

## 176. Synthese, spektroskopische Eigenschaften und elektrochemisches Verhalten von Ruthenium(II)-Komplexen mit zweizähligen Stickstoffliganden

von Peter Belser und Alex von Zelewsky

Institut für anorganische Chemie, Universität Fribourg, Pérolles, CH-1700 Fribourg (Schweiz)

(28. V. 80)

---

### Synthesis, Spectroscopic Data and Electrochemical Behavior of Ruthenium(II) Complexes with Bidentate Ligands

#### Summary

The syntheses of coordination compounds of ruthenium(II) with bidentate nitrogen donors (aa) is described. The ligands (aa) used are related to dipyriddy, but differ from the latter in size of the  $\pi$ -electron systems. In some ligands, e.g. **10**, the two halves of the molecule are forced to be non planar by the aliphatic bridge between the two rings accomodating the nitrogen ligand atoms. The syntheses of the complexes  $\text{Ru}(\text{dipy})_2(\text{aa})^{2+}$ ,  $\text{Ru}(\text{dipy})(\text{aa})_2^{2+}$  and  $\text{Ru}(\text{aa})_3^{2+}$  ((aa) **1-17**) are described. Generally the crystalline salts with  $\text{PF}_6^-$  as counter-ion have been obtained. The complexes are characterized by elementary analysis, electronic spectra, infrared spectra, cyclic voltammograms, proton nuclear magnetic resonance spectra and, for those which have been obtained in optically active forms also by circular dichroism. In the discussion special emphasis is given to the change of properties compared to the well investigated  $\text{Ru}(\text{dipy})_3^{2+}$  complex. In the visible range of the spectrum all complexes show one or several spin allowed charge transfer transitions at longer wave lengths then  $\text{Ru}(\text{dipy})_3^{2+}$ . The ground state oxidation potential to the 3+ state are little affected by substitution of one or more of the dipy ligands in  $\text{Ru}(\text{dipy})_3^{2+}$  by the ligands (aa), whereas the reduction behavior is strongly influenced by such substitutions. The  $^1\text{H-NMR}$ . spectra indicate rigid conformations of some of the nonplanar (aa)-ligands in the complexes.

---

**1. Einleitung.** - Ruthenium(II) als Zentralmetall in oktaedrischen Komplexen besitzt eine gefüllte Unterschalenkonfiguration  $(t_{2g})^6$ , die z. B. im Falle von Co(III) und Pt(IV) eine substitutionsinerte Koordinationssphäre zur Folge hat. Von Ru(II) ist daher eine ähnliche Vielfalt in den präparativ zugänglichen Komplexen zu erwarten wie in den Verbindungen von Co(III) und Pt(IV), die in der Entwicklung der klassischen Komplexchemie durch Jørgensen und Werner eine so zentrale Rolle gespielt haben [1]. Allerdings unterscheidet sich Ru(II) als Zentralmetall grund-

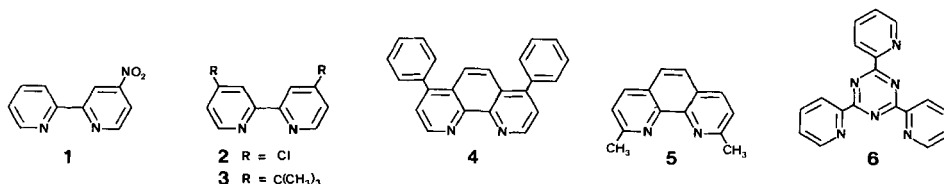
legend von Co(III) und Pt(IV) in bezug auf Reduktions-Oxydationsreaktionen. Während Co(III)-Komplexe mit gewöhnlichen Aminliganden, wie z. B.  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  *sehr schwache Oxydationsmittel* darstellen ( $E^0 = 0,18 \text{ V}$ ), die nach Aufnahme eines Elektrons in die äusserst labilen Co(II)-Komplexe übergehen und Pt(IV) nur durch reduktive Eliminierung in einem 2-Elektronenschritt planare Pt(II)-Komplexe ergibt, kann Ru(II) in einem raschen 1-Elektronenschritt zu den meist ebenfalls inerten Ru(III)-Komplexen oxydiert werden. Im Falle von  $\text{NH}_3$  oder von aliphatischen Aminen als Liganden sind die Ru(II)-Komplexe *starke Reduktionsmittel* ( $E^0 = 0,24 \text{ V}$ ), und die Oxydation zum Ru(III) mit einer low-spin  $d^5$ ,  $(t_{2g})^5$ -Konfiguration ist leicht zu bewerkstelligen.

Die Reduktionskraft der (+II)-Oxydationsstufe nimmt stark ab (und damit deren Stabilität zu), wenn das Ruthenium mit Stickstoffliganden komplexiert ist, die tiefliegende leere  $\pi^*$ -Orbitale besitzen und damit als  $\pi$ -Akzeptoren fungieren können. So beträgt z. B. das Normalpotential des  $\text{Ru}(\text{dipy})_3^{2+}/\text{Ru}(\text{dipy})_3^{3+}$  Red/Ox-Paares  $1,26 \text{ V}$  [2]. Die Elektronenspektren derartiger Komplexe zeichnen sich durch langwellige Metall  $\rightarrow$  Ligand Elektronentransferübergänge aus, wobei z. B. im Falle von  $\text{Ru}(\text{dipy})_3^{2+}$  ein metastabiler Zustand (Lebensdauer in Lösung *ca.*  $0,6 \mu\text{s}$ ) entsteht, der nun sowohl stark reduzierend als auch stark oxydierend wirken kann [3]. Es ist vor allem diese Eigenschaft des  $\text{Ru}(\text{dipy})_3^{2+}$ -Komplexes, die zu einem starken Interesse an den Reaktionen im angeregten Zustand Anlass gegeben hat [4]. Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, Lichtenergie direkt in photogalvanischen Zellen [5] oder indirekt *via* katalytische Reaktionen [6] unter Benützung des metastabilen angeregten Zustandes in andere Energieformen umzuwandeln.

Bislang sind die meisten Untersuchungen mit dem kommerziell erhältlichen Komplex  $\text{Ru}(\text{dipy})_3^{2+}$  ausgeführt worden [7]. Ziel dieser Arbeit war es, durch Variation der Liganden in Ru(II)-Komplexen sowohl die spektroskopischen Eigenschaften, wie auch das elektrochemische Verhalten gezielt zu beeinflussen.

Die eingesetzten Liganden können in 2 Gruppen eingeteilt werden:

Die *1. Gruppe* umfasst die substituierten 2,2'-Dipyridylliganden **1-3**, die *o*-Phenanthrolinabkömmlinge **4** und **5** sowie das 2,4,6-Tris(2'-pyridyl)-*s*-triazin (**6**). Diese Liganden (L) sind nicht grundsätzlich von dipy bzw. *o*-phen verschieden, und es sind im wesentlichen Substituenteneffekte auf das  $\pi$ -Elektronensystem der Liganden zu erwarten. Nur **6** ist in seiner Zähnnigkeit von den anderen Liganden verschieden.

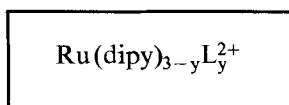


In dieser Gruppe werden die Komplexe  $\text{Ru}(\text{dipy})_2\text{L}^{2+}$  und  $\text{RuL}_3^{2+}$  mit den Liganden **1-5** besprochen sowie der mit **6** sich bildende Komplex  $\text{RuL}_2^{2+}$ .

