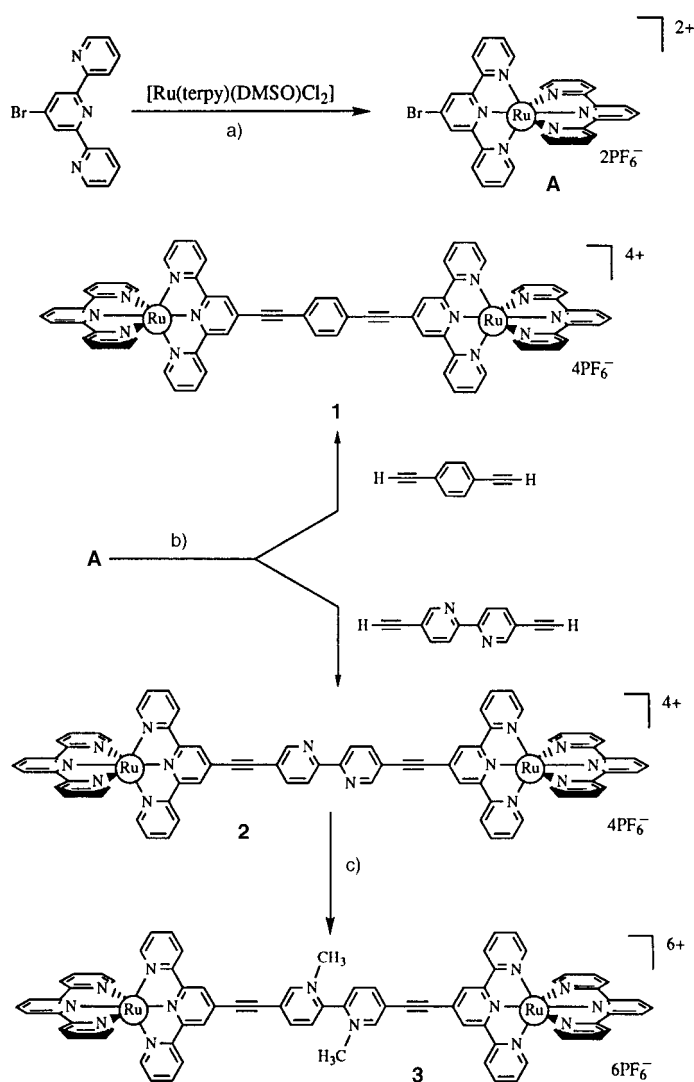


# Einstellung der elektronischen Eigenschaften zweikerniger Bis(terpyridin)ruthenium(II)-Komplexe\*\*

Muriel Hissler, Abdelkrim El-ghayoury, Anthony Harriman\* und Raymond Ziessel\*

Das Bis(2,2':6',2''-terpyridin)ruthenium(II)-Dikation  $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$  emittiert in Lösung kaum. In sauerstofffreiem Acetonitril bei 20 °C beträgt die Lebensdauer des angeregten Triplettzustands etwa 550 ps.<sup>[1]</sup> Diese im Vergleich zu Tris(2,2'-bipyridin)ruthenium(II) schlechten photophysikalischen Eigenschaften von  $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$  stehen seinem Einsatz als Baustein in photoaktiven supramolekularen Aggregaten entgegen. Vor kurzem wurde jedoch gezeigt, daß die Einführung einer Acetylengruppe in der 4'-Position zu einer erheblichen Verlängerung der Triplett-Lebensdauer führt,<sup>[1, 2]</sup> und zwar besonders dann, wenn die Acetylengruppe als Brücke in einem ditopen Liganden mit je einem Ru(terpy)-Fragment an beiden Enden eingebaut ist. Die so verbesserten photophysikalischen Eigenschaften bieten neue Möglichkeiten zum Aufbau komplexer molekularer Aggregate mit der photoaktiven Ru(terpy)-Einheit als Zentrum.<sup>[3]</sup> Die Verlängerung der Lebensdauer des Triplettzustands kann durch das Gesetz der Energielücke erklärt werden, wobei sich das angeregte Elektron in einem ausgedehnten  $\pi^*$ -Orbital aufhält, das sich über den größten Teil des Brückenliganden erstreckt.<sup>[4]</sup> Wird das LUMO vergrößert, erniedrigt sich die Energie des Triplettzustands, wodurch sich das Mischen mit höherliegenden, metallzentrierten angeregten Zuständen verringert.<sup>[5]</sup> Wir versuchten, diesen Effekt weiter auszunutzen und stellten dabei fest, daß der Acetylenrest direkt an den koordinierenden Terpyridinliganden gebunden sein muß und die Polyacetylenbrücke höchstens vier Ethinylgruppen enthalten darf. Längere Kohlenstoffketten verhalten sich wie eine niederenergetische Senke für Photonen, die durch die endständigen Chromophore absorbiert werden.<sup>[6]</sup> Wir beschreiben hier eine alternative Strategie zur Verlängerung der Acetylenbrücke: den Einbau eines zentralen aromatischen Kerns.

