** führte im NMR-Spektrum offenbar doch zu einer etwas veränderten Signallage der Protonen F3 und G3 im Vergleich zu den chemischen Verschiebungen der Protonen A'3 und B'3 des Polymeren **2**. Die daher verwendete einkernige Referenzverbindung **26a**, deren Terpyridinligand an 4' Position durch eine Phenylgruppe substituiert war, erwies sich aber zur Bestimmung dieser ketteninneren Protonensignale des Polymeren **2** als gut geeignet. Nach der lückenlosen Signalzuordnung konnten anschliessend alle im Spektrum 36(A) beobachteten Absorptionen den ketteninneren Wiederholungseinheiten des Polymeren **2-1** zugeordnet werden. Darüber hinausgehende Absorptionen von ketteninneren Einheiten konnten nicht identifiziert werden.

Damit wiesen diese ersten Spektren bereits sehr deutlich auf die Bildung eines konstitutionell einheitlichen und hochmolekularen Polymeren **2** hin. Allerdings musste nach Abbildung 36(A) bei der Vielzahl an detektierten Absorptionen mit einer Überlagerung von Signalen ketteninnerer Einheiten und von einigen Endgruppenabsorptionen gerechnet werden. Um daher neben der Aussage, dass sich die gewünschten Komplexe gebildet hatten, signifikante Endgruppenabsorptionen auch sehr zuverlässig ausschliessen zu können, musste gezielt nach solchen Signalen gesucht werden.

Daher wurden nun Oligomere **2-2** unterschiedlicher Kettenlängen gezielt durch gestörte Stöchiometrie der Comonomeren hergestellt. In den nächsten Polymerisationsexperimenten wurde daher Ligandmonomer **5b** zuerst mit einem über die 1:1 Stöchiometrie hinausgehenden, leichten Überschuss (ca. 1:1.2) an Metallmonomer **22-A** zur Reaktion gebracht. Nach Erhitzen der Reaktionsmischung für 4 Tage konnte ein Produktniederschlag durch Einleiten der Reaktionslösung in Wasser und anschließendes Trocknen erhalten werden. Das auf diese Weise erhaltene Reaktionsprodukt **2-2** wurde ^1H -NMR-spektroskopisch charakterisiert (vgl. unten stehende Abbildung 37(B)).

Die intensiven Absorptionen lassen sich nach Vergleich mit dem in Abbildung 36 gezeigten Spektrum ebenfalls wieder den Atomen ketteninnerer Wiederholungseinheiten zuordnen. Darüber hinaus werden zusätzliche Absorptionen von geringerer Intensität detektiert, die in

Abbildung 37(B) mittels E1 und E2 markiert sind. Diese mussten entweder Ligandendgruppen [F] oder Metall-terminierten Endgruppen [D] oder [E] zugeordnet werden, bei denen ein Rutheniumion das Kettenende bildet. Um auszuschließen, dass die beobachteten kleinen Absorptionen von Endgruppen [F] stammten, waren diese Signale mit denen des unsubstituierten Ligandmonomeren **5b** zu vergleichen (Abbildung 37(A)). Nach Auswertung der beiden Spektren war zu erkennen, dass keine Übereinstimmung in der chemischen Verschiebung der Absorptionen E1 und E2 und der Signallagen des Ligandmonomeren vorlag. Demnach konnten keine freien Ligandendgruppen [F] im resultierenden Polymeren **2-2** mehr enthalten sein. Die Umsetzung des Ligandmonomeren war im Verlauf dieser Reaktion demnach quantitativ verlaufen und die zusätzlichen Absorptionen E1 und E2 konnten den vermuteten Metalltermini [D] und [E] zugeordnet werden.

Um dies zu verifizieren, wurde eine weitere Polymerisationsreaktion durchgeführt, bei der Ligandmonomer **5b** mit einem Metallmonomer **22** umgesetzt wurde, dem im stöchiometrischen Verhältnis von 2:1 zusätzlich $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ zugegeben worden war. Das so erhaltene Gemisch wurde mit der berechneten Menge AgBF_4 in Aceton aktiviert. Die anschließende Reaktion mit **5b** erfolgte bei denselben Reaktionsbedingungen, wie sie zur Darstellung von **2-2** eingesetzt worden waren. Nach Abfiltrieren und Trocknen wurde ein sprödes, dunkel-violett gefärbtes Material **2-3** in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten, das auch in diesem Fall mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie eingehender untersucht wurde. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist in Abbildung 37(C) gezeigt.