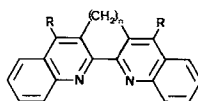
Die *2. Gruppe* enthält einerseits die Liganden **7-13**, die nicht-planare Chelatringe ergeben, sowie andererseits solche, die im Vergleich mit den Grundsystemen

dipy und *o*-phen wesentlich grössere  $\pi$ -Elektronensysteme aufweisen (14–16) und zudem noch den Ligand 17.

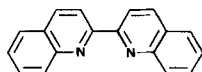
Die allgemeine Formel der hergestellten Komplexe lautet:



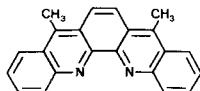
( $y = 0, 1, 2, 3$ )



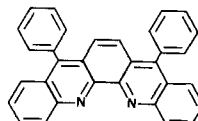
- 7  $n = 1$   $R = \text{CH}_3$
- 8  $n = 1$   $R = \text{C}_6\text{H}_5$
- 9  $n = 2$   $R = \text{H}$
- 10  $n = 2$   $R = \text{CH}_3$
- 11  $n = 2$   $R = \text{C}_6\text{H}_5$
- 12  $n = 3$   $R = \text{CH}_3$
- 13  $n = 3$   $R = \text{C}_6\text{H}_5$



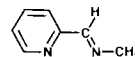
14



15



16



17

**2. Experimenteller Teil.** - 2.1. *Allgemeine Bemerkungen.* Schmelzpunkte (Smp.) wurden auf einem Schmelzpunktsbestimmungsapparat *Mettler* FP 61 ermittelt. Die Werte sind korrigiert. *UV./VIS.-Spektrometer.* Die UV./VIS.-Spektren wurden auf einem Spektrophotometer *Perkin-Elmer* 555 in 1 cm Quarzküvetten aufgenommen. Verwendetes Lösungsmittel: Acetonitril. Die Bandenmaxima sind in nm angegeben und die molaren dekadischen Extinktionswerte  $\epsilon$  ( $1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) in Klammern angeführt. Für eine Schulter in einer Bande steht sh. *Fluoreszenzmessung.* Die Emissionsspektren wurden auf einem *Perkin-Elmer* Fluorescence Spektrophotometer MPF-4, *Perkin-Elmer* 150 Xenon Power Supply und einem *Perkin-Elmer* Recorder 56 gemessen ( $\lambda$  in nm). Es wurde in Acetonitril, welches mit Argon gespült wurde, gearbeitet. Schichtdicke 1 cm. Die Pik-Höhe von  $\text{Ru}(\text{dipy})_3(\text{PF}_6)_2$  bei 607 nm wurde als 100% gesetzt. *Messung des Circular dichroismus (CD).* Die Messung des Circular dichroismus (CD.) erfolgte auf einem *Jasco*-J 500. Die Schichtdicke betrug 1 cm. Als Lösungsmittel wurde das Fliessmittel aus der Sephadexkolonne (siehe Kap. 2.4) verwendet (0,5M NaCl in  $\text{H}_2\text{O}/\text{Aceton}$  3:2). Es wird jeweils, wenn nicht anders vermerkt ist, das Spektrum der ersten Fraktion angegeben. Die optische Drehung wurde auf einem *Perkin-Elmer* Polarimeter 241 MC bestimmt. *IR.-Spektrometer (IR.).* Die Messungen erfolgten auf einem IR.-Spektrometer *Perkin-Elmer* 457. Die festen Substanzen wurden als KBr-Pillen gemessen:  $c = 1,5$  mg Substanz auf 150 mg KBr. Die Flüssigkeiten kamen als Film zwischen NaCl-Fenster zur Anwendung.  *$^1\text{H-NMR}$ -Spektrometer.* Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden auf einem *Varian* T-60-(60 MHz)- oder einem *Varian* EM-390-(90 MHz)-NMR.-Spektrometer gemessen (interner Standard TMS). Die chemischen Verschiebungen (Bereiche oder Signalzentren) sind in ppm und die Kopplungskonstanten in Hz angegeben. Das verwendete Lösungsmittel ist jeweils in Klammern angegeben. Abkürzungen:  $s$ =Singulett,  $d$ =Dublett,  $t$ =Triplett,  $m$ =Multipllett und FS=Feinaufspaltung. *Massenspektrometer.* *Du Pont* 21-491 (70 eV) mit einer Kammertemperatur von 200°. Angaben der Pike in  $m/z$  (%). Der grösste Pik wird als 100% angenommen. *Kinetische Messungen.* Reaktionstemperatur 160°, Lösungsmittel Äthylenglykol (4 ml), Anfangskonzentration=0,0425 M. Aus der Reaktionslösung wurde alle 3 Min. eine Probe (0,05 ml) entnommen, verdünnt und anschliessend gemessen. *Cyclische Voltammetrie (CV).* Die elektrochemischen Messungen wurden in Acetonitril, welches nach [8] gereinigt wurde, unter Argon als Schutzgas ausgeführt. Die Potentiale wurden gegenüber einer  $\text{Ag}/0,01\text{M AgNO}_3$ -Referenzelektrode [9] in Acetonitril mit 0,1M Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP) (gereinigt nach [10]) als Leitelektrolyt gemessen. Zwischen der Lösung und der Referenzelektrode wurde eine Elektrolytbrücke, gefüllt mit 0,1M TBAP in Acetonitril geschaltet. Als Standard diente der  $2+/3+$ -Pik des Komplexes  $\text{Ru}(\text{dipy})_3(\text{PF}_6)_2$  mit +1260 mV. Die Messgenauigkeit beträgt  $\sim \pm 10$  mV (nach je 3 Messungen wurde die Referenzelektrode mit dem Standard  $\text{Ru}(\text{dipy})_3(\text{PF}_6)_2$  geprüft). Alle Potentiale sind gegen NHE angegeben (in mV). Es wurde auf einem Polarecord E 506 *Metrohm* und einem VA-Scanner E 612 *Metrohm* gemessen (scan.-Geschw.  $\geq 200$  mV/s). Die Voltammogramme zeichnete man auf einem X-Y-Schreiber von *Hewlett-Packard* 7044 A auf. Die Messungen wurden

an einer Platinelektrode (Gegenelektrode ebenfalls Pt) ausgeführt. Die Konzentration der Komplex-Lösungen betrug 0,001M. *Polarographie* (Pol.). Die polarographischen Messungen erfolgten mit dem Polarecord E 506 von *Metrohm*. Als Elektrode wurde eine rotierende Platinelektrode bei 1500 rpm eingesetzt. Messlösung, Konzentration der Lösung, Lösungsmittel und Leitelektrolyt siehe Abschnitt Cyclische Voltammetrie. *Photogalvanischer Effekt* (PGE.). Die photogalvanischen Ströme wurden in einer Apparatur nach [5] bestimmt und mit einem digitalen Transientrecorder Explorer III (*Nicolet Instrument Corporation*) aufgezeichnet. Belichtet wurde mit einem Ar-Laser *Spectra Physics* (Modell 164 mit Exciter 265) bei 488 nm mit einer max. Leistung von 2 Watt. *Elementaranalyse*. Die C,H,N-Analyse wurde im Institut für organische Chemie der Universität Fribourg ausgeführt, die Ru-Bestimmung nach [11].