Nach dieser Strategie wurden zwei neuartige zweikernige Komplexe mit Ru(terpy)-Einheiten synthetisiert, bei denen die Butadiinylbrücke einen 1,4-Phenyl- (**1**) oder einen 5,5'-(2,2'-Bipyridyl)-Baustein (**2**) enthält. Diese Komplexe wurden nach einer neuentwickelten Strategie durch Sonogashira-Kreuzkupplung des bromsubstituierten Metallkomplex-Synthesebausteins **A** und 1,4-Diethinylbenzol oder 5,5'-Diethinyl-2,2'-bipyridin synthetisiert (Schema 1). Diese Kupplungen verlaufen in Gegenwart katalytischer Mengen an Pd<sup>0</sup>



Schema 1. Synthesewege zu den zweikernigen  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{terpy})_2]$ -Komplexen **1–3**: a) Dehalogenierung mit  $\text{Ag}^+$  in Methanol (6 h) mit nachfolgender Umsetzung mit 4'-Br-terpy in Methanol bei 80 °C (19 h); b)  $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ , 6 Mol-%,  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $i\text{Pr}_2\text{NH}$ , 25 °C, 6 d; c)  $\text{CH}_3\text{I}$  (Überschuß),  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 80 °C, 5 d; Anionenaustausch.

bei Raumtemperatur glatt. Dabei ist hervorzuheben, daß der Komplex **2**, der nach der klassischen Methode<sup>[7]</sup> nicht hergestellt werden konnte, eine unbesetzte Koordinationsstelle aufweist, die für Kationen frei zugänglich ist. Die Stickstoffatome der zentralen 2,2'-Bipyridineinheit lassen sich tatsächlich leicht unter Bildung des violenartigen Komplexes **3** quarternisieren; dies unterscheidet **2** deutlich von bekannten Komplexen dieses Typs.<sup>[8]</sup> Die photophysikalischen Eigenschaften aller hier erstmals synthetisierten Komplexe wurden in sauerstofffreiem Acetonitril bei 20 °C sowohl mit der Steady-State- als auch mit zeitaufgelöster Lumineszenzspektroskopie untersucht.

Im Vergleich zu  $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$  emittieren sowohl das Tetrakation in **1** als auch das in **2** stark, so daß Lumineszenzquantenausbeuten ( $\Phi_{\text{Lum}}$ ) bestimmt werden konnten (Tabelle 1). Die Lumineszenzmaxima ( $\lambda_{\text{Lum}}$ ) sind bezogen auf die von  $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$  rotverschoben, und die Lebensdauern  $\tau_{\text{T}}$  des Triplettzustands sind um fast das 200fache erhöht (Ta-

[\*] Prof. A. Harriman, Dr. R. Ziessel, M. Hissler, A. El-ghayoury  
Laboratoire de Chimie  
d'Electronique et Photonique Moléculaires  
Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM)  
Université Louis Pasteur  
1, rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg Cedex (Frankreich)  
Fax: (+33) 388-41-68-25  
E-mail: harriman@chimie.u-strasbg.fr

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der ECPM, vom CNRS und von der Royal Society of London gefördert.

Tabelle 1. Photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften der Bis(terpyridin)ruthenium(II)-Komplexe in sauerstofffreiem Acetonitril bei 20 °C.