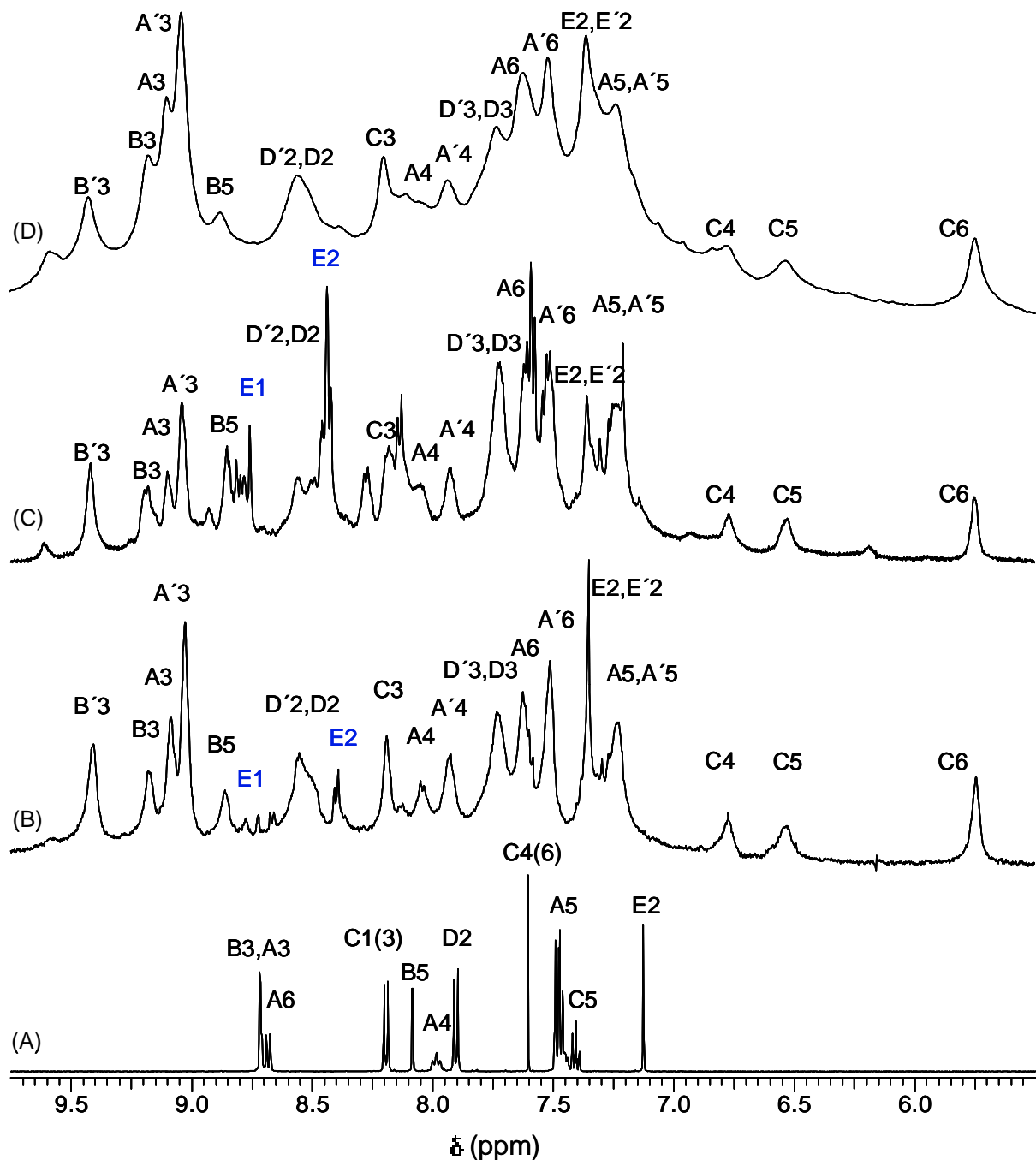
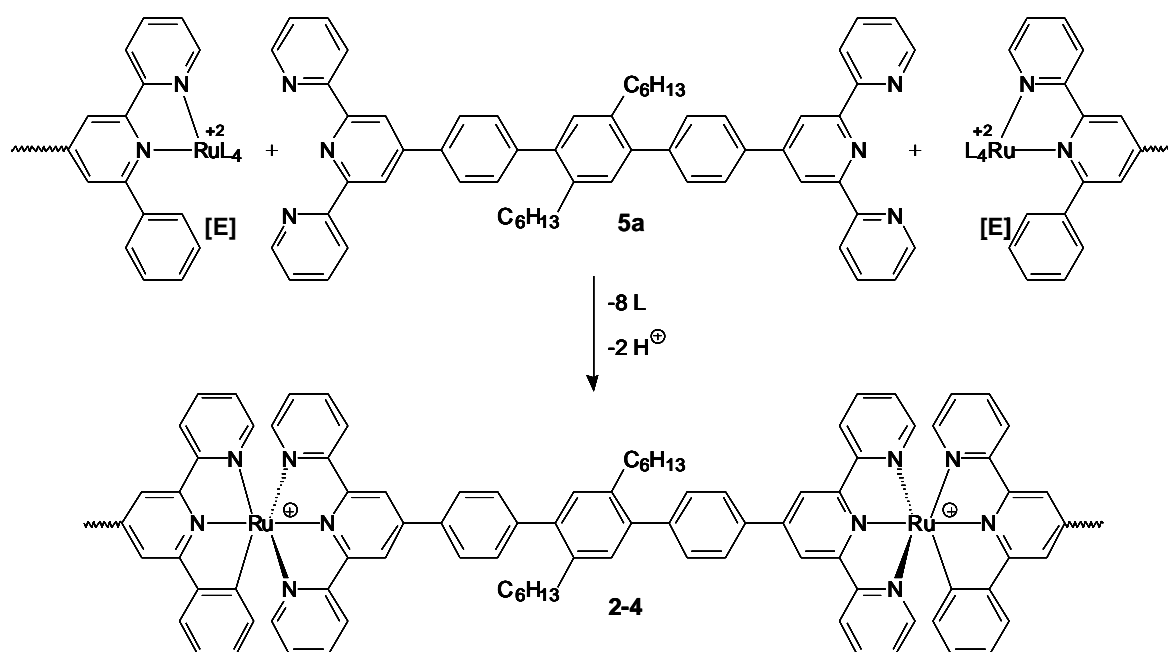