2.2. *Herstellung der Liganden*. 2,2'-Dipyridin, *o*-Phenanthrolin, 2,2'-Dichinoly (14) und 2,9-Dimethylphenanthrolin (5) wurden bei der Firma *Fluka AG, Buchs* (CH), gekauft. 4,7-Diphenylphenanthrolin (4) war ebenfalls käuflich (*Chemie Brunschwig AG*, Basel). Die folgenden Liganden wurden nach den in der Literatur beschriebenen Verfahren hergestellt:

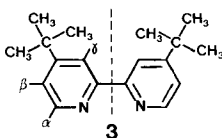
1. Gruppe: 1 und 2 nach [12–14] und 6 nach [15] [16].

2. Gruppe: Die Liganden dieser Gruppe (7–13 und 15) wurden entsprechend den Vorschriften [17–21] hergestellt sowie 17 nach [22].

Sämtliche Liganden sind nach den folgenden Methoden charakterisiert worden: Smp.; UV.; IR.; <sup>1</sup>H-NMR.; MS.; CV. und Elementaranalyse [23].

Die Liganden 3 und 16 sind neue Verbindungen, deren Synthese wie folgt durchgeführt wurde:

2.2.1. 4,4'-Di-*t*-butyl-2,2'-dipyridin (3) (s. [24] [25]). In einem 1-l-3-Halskolben, welcher mit einem



Tropftrichter für das 4-*t*-Butylpyridin, einem Kühler und einer Destillationsanlage (zur Entfernung des Waschwassers) bestückt war, wurden 62,5 g *Raney-Nickel* nach [25] aktiviert. Das Waschwasser wurde langsam abdestilliert (Reaktionsgefäß zuerst mit Argon gespült) und die Temperatur auf 100° (Ölbad) bei ~0,01 Torr gesteigert. Bei diesen Bedingungen wurde 2 Std. getrocknet. Auf den präparierten Katalysator wurden nun 50,0 g (0,37 mol) 4-*t*-Butylpyridin langsam getropft. Das Gemisch wurde 10 Std. unter Rückfluss (unter Argon) erhitzt; beim Abkühlen erstarrte die Schmelze zu einer strahligen Masse. Das Produkt wurde in heissem Äthylalkohol gelöst und der Katalysator heiss abfiltriert und sofort mit heissem Äthylalkohol gespült. Die etwas eingeeengte und mit Aktivkohle behandelte Lösung wurde auf 0° abgekühlt, wobei sich das Produkt in weissen Kristallblättchen abschied. Eine kleine Probe wurde aus Äthylalkohol umkristallisiert. Ausbeute: 31,6 g (63,7%). Farblose, glänzende Kristallblättchen. Smp.: 159,8°. – UV.: 286 (15900), 253 sh (10500), 246 (11000). – IR.: 3065/3025 (arom. C–H), 2960/2895/2865 (aliph. C–H), 1585 (arom. C–C), 1546, 1460, 1372, 1287, 1268, 1203, 1138, 1117, 1078, 997, 970, 932, 906, 850, 840, 752, 733, 671, 605. – <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz): 8,63 (*d*, *J*=5,4, 2 H (*α*-H)); 8,48 (*s*, 2 H (*γ*-H)); 7,3 (*d*, *J*=5,2, 2 H (*β*-H)); 1,38 (*s*, 18 H (*t*-Butyl)). – MS.: 268 (32,5, *M*<sup>+</sup>), 253 (100, *M*<sup>+</sup>–CH<sub>3</sub>), 238 (7,1, *M*<sup>+</sup>–2 CH<sub>3</sub>), 226 (4,7), 223 (9,5, *M*<sup>+</sup>–3 CH<sub>3</sub>), 212 (23,9, *M*<sup>+</sup>–*t*-Butyl), 197 (3,8), 182 (1,6), 134 (0,9, *M*<sup>+</sup>–2), 119 (5,7, *M*<sup>+</sup>/2–CH<sub>3</sub>), 105 (4,8), 91 (2,4). – CV.: Kein Pik von +1800 mV bis –2300 mV.

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub> (268,41) Ber. C 80,55 H 9,01 N 10,44% Gef. C 80,56 H 9,10 N 10,29%

2.2.2. *Herstellung von 16* (s. [17]). Die Lösung von 0,6 g (1,38 mmol) 11 in 40 ml Hexadecan wurde mit 2 g Dehydrierungskatalysator (10proz. Pd/C [26]) 3 Std. unter Argon auf 240° erhitzt. Die heisse Lösung wurde sofort durch ein Glasfilter filtriert und der Rückstand auf der Fritte mit 5 ml heissem (240°) Hexadecan gewaschen. Die vereinigten Lösungen kühlte man ab. Der ausgefallene orange Niederschlag wurde auf einer Glasfritte gesammelt und mit einer kleinen Portion kaltem Petroläther gewaschen. Das Produkt wurde aus Heptan kristallisiert und i.HV. (~0,01 Torr) bei 80° getrocknet. Ausbeute: 0,11 g (18,6%). Orange-rotes Pulver. Smp.: >340°. – UV./VIS.: 486 (4510), 296 (34200), 257 (60200). – IR.: 3375, 3045/3010 (arom. H), 1623, 1593 (Arom.), 1482, 1452, 1435, 1407, 1372, 1295, 1240, 1186, 1117, 1067, 1025, 868, 817, 745, 692, 673, 648, 610, 532,

478, 440. -  $^1\text{H-NMR.}$ : Wegen der schlechten Löslichkeit konnte kein Spektrum aufgenommen werden. - MS.: 434 (16), 433 (22,2), 432 (49,8,  $M^+$ ), 431 (15,1), 429 (8,9), 358 (32,8), 357 (100), 355 (18,6,  $M^+$  - Phenyl), 216 (9,7,  $M^+/2$ ), 178 (11,5). - CV.: Reduktion - 1620 mV ( $A = 83$  mV).

$\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{N}_2$  (432,53) Ber. C 88,86 H 4,66 N 6,48% Gef. C 88,64 H 4,90 N 6,31%

2.3. *Herstellung der Rutheniumkomplexe.* Die Synthesevorschriften der nachfolgenden Rutheniumkomplexe wird in den angegebenen Literaturstellen beschrieben:  $\text{K}_2\text{RuCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [27] [28];  $\text{Ru}(\text{dipy})_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  [29] [30];  $\text{Ru}(\text{dipy})\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [31];  $\text{Ru}(\text{dipy})_3(\text{PF}_6)_2$  [32] [28];  $\text{Ru}(\text{dipy})_2(\text{phen})(\text{PF}_6)_2$  [33] [28];  $\text{Ru}(\text{phen})_3(\text{PF}_6)_2$  [2];  $\text{Ru}(4)_3(\text{PF}_6)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  [2];  $\text{Ru}(\text{dipy})_2(5)(\text{PF}_6)_2$  [34] [28];  $\text{Ru}(6)_2(\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [16] [35] und  $\text{Ru}(14)_3(\text{PF}_6)_2$  [36].

2.3.1. *Beschreibung der allgemeinen Syntheseverfahren.* Die übrigen Rutheniumkomplexe wurden nach einem der nachfolgend beschriebenen Syntheseverfahren hergestellt und wie folgt charakterisiert [23]: UV./VIS.; CD.; Fluoreszenzmessung; IR.;  $^1\text{H-NMR.}$ ; CV.; Pol. und PGE. sowie Elementaranalyse.