Verbindung	$\lambda_{\text{Lum.}}$ [nm] <sup>[a]</sup>	$\Phi_{\text{Lum.}}$ <sup>[b]</sup>	$\tau_{\text{T}}$ [ns] <sup>[c]</sup>	$E_{\text{red}}$ <sup>[d]</sup>	$E_{\text{ox}}$ <sup>[e]</sup>
<b>1</b>	685	0.0006	110	−1.06	1.37
<b>2</b>	678	0.0006	100	−1.06 <sup>[f]</sup>	1.31
<b>3</b>	710	< 0.0001	4.0 <sup>[g]</sup>	−0.70 <sup>[h]</sup>	1.37
<b>4</b>	735	0.0021	610	−0.92	1.41
<b>5</b>	665	< 0.0001	5.8 <sup>[g]</sup>	−1.08	1.39
[Ru(terpy) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	650	< 0.0001	0.56 <sup>[g]</sup>	−1.27	1.28

[a] Lumineszenzmaximum,  $\pm 5$  nm. [b] Lumineszenzquantenausbeute,  $\pm 25\%$ ; die Reproduzierbarkeit ist besser als  $\pm 3\%$ , während die Reproduzierbarkeit für die Emissionsquantenausbeute  $\pm 5\%$  beträgt. [c] Lebensdauer des Triplettzustands,  $\pm 5\%$ . [d] Reduktionspotential [V] gegen SCE,  $\pm 15$  mV. [e] Oxidationspotential [V] gegen SCE,  $\pm 15$  mV; [f] In *N,N*-Dimethylformamid. [g] Transientenabsorptionsspektroskopisch ermittelt. [h] Bezogen auf die erste Reduktion der zentralen Viologeneinheit.

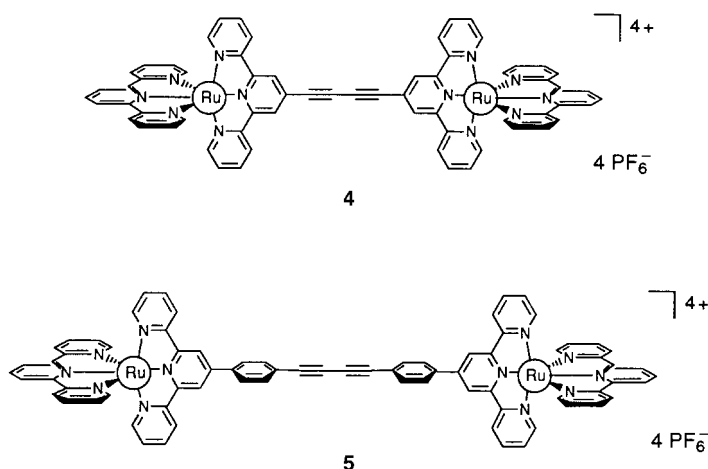
belle 1). Die Komplexe **1** und **2** verhalten sich ähnlich wie der zweikernige Komplex **4**, der eine Butadiynylbrücke ohne aromatischen Kern aufweist, aber die Stabilisierung des Triplettzustands ist bei **1** und **2** nicht so ausgeprägt.<sup>[1]</sup> Bei **4** wird das angeregte Elektron über den gesamten ditopen Liganden delokalisiert. Daß die Lebensdauer des Triplettzustands kaum von der Art der zentralen aromatischen Gruppe abhängt, zeigt, daß die  $\pi^*$ -Orbitale der aromatischen Gruppe mit denen des Acetylen-Terpyridin-Restes nur geringfügig gemischt sind, vermutlich, weil die entsprechenden LUMOs energetisch nicht zueinander passen. Somit kann die aroma-

bessert und somit eine ausgedehnte Delokalisierung des angeregten Elektrons erleichtert.<sup>[10]</sup> Wichtig ist die Feststellung, daß der Phenylring, der das Molekül um ca. 4 Å verlängert, leicht mit funktionellen Gruppen versehen werden kann, die die lokalen Energieniveaus modulieren und als Anker für weitere Gruppen dienen können.