Abbildung 37: Aromatische Bereiche der ^1H -NMR-Spektren von (A) Ligandmonomer **5b**, gelöst in einem 6:1(v/v)- Gemisch aus CDCl_3 und $\text{DMSO-}d_6$ bei Raumtemperatur, (B) einer oligomeren Probe **2-2** ($P_n \approx 10$), (C) einer oligomeren Probe **2-3** ($P_n \leq 4$) und (D) des Polymeren **2-4** ($P_n \geq 25$) (D), gelöst in $\text{DMSO-}d_6$ bei Raumtemperatur.

Zunächst fällt auf, dass die in Abbildung 37(C) gezeigten Absorptionen von **2-3** im Vergleich zu denen der Koordinationspolymere **2-1** und **2-2** weniger verbreitert sind. Nahezu alle diese Absorptionen lassen sich wieder den ketteninneren Einheiten des Polymeren **2** zuordnen. Eine Ausnahme sind die zusätzlichen Absorptionen **E1** und **E2**, deren chemische Verschiebungen

identisch mit denen von **E1** und **E2** in Abbildung 37(B) sind. Bei näherer Auswertung erkennt man sofort, dass die Signale **E1** und **E2** in Abbildung 37(C) eine deutlich stärkere Intensität besitzen als die vergleichbaren Signale **E1** und **E2** in 37(B). Dies weist auf einen im Vergleich zu **2-2** höheren Anteil an Endgruppen in Produkt **2-3** hin: Erwartungsgemäß sind hier also die Polymerketten umso kürzer, je höher der Überschuss an aktivierten Rutheniumionen in der Polymerisationsreaktion ist. Vor einem endgültigen Beweis hierfür musste aber noch sichergestellt werden, dass die Absorptionen E1 und E2 tatsächlich von Endgruppen und nicht von Defektstrukturen **[A]**-**[C]** stammten. Eine Umsetzung dieser Endgruppen mit 4'-Chlor-2,2':6',2''-terpyridin **8e** gemäß Schema 30 war grundsätzlich möglich. Es zeigte sich aber, dass hier wegen der Vielzahl der zusätzlichen NMR-Absorptionen die Auswertung erschwert ist. Daher wurde zusätzlich zu dieser Reaktion – in Erwartung eines höhermolekularen polymeren Folgeproduktes – eine nachfolgende Umsetzung der Oligomeren **2-2** und **2-3** mit Ligandmonomer **5a** durchgeführt. Schema 32 zeigt beispielhaft die hier erwartete Verknüpfung zweier Kettenenden **[E]** mit **5a**.