*Verfahren A.* Kaliumpentachloroauroruthenat wurde in einem 100-ml-Rundkolben mit 50 ml Wasser, welchem 2 Tropfen 6M HCl zugegeben wurden, versetzt. Die rotbraune Lösung wurde unter Argon mit der 3fachen stöchiometrischen Menge an Ligand 1 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der entstandene Rutheniumkomplex mit der 5fachen stöchiometrischen Menge Natriumbishydrogenphosphit (1M) reduziert. Die Lösung wurde nochmals für 30 Min. unter Rückfluss erhitzt, anschliessend gekühlt und darauf filtriert. Die klare Lösung wurde auf 60° erwärmt und der Rutheniumkomplex mit der 3fachen stöchiometrischen Menge Ammoniumhexafluorophosphat (10proz. wässrige Lösung) gefällt, abfiltriert, 2mal mit 2 ml Eiswasser gewaschen und nachfolgend bei 90° i.V. (~30 Torr) getrocknet. Der Komplex wurde nach einem der unter Kap. 2.3.2 beschriebenen Verfahren gereinigt.

*Verfahren B.* Wasserlösliches Rutheniumtrichlorid (*Fluka AG*) wurde in einer 50-ml-Flüssigkeitsflasche (Sovirell) mit 20 ml Äthylenglykol und 10 mg Platinmohr versetzt, das Gefäss evakuiert und anschliessend das Rutheniumtrichlorid mit Wasserstoffgas (1,5 bar) unter Rühren reduziert (2-3 Std.) [37]. Die tiefblaue Lösung wurde unter Inertatmosphäre filtriert, mit der 3fachen stöchiometrischen Menge Ligand versetzt und 1-8 Stdn. unter Argon auf ca. 200° erhitzt. Das Äthylenglykol wurde dann durch Einblasen von  $\text{N}_2$  bei 180-190° etwa zu 90% abgedampft, die zurückbleibende Lösung auf RT. abgekühlt, mit 20 ml Wasser versetzt, einige Min. zum Sieden erhitzt, wiederum abgekühlt und filtriert. Das klare Filtrat wurde mit der 3fachen stöchiometrischen Menge Ammoniumhexafluorophosphat (10proz. wässrige Lösung) versetzt, der ausgefallene Rutheniumkomplex abfiltriert, 2mal mit 2 ml Eiswasser gewaschen, bei 90° i.V. (~30 Torr) getrocknet und nach einem der unter Kap. 2.3.2 beschriebenen Verfahren gereinigt.

*Verfahren C.*  $\text{Ru}(\text{dipy})_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  wurde mit der stöchiometrischen Menge Ligand in 3-30 ml Lösungsmittel (Komplexe der 1. Gruppe: Methanol/Wasser 1:2; Komplexe der 2. Gruppe: Äthylenglykol) 1-3 Std. unter Argon auf die jeweilige Siedetemperatur erhitzt. Das Lösungsmittel wurde durch Einblasen von  $\text{N}_2$  bei den jeweiligen Siedetemperaturen zu ~90% abgedampft. Nach Zugabe von 30 ml Wasser wurde 5 Min. zum Sieden erhitzt, abgekühlt und filtriert. Der Rutheniumkomplex wurde aus der kalten Lösung mit der 3fachen stöchiometrischen Menge Ammoniumhexafluorophosphat (10proz. wässrige Lösung) ausgefällt, abfiltriert, bei 90° i.V. (~30 Torr) getrocknet und nach einem der unter Kap. 2.3.2 beschriebenen Verfahren gereinigt.

2.3.2. *Reinigung der Rutheniumkomplexe.* Die Rutheniumkomplexe wurden nach einem der folgenden Verfahren gereinigt:

A) Der trockene Komplex wurde in der 20-30fachen Menge Aceton gelöst und durch ein G4-Glasfilter filtriert. Zur klaren Lösung wurde langsam unter Rühren (innert ~1-2 Std.) die 10-20fache Menge Diäthyläther aus einem Tropftrichter zugegossen. Die ausgefallenen Kristalle wurden auf einer Fritte gesammelt, mit 10 ml Diäthyläther gewaschen und bei 90° i.V. (~30 Torr) 2 Std. getrocknet.

B) Der trockene Komplex wurde in der 20-30fachen Menge Aceton gelöst, die Lösung filtriert und soviel Wasser zugegeben, dass der Komplex gerade noch gelöst blieb. Dann wurden 100 mg Ammoniumhexafluorophosphat zugegeben und das Aceton bei 70° mit einem leichten  $\text{N}_2$ -Strom langsam abgeblasen. Die Kristalle wurden abfiltriert, mit wenig Eiswasser gewaschen und anschliessend mehrere Std. bei 90° i.V. (~30 Torr) getrocknet.

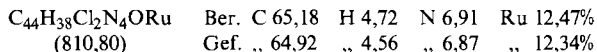
C) Eine Lösung des Rutheniumkomplexes in Aceton wurde filtriert, mit etwa derselben Menge Wasser verdünnt und mit SP-Sephadex-C-25 (Na<sup>+</sup>-Form) aufgenommen (kleine Säule). Der aufgezoogene Komplex wurde gut mit Wasser gewaschen, dann mit 0,5M NaCl in Wasser/Aceton 5:3 eluiert, die Lösung mit 0,5 g Ammoniumhexafluorophosphat versetzt und das Aceton langsam durch Abblasen mit Stickstoff bei 70° entfernt. Die abfiltrierten Kristalle wurden mit Eiswasser gewaschen und mehrere Std. bei 90°/~30 Torr getrocknet.

2.4. *Auftrennung der racemischen Rutheniumkomplexe.* Die Auftrennung der Rutheniumkomplexe in ihre optischen Antipoden erfolgte an einer Stärkesäule. Kartoffelstärke wurde in Methylalkohol suspendiert und damit eine Säule (3×90 cm) hergestellt. Anschliessend wechselte man kontinuierlich das Fließmittel (Methylalkohol) gegen Wasser aus. Wegen der z.T. schlechten Löslichkeit der Chloride der Rutheniumkomplexe in Wasser wurden als Fließ- und Eluiermittel auch Mischungen von Wasser/Aceton/Acetonitril verwendet, wobei die Säulen ebenfalls auf diese Mischungen eingestellt wurden.

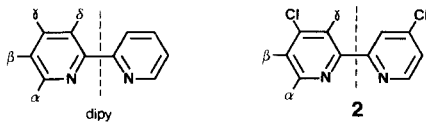
Die Lösung von 50 mg Rutheniumkomplex (mit PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Gegen-Ion) in Aceton wurde filtriert, mit Wasser verdünnt, auf den SP-Sephadex-C-25 Kationentauscher aufgezogen und ausgiebig mit Wasser gewaschen. Der Komplex wurde dann mit 0,5M NaCl in Wasser/Aceton 5:3 eluiert, das Eluat auf ca. 5-10 ml eingengt, auf die Stärkesäule gegeben und mit dem Eluiermittel (gleiches Lösungsmittel wie in der Säule +0,5% NaCl) ausgewaschen. Die Säulenfraktionen wurden nochmals mit SP-Sephadex-C-25 aufgenommen, ausgiebig gewaschen (wegen der z.T. wasserlöslichen, optisch aktiven Stärke) und der Komplex mit 0,5M NaCl in Wasser/Aceton 5:3 eluiert. Diese Lösung wurde verdünnt und anschliessend ausgemessen.

Zur Eluierung der Rutheniumkomplexe wurden folgende Lösungsmittelgemische verwendet (Angaben in %; W=Wasser, A=Aceton, AN=Acetonitril): Ru(dipy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (100 W); Ru(dipy)<sub>2</sub>(10)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (100 W); Ru(dipy)(10)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (W/A 80:20); Ru(10)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (W/A/AN 70:20:10); Ru(dipy)<sub>2</sub>(14)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (100 W); Ru(dipy)(14)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (100 W); Ru(14)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (W/A 90:10).