Bindet man die Acetylengruppe direkt an den koordinierten Liganden, so hat das einen weiteren bedeutenden Vorteil: Das Ein-Elektronen-Reduktionspotential ( $E_{\text{red}}$ ) des Liganden wird weniger negativ (Tabelle 1). So ist etwa der  $E_{\text{red}}$ -Wert des Liganden in **1** wegen der Acetylengruppe um ca. 210 mV weniger negativ als der bei [Ru(terpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. Mit einer Phenylengruppe zwischen der Acetylen- und der Pyridineinheit (**5**) ist dieser Wert etwa 20 mV negativer, ohne die aromatischen Gruppen (**4**) dagegen 140 mV positiver als der von **1**. Ist das Reduktionspotential des ditopen Liganden weniger negativ, wird die Ladung selektiv auf diesen Liganden im niedrigsten angeregten Triplettzustand übertragen. Da es sich hierbei um einen Metall-zu-Ligand-Charge-Transfer (MLCT)-Zustand handelt, wird die Energie des Triplettzustands deutlich erniedrigt, wenn das Reduktionspotential des ditopen Liganden erhöht wird, denn das entsprechende Ein-Elektronen-Oxidationspotential ( $E_{\text{ox}}$ ) wird durch Substituenten nur wenig beeinflusst. Dies trägt dazu bei, daß der MLCT-Triplett-Zustand weiter von höher angeregten Zuständen entkoppelt wird.<sup>[5]</sup>

Der Komplex **2** ist der Prototyp einer neuartigen Klasse starrer, zweikerniger Komplexe mit einer freien Koordinationsstelle am Brückenliganden. Durch die Bindung von Kationen an die zentrale 2,2'-Bipyridineinheit lassen sich die elektronischen Eigenschaften der Brücke auf einfache Weise beeinflussen, wie bei der Protonierung der freien N-Atome der 2,2'-Bipyridingruppe durch Zugabe von Trifluoressigsäure zu einer Lösung von **2** in Acetonitril deutlich wird. Man beobachtet eine geringfügige Rotverschiebung des Emissionsmaximums und eine leichte Erhöhung der Lumineszenzquantenausbeute und -lebensdauer (Tabelle 2), obwohl die Veränderungen insgesamt nicht groß sind.<sup>[11]</sup> Der Vorgang läßt sich in wäßriger Lösung besser verfolgen; hier beträgt der p*K*-Wert  $3.9 \pm 0.1$ . Dieser Wert ist wegen der Acetylengruppen und/oder der benachbarten Ruthenium(II)-Kationen etwas kleiner als der von 2,2'-Bipyridin ( $\text{p}K = 4.5 \pm 0.2$ ). Durch die Protonierung wird die Energie des an der 2,2'-Bipyridineinheit lokalisierten LUMOs erniedrigt, wodurch die Wechselwirkung mit den  $\pi^*$ -Orbitalen an der Acetylen-Terpyridineinheit verstärkt wird. Dies wiederum erhöht die Neigung zur Delokalisierung von Elektronen über den ditopen Liganden, aber der Effekt fällt enttäuschend gering aus.

Es gibt noch weitere Kationen, die an die freie Koordinationsstelle des 2,2'-Bipyridinliganden so binden, daß eine Feineinstellung der lokalen Energieniveaus möglich ist (Tabelle 2). Für eine Reihe von Kationen wurden die Bindungskonstanten *K* in neutraler wäßriger Lösung dadurch bestimmt, daß die Lumineszenz- (oder Absorptions-) Intensität des endständigen Ru(terpy)-Fragments in Abhängigkeit von der Konzentration des jeweiligen Kations gemessen wurde (Abb. 1). Sowohl der Wert von *K* als auch die photophysikalischen Eigenschaften des entstehenden 1:1-Komplexes werden durch die Art des Kations bestimmt. Bestimmte Katio-



tische Gruppe auch als Hochenergie-Barriere für die Delokalisierung von Elektronen betrachtet werden.

Aufschlußreich ist der Vergleich der photophysikalischen Eigenschaften von **1** mit denen des entsprechenden Komplexes **5**, bei dem die Phenylringe direkt an den koordinierten Terpyridinliganden gebunden sind. Die photophysikalischen Eigenschaften von **5**<sup>[1]</sup> ähneln weitgehend denen von [Ru(terpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> und sind damit weniger eindrucksvoll als die von **1** (Tabelle 1). Dieser Vergleich deutet auf eine schlechte Überlappung der LUMOs der Phenyl- und Pyridinringe hin, was wahrscheinlich auf ihre räumliche Anordnung zueinander zurückzuführen ist.<sup>[9]</sup> Wegen der Symmetrie der Acetylengruppe ist die Überlappung mit den Pyridin-Orbitalen ver-

Tabelle 2. Stabilitätskonstanten und photophysikalische Eigenschaften der Komplexe von **2** mit Kationen (gemessen in sauerstofffreiem Wasser bei 20 °C und pH 7; die Ionenstärke wurde durch Zugabe von KCl konstant bei 0.1 gehalten).