Schema 32

Entsprechend wurde Oligomer **2-2** zusammen mit Ligandmonomer **5a** im Verhältnis von 5:1 in DMAc umgesetzt. Nach 48-stündigem Erhitzen wurde *n*-Butanol zugegeben und das polymere Produkt ausgefällt. Dabei sollten noch geringe Reste an freiem **5a** in der Reaktionslösung verbleiben. Der Produktniederschlag wurde dann zur Abtrennung eventuell noch vorhandener Rutheniumionen erneut in DMAc aufgelöst und mittels Zugabe von Wasser nochmals ausgefällt. Da sich das erhaltene, violett gefärbte Material rückstandsfrei in DMSO

löste, konnte es NMR-spektroskopisch untersucht werden. Abbildung 37(D) zeigt das resultierende $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieses Produkts **2-4**. Nach eingehender Analyse werden ausschliesslich NMR-Signale detektiert, die sich den Atomen ketteninnerer Einheiten zuordnen lassen. Auch Endgruppensignale **E1** und **E2** liegen nicht mehr vor. Darüber hinaus sind die Absorptionen des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **2-4** im Vergleich zu den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **2-2** und **2-3** deutlich verbreitert.

Da im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2-4** nur ketteninnere Absorptionen detektiert wurden, belegt das Fehlen der Absorptionen **E1** und **E2** nach erfolgreicher Umsetzung gemäß Schema 32, dass diese den ursprünglich vorhandenen metallhaltigen Endgruppen zuzuordnen waren. Somit wurde die zuvor getroffene Zuordnung der Signale **E1** und **E2** zu den Metall-terminierten Endgruppen **[D]** und **[E]** gemäß Abbildung 37(B) und 37(C) [135] nochmals bestätigt. Da ausserdem auch keine weiteren Absorptionen mehr festgestellt werden können, musste darüberhinaus das Auftreten von Defektstrukturen in den Ketten der Polymere **2** ausgeschlossen werden. Damit wurde gefolgert, dass sich hochmolekulares Material **2-4** gebildet hatte. Ein zusätzlicher Beleg dafür lag auch in der deutlichen Verbreiterung der $^1\text{H-NMR}$ -Absorptionen von **2-4**.

Nach Zuordnung der NMR-Absorptionen zu Atomen ketteninnerer und terminaler Einheiten war es möglich, den erzielten Polymerisationsgrad der Polymere **2** abzuschätzen. Bei den Polymeren **2-1** und **2-4** lagen die Intensitäten der Absorptionen vorhandener Endgruppen unterhalb der Nachweisgrenze der NMR-Spektroskopie. Unter Berücksichtigung dieser Grenzen ließ sich ein mittlerer Polymerisationsgrad von $P_{n(\text{NMR})} \geq 25$ abschätzen. Hingegen ließen die deutlich erkennbaren Endgruppen der Produkte **2-2** und **2-3** auf niedrigere Polymerisationsgrade schliessen. Nach Auswertung der Signalintensitäten konnten die Polymerisationsgrade dieser Produkte zu $P_{n(\text{NMR})} \approx 10$ für **2-2** und zu $P_{n(\text{NMR})} \leq 4$ für **2-3** abgeschätzt werden. Voraussetzung für diese Abschätzung der Endgruppen ist das Fehlen ringförmiger Oligomere, die ebenfalls keine Endgruppenabsorptionen im NMR-Spektrum zeigen würden. Ihr Vorkommen in den Polymeren **2** ist aber aufgrund der stäbchenförmigen Konstitution wenig wahrscheinlich.