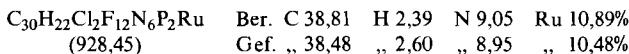
2.5. *Synthese der Rutheniumkomplexe.* - 2.5.1. *Herstellung von Ru(10)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O* (nach [29]). Die Suspension von 2 g (6,45 mmol) 10, 0,844 g (3,2 mmol) RuCl<sub>3</sub>·3 H<sub>2</sub>O und 1,0 g (23,5 mmol) LiCl in 5,4 ml Dimethylformamid wurde 8 Std. unter Argon und Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit 30 ml Aceton versetzt und über Nacht bei 0° stehengelassen. Der braune, feinkristalline Niederschlag wurde auf einer Fritte gesammelt, zuerst mit Aceton/Wasser 1:1 (~5 ml) und dann mit 20 ml Diäthyläther gewaschen. Durch 3 Benzol-Extraktionen (heiss, je 5-10 ml) wurde der überschüssige Ligand entfernt. Das Produkt wurde anschliessend i.V. bei 90° (~30 Torr) einige Stdn. getrocknet. Ausbeute: 1,78 g (68,6%). Braunes Pulver. - UV/VIS.: 434 (5870), 354 (37800), 297 sh (20100), 264 (68100), 214 (69500). - IR.: 3065 (arom. C-H), 2910/2845 (aliph. C-H), 1600 (arom. C=C), 1570, 1525, 1505, 1440, 1418, 1387, 1307, 1228, 1192, 1169, 1148, 1075, 1025, 965, 880, 787, 758, 701.



2.5.2. *Herstellung von Ru(dipy)<sub>2</sub>(2)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>:* nach Verfahren A. *Ansatz:* 85,8 mg (0,165 mmol) Ru(dipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O. *Lösungsmittel:* Äthylenglykol/Methylalkohol 1:1. *Reaktionsdauer:* 2 Std. *Reinigungsverfahren:* A. *Ausbeute:* 89 mg (54,8%). Orangerote Kristalle. - UV/VIS.: 448 (12600), 396 sh (6750), 357 sh (6630), 350 (6320), 327 (9530), 287 (97400), 253 (23900), 245 (24600), 216



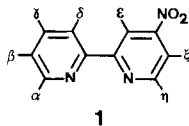
(54200). - IR.: 3100 (arom. C-H), 1595 (arom. C=C), 1540, 1508, 1463, 1448, 1425, 1405, 1314, 1295, 1272, 1245, 1232, 1163, 1130, 1116, 1070, 1028, 830 (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), 768, 735, 672. - <sup>1</sup>H-NMR. (CD<sub>3</sub>CN, 90 MHz): 8,67 (d, J=4,2, 4 H (δ-H, dipy)); 8,47 (s, 2 H (γ-H von 2)); 8,08 (t, J=7,8, 4 H (γ-H von dipy)); 7,72 (t, J=6, 4 H (β-H von dipy)); 7,68 (d, J=6, 2 H (α-H von 2)); 7,43 (d, J=6,6, 4 H (α-H von dipy)); ~7,4 (d, 2 H (β-H von 2)). - CV.: Oxydation +1300 mV (Δ=69 mV); Reduktion -1140 mV (Δ=64 mV); -1490 mV (Δ=70 mV); -1740 mV (Δ=165 mV, irrevers.). - Pol.: +1305 mV.



2.5.3. *Herstellung von Ru(2)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O:* nach Verfahren A. *Ansatz:* 0,3 g (0,8 mmol) K<sub>2</sub>RuCl<sub>5</sub> · H<sub>2</sub>O. *Reinigungsverfahren:* A. *Ausbeute:* 380 mg (41,7%). Rote Kristalle. - UV./VIS.: 462 (17000), 433 sh (14200), 396 (7540), 356 (8380), 324 (13700), 285 (100900), 256 (26800), 248 (28300), 226 (45600). - IR.: 3125 (arom. C-H), 1600 (arom. C-C), 1545, 1465, 1408, 1370, 1300, 1234, 1134, 1118, 1073, 1026, 900, 830 (PF<sub>6</sub>), 756, 745, 732, 723. - <sup>1</sup>H-NMR. (CD<sub>3</sub>CN, 90 MHz): 8,6 (s, 6 H (γ-H)); 7,69 (d, J=6, 6 H (α-H)); 7,48 (d, J=6,3, 6 H (β-H)) (Nomenklatur siehe Kap. 2.5.2). - CV.: Oxydation + 1425 mV (Δ=68 mV); Reduktion - 1060 mV (Δ=63 mV); - 1210 mV (Δ=66 mV); - 1475 mV (≅ E<sub>pc</sub>, irrevers.). - Pol.: + 1420 mV.

C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>6</sub> F <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Ru (1138,30)	Ber. C 31,66 H 2,30 N 7,38 Ru 8,88% Gef. „, 31,89 „, 1,98 „, 7,30 „, 8,71%
--	---

2.5.4. *Herstellung von Ru(dipy)<sub>2</sub>(1)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>:* nach Verfahren C. *Ansatz:* 0,2 g (0,385 mmol) Ru(dipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O. *Lösungsmittel:* Methylalkohol/Wasser 2:1. *Reaktionsdauer:* 2 Std. *Reinigungsverfahren:* A. *Ausbeute:* 326 mg (93,6%). Braunes Pulver. - UV./VIS.: 493 (11100), 429 (11200),



338 sh (8800), 286 (60900), 254 sh (24700), 244 (27300), 215 (33700). - IR.: 3110 (arom. C-H), 1595 (arom. C-C), 1459, 1440, 1420, 1343, 1310, 1262, 1235, 1159, 1120, 1065, 1023, 1015, 830 (PF<sub>6</sub>), 780, 758, 735, 727, 714, 700, 657, 649, 642, 555 (PF<sub>6</sub>), 418. - <sup>1</sup>H-NMR. (CD<sub>3</sub>CN, 90 MHz): 9,13 (s, 1 H (ε-H von 1)); 8,76 (d, J=7,8, 1 H (ξ-H von 1)); 8,56 (d, J=8,1, 4 H (δ-H von dipy)); 8,1 (t, J=7,2, 4 H (γ-H von dipy)); 8,27-7,92 (m, weitere 3 H (α-, γ- und η-H von 1)); 7,82 (d, J=8,4, 1 H (δ-H von 1)); 7,77 (d, J=6, 4 H (α-H von dipy)); 7,51 (t, J=7,8, 1 H (β-H von 1)); 7,43 (t, J=6,6, 4 H (β-H von dipy)) (Nomenklatur siehe auch Kap. 2.5.2). - CV.: Oxydation + 1365 mV (Δ=70 mV); Reduktion - 560 mV (Δ=69 mV); Reduktion der NO<sub>2</sub>-Gruppe; - 1170 mV (Δ=69 mV); - 1530 mV (Δ=74 mV); - 1780 mV (Δ=70 mV). - Pol.: + 1365 mV.