Kation	$\lambda_{\text{Lum.}}$ [nm] <sup>[a]</sup>	$\Phi/\Phi^\circ$ <sup>[b]</sup>	$\tau_T$ [ns] <sup>[c]</sup>	$\lg K$ <sup>[d]</sup>
H <sup>+</sup>	683	1.13	115	3.95
Li <sup>+</sup>	678	1.04	105	1.58
K <sup>+</sup>	678	0.98	100	0.80
Mn <sup>2+</sup>	682	1.07	110	1.73
Zn <sup>2+</sup>	695	2.15	210	4.42
Cd <sup>2+</sup>	700	2.43	255	3.64
Ba <sup>2+</sup>	690	1.80	190	2.97
Hg <sup>2+</sup> <sup>[e]</sup>	690	0.41	30	3.22
Ag <sup>+</sup> <sup>[f]</sup>	705	0.12	10	4.16

[a] Lumineszenzmaximum nach vollständiger Komplexierung,  $\pm 5$  nm. [b] Verhältnis der Lumineszenzquantenausbeuten nach vollständiger Komplexierung ( $\Phi$ ) und in Abwesenheit des Kations ( $\Phi^\circ$ ),  $\pm 9\%$ . [c] Lebensdauer des Triplettzustands nach vollständiger Komplexierung,  $\pm 8\%$ . [d] Stabilitätskonstante,  $\pm 7\%$ . [e] Gemessen bei pH 5 in Gegenwart von 0.1 M KNO<sub>3</sub>. [f] In 0.1 M KNO<sub>3</sub>.

nen, besonders Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> und Mn<sup>2+</sup> binden nur schwach an den 2,2'-Bipyridinliganden und haben kaum einen Einfluß auf die photophysikalischen Eigenschaften von **2** in sauerstofffreier Lösung. Andere Kationen wie Ba<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> und Zn<sup>2+</sup> binden bereitwilliger an den 2,2'-Bipyridinliganden und führen zu einer deutlichen Erhöhung der Lumineszenzintensität und einer Verlängerung der Lebensdauer, ohne daß sich das Profil des Absorptionsspektrums sonst deutlich verändert. Allerdings wird hier das Emissionsmaximum stark rotverschoben (Tabelle 2). Anhand der Form der Titrationskurven wird deutlich, daß die Lumineszenzverstärkung nur durch gebundene Kationen verursacht wird und kein zusätzlicher Effekt von den Kationen in Lösung auftritt. Diese Verstärkung der Lumineszenzintensität kann durch Zugabe eines kompetitiven Komplexbildners wie Neocuproin oder Ethylendiamin aufgehoben werden. Das gleiche Verhalten trat, zumindest qualitativ, auch in Acetonitril auf.

Die Komplexierung von Kationen wie Ag<sup>+</sup> und Hg<sup>2+</sup>, die beide stark an die 2,2'-Bipyridineinheit binden, führte zu einer deutlichen Abnahme der Lumineszenz der endständigen Ru(terpy)-Chromophore (Tabelle 2). Ein ähnlicher Effekt tritt auf, wenn die freien 2,2'-Bipyridin-Stickstoffatome methyliert werden. Bei **3** ist die Lumineszenzunterdrückung sehr wahrscheinlich auf einen lichtinduzierten Elektronentransfer<sup>[12]</sup> von einem endständigen Metallkomplex-Chromophor auf die zentrale Viologeneinheit zurückzuführen. Da sich sowohl das Ag<sup>+</sup>- als auch das Hg<sup>2+</sup>-Kation leicht reduzieren läßt,<sup>[13, 14]</sup> darf man annehmen, daß die Lumineszenzunterdrückung durch die Übertragung eines Elektrons aus dem Triplettzustand des Ru(terpy)-Chromophors zum gebundenen Kation zustande kommt. In diesen Fällen führen auch freie Kationen zur Löschung der Lumineszenz aus dem angeregten Triplettzustand; aber solche bimolekularen Vorgänge treten erst bei sehr hohen Kationenkonzentrationen auf.