Eine weitere Möglichkeit zur Untersuchung von Molekulargewichten bietet die Größenausschlusschromatographie (*size exclusion chromatography*, *SEC*) oder Gelpermeationschromatographie (*GPC*). Das Funktionsprinzip der GPC besteht darin, dass eine Polymerlösung über eine Trennsäule gepumpt wird, die mit einem porösen Gel gefüllt ist. Darin erfolgt in Abhängigkeit vom hydrodynamischen Volumen der Polymermoleküle eine Trennung: Kleine Moleküle haben zu mehr Poren Zugang und werden daher stärker zurückgehalten als

größere Moleküle. Dadurch besitzen größere Moleküle eine kürzere Verweildauer in der Säule und eluieren zuerst, während mit zunehmender Elutionszeit immer kleinere Moleküle eluieren.

Die Detektion der die Säule verlassenden Fraktionen kann z.B. mittels UV/Vis-Spektroskopie, Viskositätsmessung, Lichtstreuung oder durch eine Änderung des Brechungsindex der Elutionslösung erfolgen. Unter der Annahme, dass die Veränderung im Brechungsindex der Lösung proportional zur jeweiligen Konzentration an Monomereinheiten des gelösten Polymeren ist, das den Detektor zu jedem Zeitpunkt durchläuft, lässt sich eine Elutionskurve erstellen. Das erhaltene Chromatogramm, in dem das Detektorsignal als Funktion des Elutionsvolumens aufgetragen wird, lässt sich anschließend unter Verwendung einer Kalibrierkurve in eine Molekulargewichtsverteilung umrechnen. Für die Kalibrierung benötigt man mehrere Polymerstandards mit bekannter Molekülmasse eines geeigneten Referenzpolymeren. Zur Bestimmung der Kalibrierkurve definiert man im Elugramm am Peakmaximum die Molmasse des Standards zu M_{Peak} und trägt die erhaltenen Molmassen verschiedener Standards logarithmisch gegen das Elutionsvolumen auf [136]. Da gerade bei stäbchenförmigen Polymeren keine geeigneten Referenzpolymere verfügbar sind, erfolgt eine Kalibration in diesem Fall gegen knäueförmige Polymere. Allerdings sind diese nicht unmittelbar zur Ermittlung absoluter (tatsächlicher) Molekulargewichte der Polymere geeignet. Das liegt daran, dass Polymere stäbchenförmiger Konstitution, die bei gleichem Elutionsvolumen die Säule verlassen, oftmals – trotz des vergleichbaren hydrodynamischen Volumens – ein geringeres Molekulargewicht aufweisen als die knäueförmigen Systeme. Daher wird in der vorliegenden Arbeit auf einen direkten Vergleich der durch GPC bzw. NMR-spektroskopische Endgruppenanalyse enthaltener Daten verzichtet. Innerhalb einer Messreihe sind die apparenten Molekulargewichte verschiedener Proben des gleichen Koordinationspolymers aber problemlos vergleichbar.

Bei den im Folgenden zu untersuchenden stäbchenförmigen Koordinationspolymeren **2** handelt es sich um Polyelektrolyte, deren positive Ladungen entlang der Hauptkette durch Gegenionen neutralisiert werden. Allgemein gilt für derartige Polyelektrolyte, dass bereits bei sehr geringen Konzentrationsunterschieden, vor allem aber bei Veränderungen der Ionenstärke, oft signifikante Änderungen im hydrodynamischen Verhalten festgestellt werden. Grund dieses oft als Polyelektrolyteffekt bezeichneten Phänomens ist die mit zunehmender Verdünnung der Polyelektrolyt-Lösung abnehmende Ionenstärke. Diese bedingt eine Zunahme der Debye-Länge im System. Dies führt mit steigendem Verdünnungsgrad trotz Verdünnung zur Intensi-

vierung der *intermolekularen* Coulomb-Wechselwirkungen der Polymerketten. Bei knäuel-förmigen Polyelektrolyten führt die abnehmende Ionenstärke zusätzlich zu einer Zunahme der *intramolekularen* Coulomb-Abstoßung zwischen den geladenen Gruppen einer Polymerkette [137] und damit zur Knäuelaufweitung. Auch hierdurch wird das Lösungsverhalten signifi-kant beeinflusst. Mit der Zugabe von Fremdsalz [138, 139] zu einer Polyelektrolytlösung können wegen der damit verbundenen Erhöhung der Ionenstärke die elektrostatischen Wech-selwirkungen allerdings sehr weitgehend unterdrückt werden. Weitestgehend „normales“ Lö-sungsverhalten und damit auch Charakterisierbarkeit sind die Folge. Ausserdem verhindert eine hohe Salzkonzentration zusätzlich Wechselwirkungen des Polyelektrolyten mit der stationä-ren Phase der GPC. Hierbei ist allerdings stets zu berücksichtigen, dass die eingesetzte Salzkonzentration nicht so hoch liegt, dass dadurch ein Aussalzen des Polymers hervorgerufen wird.