C <sub>30</sub> H <sub>23</sub> F <sub>12</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Ru (904,57)	Ber. C 39,83 H 2,56 N 10,84 Ru 11,17% Gef. „, 39,95 „, 2,74 „, 10,59 „, 11,28%
---	---

2.5.5. *Herstellung von Ru(1)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>:* nach Verfahren A. *Ansatz:* 185 mg (0,493 mmol) K<sub>2</sub>RuCl<sub>5</sub> · H<sub>2</sub>O. *Reinigungsverfahren:* Reinigung durch Alox-Säule (Ø 1 cm, Länge 7 cm, Lösungsmittel: Aceton/Dimethylsulfoxid 1:1). Die braune Lösung der Hauptbande wurde anschliessend nach Verfahren C gereinigt. *Ausbeute:* 355 mg (72,4%). Rotbraune Kristalle. - UV./VIS.: 480 (20400), 384 (6270), 304 (34800), 268 (38700), 250 (33100), 214 (44200). - IR.: 3110 (arom. C-H), 1600 (arom. C-C), 1525, 1460, 1430, 1408, 1342, 1263, 1233, 1167, 1118, 1061, 1017, 882, 830 (PF<sub>6</sub>), 780, 748, 718, 701, 650, 555 (PF<sub>6</sub>), 425. - <sup>1</sup>H-NMR. (CD<sub>3</sub>CN, 90 MHz): 9,15 (s, 3 H (ε-H)); 8,78 (d, J=8,1, 3 H (ξ-H)); 8,20 (t, J=7,8, 3 H (γ-H)); 8,04 (br. s, 6 H (α- und η-H)); 7,79 (d, J=7,5, 3 H (δ-H)); 7,52 (t, J=6,6, 3 H (β-H)) (Nomenklatur siehe Kap. 2.5.4). - CV.: Oxydation + 1550 mV (Δ=75 mV); Reduktion - 545 mV (Δ=120 mV); Reduktion der NO<sub>2</sub>-Gruppe; E<sub>pc</sub>: - 1390 mV und - 1620 mV (je irrevers.). - Pol.: + 1545 mV.

C <sub>30</sub> H <sub>21</sub> F <sub>12</sub> N <sub>9</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Ru (994,50)	Ber. C 36,23 H 2,13 N 12,68 Ru 10,16% Gef. „, 36,16 „, 2,14 „, 12,03 „, 10,50%
---	---

2.5.6. *Herstellung von Ru(dipy)<sub>2</sub>(3)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>:* nach Verfahren C. *Ansatz:* 100 mg (0,192 mmol) Ru(dipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O. *Lösungsmittel:* Methylalkohol/Wasser 1:2. *Reaktionsdauer:* 1 Std. (der Methylalkohol wurde anschliessend abgedampft und die wässrige Lösung noch 1 Std. weitererhitzt). *Reinigungsverfahren:* A. *Ausbeute:* 151 mg (80,9%). Oranges Pulver. - UV./VIS.: 450 (14500), 429 sh (13000), 390 sh (6990), 356 sh (6900), 325 sh (10900), 287 (87500), 255 (23900), 244 (26400). - IR.: 3100 (arom. C-H), 2955/2910/2870 (aliph. C-H), 1708, 1617, 1603 (arom. C-C), 1543, 1485, 1468, 1450, 1417, 1372, 1318, 1275, 1250, 1226, 1208, 1166, 1130, 1078, 1035, 903, 830 (PF<sub>6</sub>), 770, 752, 736. - <sup>1</sup>H-NMR. (CD<sub>3</sub>CN, 90 MHz): 8,51 (d, J=7,5, 4 H (δ-H von dipy)); 8,47 (s, 2 H (γ-H von 3)); 8,06 (t, J=7,8, 4 H (γ-H von dipy)); 7,74 (d, J=5,7, 4 H (α-H von dipy));

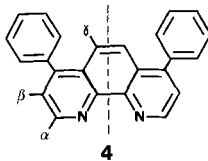
7,6 (*d*,  $J=6$ , 2 H ( $\alpha$ -H von **3**)); 7,5-7,27 (*m*, 6 H (4 H,  $\beta$ -H von *dipy* und 2 H,  $\beta$ -H von **3**)); 1,41 (*s*, 18 H  $2(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ) (Nomenklatur siehe Kap. 2.5.2 und 2.2.1). - CV.: Oxydation + 1210 mV ( $\Delta=68$  mV); Reduktion - 1365 mV ( $\Delta=68$  mV); - 1530 mV ( $\Delta=69$  mV); - 1820 mV ( $\Delta=70$  mV). - Pol.: + 1200 mV.

$\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{P}_2\text{Ru}$  Ber. C 46,97 H 4,15 N 8,65 Ru 10,40%  
(971,78) Gef. ,, 46,92 ,, 4,20 ,, 8,71 ,, 10,50%

2.5.7. *Herstellung von Ru(3)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>* (nach [32]). Die Lösung von 1 g (3,824 mmol) wasserlöslichem Rutheniumtrichlorid in 30 ml 95proz. Äthylalkohol wurde mit 4,0 g (14,9 mmol) **3** versetzt und 72 Std. unter Rückfluss erhitzt. Die tiefrote Lösung wurde dann mit 50 ml Wasser verdünnt, bei 90° (Durchleiten von Stickstoff) auf ~10 ml eingengt, auf 0° abgekühlt und die orangen Kristalle auf eine Glasfritte abfiltriert. Das Produkt wurde mit 3 ml Eiswasser gewaschen und mehrere Std. bei 90° i.V. (~30 Torr) getrocknet. *Ausbeute*: 3,03 g (81,2%) Ru(3)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Die Lösung von 1 g Ru(3)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> in 50 ml heissem Wasser wurde mit einer Lösung von 2 g Ammoniumhexafluorophosphat in 5 ml Wasser versetzt. Der orangefarbige Komplex wurde abfiltriert, 2mal mit 2 ml Eiswasser gewaschen und bei 90° i.V. (~30 Torr) getrocknet. *Reinigungsverfahren*: A (als Lösungsmittel Acetonitril/Aceton 1:1). *Ausbeute* Ru(3)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>: Quantitativ. Oranges Pulver. - UV/VIS.: 456 (16800), 430 sh (14500), 396 sh (7450), 360 sh (7390), 327 (12200), 287 (90500), 256 (22800), 246 (25200), 215 (68600). - IR.: 3100 (arom. C-H), 2960/2905/2870 (aliph. C-H), 1703, 1610 (arom. C-C), 1538, 1478, 1462, 1445, 1410, 1366, 1318, 1300, 1249, 1200, 1158, 1128, 1074, 1028, 930, 830 (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), 748, 740, 720, 605. - <sup>1</sup>H-NMR. (CD<sub>3</sub>CN, 90 MHz): 8,49 (*d*,  $J=1,6 \cong \text{FS}$ , 6 H ( $\gamma$ -H)); 7,58 (*d*,  $J=6$ , 6 H ( $\alpha$ -H)); 7,42 (*d*,  $J=6$ , 6 H ( $\beta$ -H)); 1,43 (*s*, 54 H (4(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C)) (Nomenklatur siehe Kap. 2.2.1). - CV.: Oxydation + 1110 mV ( $\Delta=74$  mV); Reduktion (irreversibel) E<sub>pc</sub>: - 1335 mV, - 1455 mV und - 1675 mV; E<sub>pa</sub>: - 1280 mV. - Pol.: + 1110 mV.