Von den hier untersuchten Kationen sind diejenigen besonders interessant, die die Lumineszenz der endständigen Chromophore verstärken, denn diese Verstärkung ist ein Maß für die Elektronendelokalisierung über den ditopen Ligan-

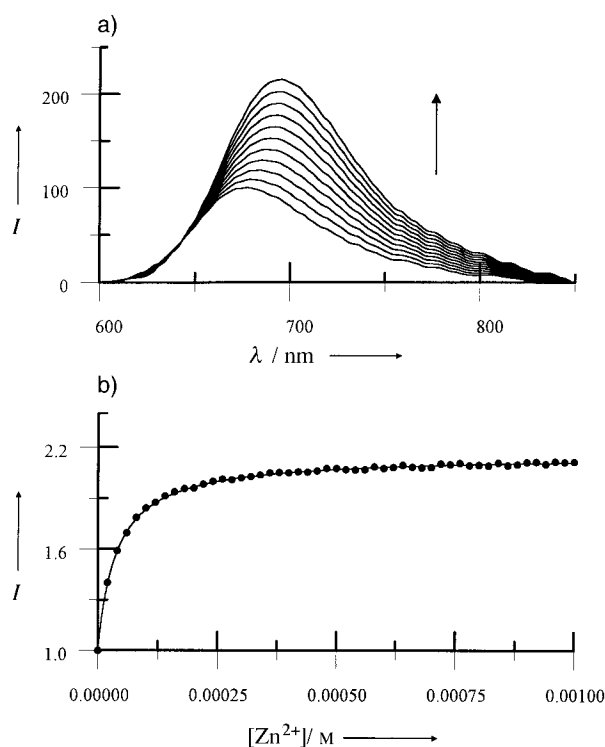


Abb. 1. Lumineszenz-Titration der Komplexierung von **2** mit Zn<sup>2+</sup> in Acetonitril bei 20 °C. a) Lumineszenzspektren im Verlaufe der Titration; man erkennt die Intensitätszunahme und die Rotverschiebung des Emissionsmaximums bei Bindung des Kations an die freie Bindungsstelle der 2,2'-Bipyridineinheit. b) Korrelation zwischen der Quantenausbeute der Emission und der Konzentration der Zn<sup>2+</sup>-Kationen; die durchgezogene Linie ist eine nichtlineare Anpassung (Methode der kleinsten Quadrate) für einen 1:1-Komplex mit  $\lg K = 4.42$  und  $\Phi/\Phi_{\text{Lum.}} = 2.15$ .

den. Bekanntlich erhöhen diese Kationen bei der Bindung an einfache Polypyridinliganden deren Ein-Elektronen-Reduktionspotential.<sup>[15]</sup> Wahrscheinlich tritt bei **2** der gleiche Effekt auf, so daß die Koordination von Cd<sup>2+</sup> oder Zn<sup>2+</sup> an die Bindungsstelle der 2,2'-Bipyridingruppe dazu führt, daß deren  $E_{\text{red}}$ -Wert dem der koordinierten Terpyridinliganden ähnlicher wird. Dadurch können sich die LUMOs der Komponenten des ditopen Liganden besser mischen, so daß ein ausge dehntes  $\pi^*$ -Orbital für das angeregte Elektron zur Verfügung steht. Cyclovoltammetrische Untersuchungen mit dem Zn<sup>2+</sup>-Komplex von **2** stützen diese Hypothese. Bei der Reduktion von **2** in *N,N*-Dimethylformamid werden nacheinander die substituierte Terpyridineinheit ( $E_{\text{red}} = -1.06$  V gegen Standardkalomelektrode (SCE), 2e-Reduktion), die freie Terpyridineinheit ( $E_{\text{red}} = -1.42$  V, 2e-Reduktion) und die Bipyridineinheit ( $E_{\text{red}} = -1.57$  V, 1e-Reduktion) reduziert. Nach der Koordination von Zn<sup>2+</sup> an den zentralen Liganden ist die Reduktion der substituierten Terpyridin- ( $E_{\text{red}} = -0.99$  V, 2e-Reduktion) und der Bipyridineinheit ( $E_{\text{red}} = -1.23$  V, 1e-Reduktion) erleichtert und findet bei ähnlicheren Potentialen statt, während  $E_{\text{red}}$  für die freie Terpyridineinheit ( $E_{\text{red}} = -1.43$  V, 2e-Reduktion) unverändert bleibt. Durch genauere Abstimmung der Energieniveaus der LUMOs aufeinander sollte es möglich sein, ein Riesen- $\pi^*$ -Orbital zu bilden, das sich über den ganzen ditopen Liganden erstreckt. Dabei ist es jedoch wichtig, daß die zentrale Einheit nicht zu leicht