Gemäß Literatur [140, 141, 142] können Salzkonzentrationen von bis zu 0,2 M (Na_2SO_4) zur GPC-Analyse knäuel-förmiger, wasserlöslicher Polyelektrolyte eingesetzt werden. Pautzsch und Klemm [19] verringerten die verwendete Salzkonzentration bei der Untersuchung von stäbchenförmigen Metallkomplexpolymeren auf 0,1 M (LiPF_6 , gelöst in DMSO). Auf diesen Ergebnissen aufbauend, erschien nun die Verwendung einer Lösung von 0,05 M LiBF_4 in DMAc für die nachfolgenden Versuche zur Ermittlung größenausschlußchromatographischer Daten für die Koordinationspolymere **2** als günstig. Für die Experimente wurde eine Chroma-tographiesäule der Firma PSS (GraL linear, $10\mu\text{m}$) verwendet. Die Detektion erfolgte über die Feststellung der Änderung des Brechungsindex. Die pro-forma-Kalibration wurde gegen knäuel-förmige PMMA-Standards vorgenommen, da hierfür nahezu monodisperse Standards über einen weiten Molekulargewichtsbereichs leicht erhältlich sind.

In den nachfolgenden Experimenten wurden die Polymerproben **2-1**, **2-2**, **2-3** und **2-4** jeweils in einer Lösung von LiBF_4 in DMAc aufgelöst und in die Chromatographiesäule eingespritzt. Nach einigen Minuten konnte das jeweilige Chromatogramm aufgezeichnet werden. Anhand der erstellten Kalibrationsgeraden konnten die ermittelten Elutionskurven unmittelbar in ap-parente Molekulargewichts-Verteilungskurven umgerechnet werden.

Abbildung 38 zeigt die so erhaltenen Verteilungskurven. Die Bestimmung der jeweiligen ap-parenten Mittelwerte und der Verteilungsbreiten erfolgte dabei unter Verwendung der Soft-ware WinGPC6.0 der Firma PSS.

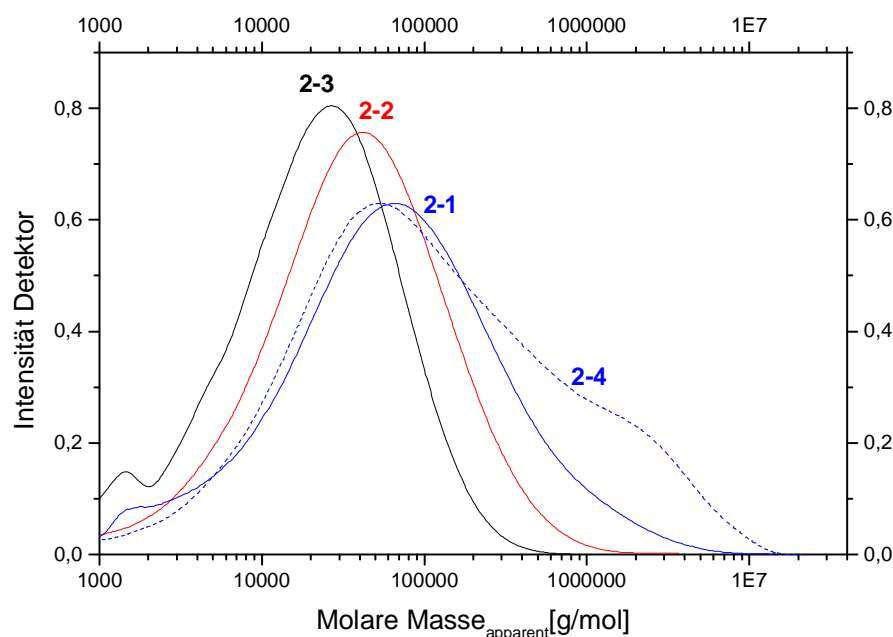


Abbildung 38: Untersuchung der Polymerproben 2-1, 2-2, 2-3 und 2-4 mittels Größenausschlußchromatographie, gelöst in einer 0,05 M Lösung von LiBF_4 in DMAc bei Raumtemperatur. Auftragung der RI-Detektorintensität gegen apparente Molmassen, berechnet auf der Basis einer „Kalibrierung“ gegen PMMA-Standards.