$\text{C}_{54}\text{H}_{72}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{P}_2\text{Ru}$  Ber. C 54,22 H 6,07 N 7,03 Ru 8,45%  
(1196,22) Gef. ,, 54,19 ,, 6,11 ,, 7,10 ,, 8,48%

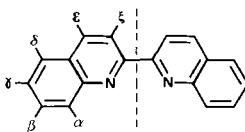
2.5.8. *Herstellung von Ru(dipy)<sub>2</sub>(4)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>* (s. [30]): nach Verfahren C. *Ansatz*: 100 mg (0,192 mmol) Ru(dipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O. *Lösungsmittel*: 25 ml Methylalkohol/Wasser 1:2. *Reaktionsdauer*: 1 Std. *Reinigungsverfahren*: A. *Ausbeute*: 90 mg (45,3%). Orange Kristalle. - UV/VIS.: 452 (14800),



428 sh (13900), 388 sh (7000), 280 (116600), 255 sh (44900). - IR.: 3110 (arom. C-H), 1620, 1600 (arom. C-C), 1554, 1463, 1443, 1397, 1310, 1240, 1190, 1162, 1111, 830 (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), 764, 733, 705, 618, 600, 558 (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). - <sup>1</sup>H-NMR. (CD<sub>3</sub>CN, 90 MHz): 8,59 (*d*,  $J=8$ , 4 H ( $\delta$ -H von *dipy*)); 8,56 (*d*,  $J=8$ , 2 H ( $\beta$ -H von **4**)); 8,17 (*s*, 2 H ( $\gamma$ -H von **4**)); 8,12 (*t*,  $J=8,1$ , 4 H ( $\gamma$ -H von *dipy*)); 7,89 (*d*,  $J=7$ , 2 H ( $\alpha$ -H von **4**)); 7,67 (*d*,  $J=5,4$ , 4 H ( $\alpha$ -H von *dipy*)); 7,6 (*s*, 10 H (2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von **4**)); 7,53 (*t*,  $J=6$ , 2 H ( $\beta$ -H (ausssen) von *dipy*)); 7,28 (*t*,  $J=6$ , 2 H ( $\beta$ -H (innen) von *dipy*)) (Nomenklatur siehe auch Kap. 2.5.2). - CV.: Oxydation + 1245 mV ( $\Delta=67$  mV); Reduktion - 1320 mV ( $\Delta=69$  mV); - 1500 mV ( $\Delta=66$  mV); - 1730 mV ( $\Delta=70$  mV). - Pol.: + 1240 mV.

$\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{P}_2\text{Ru}$  Ber. C 51,02 H 3,11 N 8,11 Ru 9,76%  
(1035,78) Gef. ,, 50,99 ,, 3,21 ,, 8,09 ,, 9,45%

2.5.9. *Herstellung von Ru(dipy)<sub>2</sub>(14)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O* (s. [30]): nach Verfahren C. *Ansatz*: 300 mg (0,577 mmol) Ru(dipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O. *Lösungsmittel*: Äthylenglykol (10 ml). *Reaktionsdauer*: 1 Std. *Reinigungsverfahren*: A. *Ausbeute*: 540 mg (94,0%). Rotbraune Kristalle. - UV/VIS.: 526 (8710), 494 sh (5820),





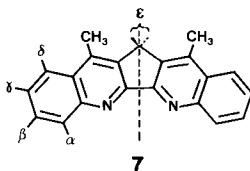
439 (8060), 400 sh (4440), 370 (17100), 350 sh (20400), 334 sh (23600), 318 sh (25700), 282 (64200), 261 (56700), 251 sh (42300), 209 (52000). - Fluoreszenzmessung ( $c=5,0 \cdot 10^{-4}$  mol/l): Anregung (745): 397, 478 und 573; Emission (396): 753 (3,6%). - CD. ( $c=4,27 \cdot 10^{-5}$  mol/l): (-)584 (10,4 m°); (+)533 (~0,1 m°); (-)433 (22,4 m°); (-)397 sh (15,2 m°); (+)378 (44,5 m°); (+)356 sh (57 m°); (+)329 (118 m°) (letzte Fraktion der Stärkekolonne);  $[\alpha]_{578}^{22} = +540^{\circ}$  ( $4,25 \cdot 10^{-5}$  g/cm<sup>3</sup> in Wasser/Aceton 10:1). - IR.: 3125/3080 (arom. C-H), 1597 (arom. C-C), 1508, 1463, 1445, 1432, 1422, 1370, 1313, 1282, 1270, 1245, 1213, 1163, 1148, 1098, 1068, 1023, 830 (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), 781, 771, 763, 748, 734, 700, 648, 634, 558 (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), 516, 428. - <sup>1</sup>H-NMR. (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 90 MHz): 8,91-7,26 (m, 24 H (arom. H)). - CV.: Oxydation +1330 mV ( $\Delta=67$  mV); Reduktion -905 mV ( $\Delta=70$  mV); -1370 mV ( $\Delta=68$  mV); -1660 mV ( $\Delta=70$  mV). - Pol.: +1325 mV.

$C_{38}H_{32}F_{12}N_6O_2P_2Ru$	Ber. C 45,84	H 3,26	N 8,44	Ru 10,15%
(995,72)	Gef. „ 45,65	„ 3,00	„ 8,36	„ 10,12%

2.5.10. *Herstellung von Ru(dipy)(14)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>*: nach Verfahren C. *Ansatz*: 300 mg (0,787 mmol) Ru(dipy)Cl<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O. *Lösungsmittel*: Äthylenglykol (10 ml). *Reaktionsdauer*: 2 Std. *Reinigungsverfahren*: Zuerst durch eine Alox-Säule ( $\varnothing=1$  cm, Länge 7 cm, Aceton als Lösungsmittel), dann die violette Lösung nach Verfahren C gereinigt. *Ausbeute*: 744 mg (93,4%, ungereinigt). Violette Kristalle. - UV./VIS.: 547 (8550), 481 (6590), 442 sh (2800), 408 (3020), 378 (30400), 359 (30700), 338 sh (37500), 323 (42600), 288 (36600), 267 (107000), 216 (85800). - CD.: ( $c=3,7 \cdot 10^{-5}$  mol/l) (+)645 (6 m°); (+)558 (25 m°); (-)476 (17 m°); (+)434 sh (6 m°); (+)409 (20 m°); (-)380 (90 m°); (-)361 (70 m°); (-)336 (108 m°);  $[\alpha]_{578}^{22} = +250^{\circ}$ ;  $[\alpha]_{336}^{22} = -450^{\circ}$  ( $3,954$  g/cm<sup>3</sup> in Wasser/Aceton 10:1). - IR.: 3070 (arom. C-H), 1610 (arom. C-C), 1590, 1540, 1505, 1470, 1455, 1442, 1430, 1363, 1308, 1280, 1242, 1210, 1145, 1096, 830 (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), 778, 767, 748, 695, 646, 630, 553 (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), 513. - <sup>1</sup>H-NMR. (CD<sub>3</sub>CN, 90 MHz): 9,11-6,81 (m, 32 H (arom. H)). - CV.: Oxydation +1395 mV ( $\Delta=74$  mV); Reduktion -820 mV ( $\Delta=70$  mV); -1050 mV ( $\Delta=65$  mV); -1610 mV ( $\Delta=75$  mV); -1855 mV ( $\Delta=73$  mV). - Pol.: +1400 mV.