reduziert und das angeregte Elektron nicht in einem Energieminimum gefangen wird, wie es anscheinend bei **3** der Fall ist.

Bei Supermolekülen des hier diskutierten Typs ist eine ausgedehnte Delokalisierung im Triplettzustand nur möglich, wenn die Acetyleneinheit direkt an den koordinierten Terpyridinliganden gebunden ist. Die Molekülachse kann dann durch Einbau aromatischer Gruppen in den Polyacetylen-Draht verlängert werden, ohne daß das Molekül an Starrheit verliert. Durch solche aromatischen Gruppen lassen sich Löslichkeit, Ladung, Molekülform und photophysikalische Eigenschaften der entstehenden Mehrkomponenten-Verbindung in einfacher Weise beeinflussen. Aufgrund der Acetyleneinheit wird die Ladung nach Belichtung selektiv in den ditopen Liganden geleitet, während die zentrale aromatische Gruppe das Ausmaß der Delokalisierung über den ditopen Liganden bestimmt. Die beiden Teile des Moleküls haben vollständig komplementäre Funktionen und wirken bei der Weiterleitung der elektronischen Ladung entlang der Molekülachse zusammen. Im Fall des Prototyps **2**, bei dem die endständigen kationischen Ru<sup>II</sup>-Gruppen etwa 23 Å voneinander entfernt sind, ist eine Feineinstellung der photophysikalischen Eigenschaften durch selektive Koordination weiterer Kationen möglich. Es sollte bei Analoga von **2**, bei denen unterschiedliche endständige Metallzentren eingebaut sind, möglich sein, eine solche externe Komplexierung dazu zu nutzen, die Geschwindigkeit der lichtinduzierten Energie- oder Elektronenübertragung über die Brücke zu steuern. Hohe Bindungskonstanten vorausgesetzt, könnte diese Strategie dazu dienen, durch Zugabe einer geringen Menge eines bestimmten Kations die Elektronenübertragung zwischen entfernten Reaktionszentren auszulösen, was an biologische Regelkreise erinnert.

### Experimentelles

Die Synthese und die Charakterisierung aller hier erstmals hergestellten Komplexe werden an anderer Stelle beschrieben; ein typisches Vorgehen wird anhand von **2** im folgenden vorgestellt: Zu einem Gemisch aus 5,5'-Diethinyl-2,2'-bipyridin (0.010 g, 0.49 mmol), [Ru(terpy)(4'-Br-terpy)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (0.091 g, 0.98 mmol), 10 mL entgastem CH<sub>3</sub>CN, [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0.004 g, 6 % in mol) und CuI (0.002 g, 10 % in mol) wurde unter Argon iPr<sub>2</sub>NH (5 mL) zugegeben. Die Lösung wurde 6 d bei Raumtemperatur gerührt; dann wurde KPF<sub>6</sub> (0.018 g, 4 Äquiv.) in Wasser (5 mL) zugegeben und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde mit einer Mischung aus CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O mit steigendem Anteil an Wasser (0–25 %) an Aluminiumoxid chromatographiert. Durch Umkristallisation aus CH<sub>3</sub>CN/Diethylether wurde die analytisch reine Verbindung erhalten. 70 % Ausbeute. R<sub>f</sub> = 0.45 (Aluminiumoxid, CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O/KNO<sub>3</sub>, 80/20/0.5). <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD): δ = 9.24 (s, 3H), 9.12 (s, 1H), 9.02 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz), 8.86–8.67 (m, 6 Linien, 11H), 8.5 (t, 3H, <sup>3</sup>J = 5.92 Hz), 8.38 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 8.3, <sup>4</sup>J = 1.9 Hz), 8.08–7.97 (m, 8H), 7.59–7.51 (m, 8H), 7.35–7.26 (m, 8H); FAB-MS: m/z: 1772.1 [M<sup>+</sup> – PF<sub>6</sub> + H], 1626.0 [M<sup>+</sup> – 2 PF<sub>6</sub>], 1481.0 [M<sup>+</sup> – 3 PF<sub>6</sub>]; UV/Vis (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (ε) = 495 (41 400), 258 (45 000), 332 (56 000), 308 (69 400), 272 nm (58 400 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); Elementaranalyse: ber. für C<sub>74</sub>H<sub>48</sub>Ru<sub>2</sub>N<sub>14</sub>P<sub>4</sub>F<sub>24</sub> (M<sub>r</sub> = 1915.30): C 46.41, H 2.53, N 10.24; gef.: C 46.29, H 2.42, N 10.15.