Die so ermittelten apparenten zahlen- und gewichtsmittleren Molekulargewichte (M_n bzw. M_w) sind in der nachfolgenden Tabelle 1 gemeinsam mit den daraus zugänglichen Polydispersitäten D zusammengefasst.

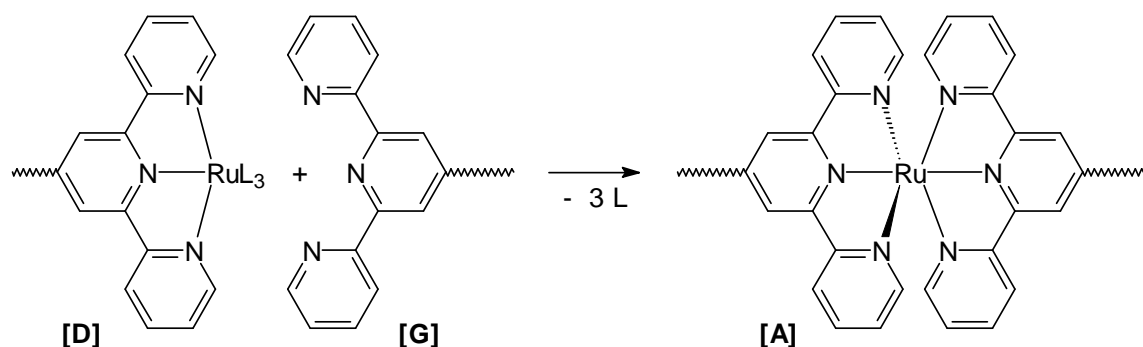
Tabelle 1

Nummer	$M_{n(\text{apparent})}$	$M_{w(\text{apparent})}$	$D_{(\text{apparent})}$
2-1	$3,05 \cdot 10^4$	$2,02 \cdot 10^5$	6,62
2-3	$6,54 \cdot 10^3$	$4,16 \cdot 10^4$	6,36
2-2	$1,66 \cdot 10^4$	$6,83 \cdot 10^4$	4,13
2-4	$2,04 \cdot 10^4$	$4,49 \cdot 10^5$	22

Aufgrund des nur schlecht geeigneten Referenzpolymers erlauben die Zahlenwerte nur Vergleiche der Koordinationspolymeren **2** untereinander. Demnach ist das Molekulargewicht des polymeren Materials **2-2** größer als das der Polymerprobe **2-3**, die unter Verwendung eines höheren Überschusses von RuCl_3 synthetisiert wurde. Die Untersuchung der beiden hochmo-

lekularen Polymerproben **2-1** und **2-4** zeigte, dass **2-1** das höchste Molekulargewicht von allen untersuchten Polymerproben **2** besitzt. Die Verteilungskurve des Koordinationspolymers **2-4** besitzt demgegenüber ein Maximum, das nur ein leicht größeres Molekulargewicht aufweist als beim Koordinationspolymer **2-2**. Man findet hierbei aber eine Schulter bei kleineren Elutionsvolumina, d.h. auf Seiten hoher Molekulargewichte. Entsprechend beobachtet man auch als Folge der bimodalen Verteilung höhere Polydispersitäten als bei den anderen Koordinationspolymeren **2**.

Damit konnte mittels der GPC-Untersuchungen auch qualitativ nachgewiesen werden, dass die Reaktion der Endgruppen des Oligomers **2-2** mit **5a** eine Erhöhung des Molekulargewichtes zur Folge hatte. Dies zeigten schon die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie. Deutlich war allerdings die bimodale Verteilung von **2-4**. Daher sollen diese Reaktionen nochmals kurz diskutiert werden: Die Umsetzung der Metall-terminierten Endgruppen [**D**] des Ligandmonomers **22** mit freien *Bis*-Terpyridinendgruppen [**G**] von **5a** zeigt das nachfolgende Schema 33.