Die Lumineszenzlebensdauern wurden nach Laseranregung bei 440 nm durch zeitaufgelöste Einzelphotonenzählung beim Emissionsmaximum bestimmt. Die Bindungskonstanten wurden durch Aufnahme des Absorptions- und/oder des Lumineszenzspektrums in Abhängigkeit von der Kationenkonzentration mit allgemeinen, iterativen Analyseverfahren

(SPECFIT-Programm) berechnet. Die Reduktionspotentiale wurden durch konventionelle Cyclovoltammetrie mit einer Pt-Scheibe als Arbeits- und Gegenelektrode gegen eine mit Ferrocen/Ferrocenium kalibrierte Standardkalomelektrode gemessen.

Eingegangen am 8. Januar 1998 [Z11347]

**Stichwörter:** Koordinationschemie • Lumineszenz • Molekulare Elektronik • Photochemie • Ruthenium

- [1] A. C. Benniston, V. Grosshenny, A. Harriman, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1956; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 18.
- [2] A. Harriman, R. Ziessel, *Chem. Commun.* **1996**, 1707.
- [3] Weitere Wege zum Aufbau funktionalisierter Metall-Terpyridin-Komplexe: a) J.-P. Sauvage, J.-P. Collin, J.-C. Chambron, S. Guillerez, C. Coudret, V. Balzani, F. Barigelli, L. De Cola, L. Flamigni, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 993; b) M. Maestri, N. Armaroli, V. Balzani, E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2759; c) F. Barigelli, L. Flamigni, M. Guardigli, A. Juris, M. Beley, S. Chodorowsky-Kimmes, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, *ibid.* **1996**, *35*, 136; d) A. Harriman, J.-P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 41.
- [4] S. Boyde, G. F. Strouse, W. E. Jones, Jr., T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7395.
- [5] V. Grosshenny, A. Harriman, F. M. Romero, R. Ziessel, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17472.
- [6] J. R. Shaw, R. T. Webb, R. H. Schmehl, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1117.
- [7] V. Grosshenny, F. M. Romero, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1491.
- [8] B. König, H. Zieg, M. Nimtz, L. De Cola, V. Balzani, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 529.
- [9] A. Helms, D. Heiler, G. McLendon, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4325.
- [10] M. P. Samanta, W. Tian, S. Datta, J. I. Henderson, C. P. Kubiak, *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 7626.
- [11] F. Barigelli, L. Flamigni, M. Guardigli, J.-P. Sauvage, A. Sour, *Chem. Commun.* **1996**, 1329.
- [12] Die treibende thermodynamische Kraft für die lichtinduzierte Übertragung eines Elektrons aus dem Triplettzustand eines Ru(terpy)-Chromophors auf den zentralen viologenartigen Acceptor beträgt ΔG° ≈ – 0.07 eV; dieser Wert wurde aus den Redoxpotentialen mit der für **2** abgeschätzten Triplettenergie berechnet. Für die nachfolgende Rekombination der Ladungen ist ΔG° ≈ – 1.83 eV.
- [13] M. Gubelmann, A. Harriman, J. M. Lehn, J. L. Sessler, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 308.
- [14] P. A. Christensen, W. Erbs, A. Harriman, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1985**, *81*, 575.
- [15] C. Dietrich-Buchecker, J. M. Kern, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7791.