Schema 33

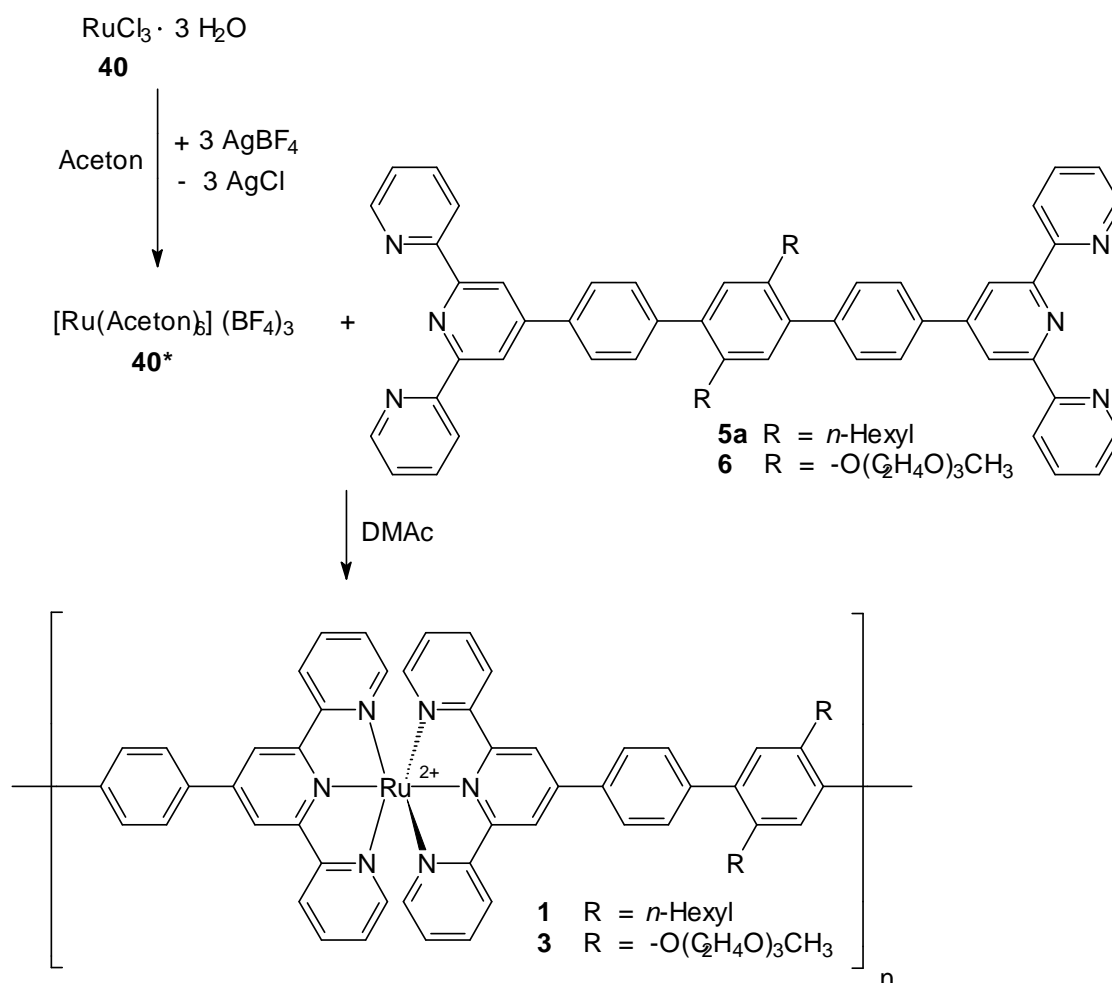
Die auf diese Weise erzeugten Komplexe [**A**] bewirkten die Verlängerung derjenigen Polymerketten, die nach Ende der ersten Umsetzung noch über reaktive Termini [**D**] verfügten, während andere Ketten mit nicht mehr aktiven Kettenenden einer solchen Kettenverlängerung nicht zugänglich sind. Daraus erklärt sich vermutlich das Auftreten der angedeuteten Bimodalität in dem GPC-Experiment.

In diesem Kapitel wurde zusammenfassend die Synthese von cyclometallierten Modellverbindungen und Koordinationspolymeren diskutiert. Ein wichtiger Aspekt war die Entwicklung geeigneter Monomere und die Optimierung der Komplexbildungsreaktionen. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass die gefundenen Reaktionsbedingungen sehr gut auf die anschließende Polymersationsreaktion übertragen werden konnten. Damit gelang die Darstellung einheitlicher und hochmolekularer Koordinationspolymerer. In der vorliegen-

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