$C_{46}H_{32}F_{12}N_6P_2Ru$	Ber. C 52,13	H 3,04	N 7,93	Ru 9,54%
(1059,81)	Gef. „ 51,81	„ 3,20	„ 7,68	„ 9,04%

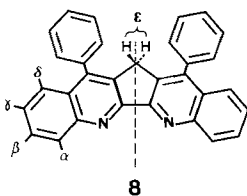
2.5.11. *Herstellung von Ru(dipy)<sub>2</sub>(7)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O* (s. [30]): nach Verfahren C. *Ansatz*: 100 mg (0,192 mmol) Ru(dipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O. *Lösungsmittel*: Äthylenglykol (5 ml). *Reaktionsdauer*: 2 Std. (160°). *Reinigungsverfahren*: C und anschliessend A. *Ausbeute*: 30 mg (15,4%). Braunes Pulver. - UV./VIS.:



496 (7810), 449 (9310), 376 (39400), 366 (19000), 355 (22100), 287 (70600), 263 (60600), 256 sh (55000), 211 sh (64000). - Fluoreszenzmessung ( $c=5,0 \cdot 10^{-4}$  mol/l): Anregung (700): 398, 483 und 548; Emission (396): 579 (5,2%), 709 (11%), 793 (6%). - IR.: 3115/3080 (arom. C-H), 2920 (aliph. C-H), 1616, 1600 (arom. C-C), 1586, 1513, 1462, 1443, 1420, 1380, 1356, 1310, 1268, 1240, 1195, 1167, 1137, 830 (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), 768, 760, 740, 730, 705, 558 (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). - <sup>1</sup>H-NMR. (CD<sub>3</sub>CN, 90 MHz): 8,50 (d, J=9, 4 H ( $\delta$ -H von dipy)); 8,25 (t, J=9, 4 H ( $\gamma$ -H von dipy)); 8,02 (d, J≈6, 2 H ( $\alpha$ -H von 7)); 7,96 (d, J=5,4, 4 H ( $\alpha$ -H von dipy)); 7,67 (t, J=7,2, 2 H ( $\gamma$ -H von 7)); 7,48 (t, J=6,6, 2 H ( $\beta$ -H von 7)); 7,29 (t, J=6, 4 H ( $\beta$ -H von dipy)); 6,45 (d, J=8,4, 2 H ( $\beta$ -H von 7)); 4,62 (s, 2 H ( $\epsilon$ -H von 7)); 2,98 (s, 6 H (CH<sub>3</sub> von 7)) (Nomenklatur siehe auch Kap. 2.5.2). - CV.: Oxydation +1260 mV ( $\Delta=76$  mV); Reduktion -1030 mV ( $\Delta=72$  mV); -1485 mV ( $\Delta=72$  mV); -1710 mV ( $\Delta=72$  mV). - Pol.: +1270 mV.

$C_{41}H_{34}F_{12}N_6OP_2Ru$	Ber. C 48,39	H 3,37	N 8,26	Ru 9,93%
(1017,77)	Gef. „ 48,77	„ 3,43	„ 7,82	„ 9,23%

2.5.12. *Herstellung von Ru(dipy)<sub>2</sub>(8)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O* (s. [30]): nach Verfahren C. *Ansatz*: 80 mg (0,154 mmol) Ru(dipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O. *Lösungsmittel*: Äthylenglykol (3,2 ml). *Reaktionsdauer*: 2 Std. (160°). *Reinigungsverfahren*: Zuerst C, dann A. *Ausbeute*: 50 mg (38%). Braunes Pulver. - UV./VIS.: 511 (3430), 446 (2470), 385 (5950), 373 sh (4700), 363 (5380), 342 sh (5510), 294 (24500), 272 sh

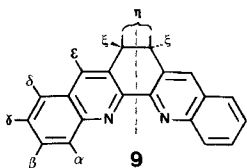


8

(11800), 257 sh (11300), 247 (12200). - Fluoreszenzmessung ( $c=5,0 \cdot 10^{-4}$  mol/l): Anregung (700): 405, 478 und 567; Emission (405): 703 (4,4%). - IR.: 3115/3080 (arom. C-H), 2920/2850 (aliph. C-H), 1725, 1600 (arom. C-C), 1578, 1512, 1490, 1462, 1443, 1420, 1405, 1355, 1312, 1265, 1240, 1162, 1132, 830 ( $\text{PF}_6^-$ ), 763, 730, 710, 698, 558 ( $\text{PF}_6^-$ ). -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 90 MHz): 8,58 ( $d$ ,  $J=7,8$ , 4 H ( $\delta$ -H von dipy)); 8,18 ( $t$ ,  $J \approx 7$ , 2 H ( $\gamma$ -H von **8**)); 8,12 ( $d$ ,  $J=9$ , 4 H ( $\alpha$ -H von dipy)); 7,99 ( $t$ ,  $J=9$ , 4 H ( $\gamma$ -H von dipy)); 7,72-7,22 ( $m$ , 18 H (2  $\text{C}_6\text{H}_5^-$ ,  $\beta$ - und  $\delta$ -H von **8** und  $\beta$ -H von dipy)); 6,58 ( $d$ ,  $J=9$ , 2 H ( $\alpha$ -H von **8**)); 4,28 ( $s$ , 2 H ( $\epsilon$ -H von **8**)) (Nomenklatur siehe auch Kap. 2.5.2). - CV.: Oxydation + 1295 mV ( $\Delta=70$  mV); Reduktion - 895 mV ( $\Delta=105$  mV); - 1440 mV ( $\Delta=71$  mV); - 1645 mV ( $\Delta=75$  mV); - 1985 mV ( $\Delta=110$  mV). - Pol.: + 1300 mV.

$\text{C}_{51}\text{H}_{40}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{Ru}$	Ber. C 52,81	H 3,48	N 7,25	Ru 8,71%
(1159,92)	Gef. ,, 52,53	,, 3,14	,, 6,90	,, 8,16%

2.5.13. Herstellung von  $\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{9})(\text{PF}_6)_2$ : nach Verfahren C. Ansatz: 100 mg (0,192 mmol)  $\text{Ru}(\text{dipy})_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Lösungsmittel: Äthylenglykol (4 ml). Reaktionsdauer: 45 Min. (196°). Reinigungsverfahren: A. Ausbeute: 62 mg (32,8%). Rotbraunes Pulver. - UV./VIS.: 528 (9240), 440



9

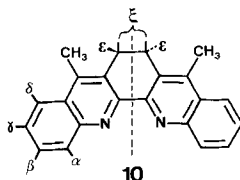
(8380), 393 (21900), 372 (18000), 345 (20200), 287 (59500), 267 (44200), 254 (38400), 244 sh (34400), 215 (57200). - IR.: 3115/3080 (arom. C-H), 2945/2845 (aliph. C-H), 1603 (arom. C-C), 1503, 1468, 1448, 1425, 1378, 1356, 1336, 1315, 1305, 1275, 1245, 1218, 1166, 1150, 1128, 1072, 1048, 1028, 971, 932, 830 ( $\text{PF}_6^-$ ), 790, 768, 736, 662, 630. -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 90 MHz): 8,44 ( $d$ ,  $J=8,4$ , 4 H ( $\delta$ -H von dipy)); 8,39 ( $s$ , 2 H ( $\epsilon$ -H von **9**)); 8,03 ( $t$ ,  $J=7,5$ , 4 H ( $\gamma$ -H von dipy)); 7,85 ( $d$ ,  $J=6$ , 4 H ( $\alpha$ -H von dipy)); 7,80 ( $d$ ,  $J=6$ , 2 H ( $\alpha$ -H von **9**)); 7,54 ( $t$ ,  $J=7,2$ , 2 H ( $\gamma$ -H von **9**)); 7,38 ( $t$ ,  $J=7,2$ , 4 H ( $\beta$ -H von dipy)); 7,1 ( $t$ ,  $J=6,3$ , 2 H ( $\beta$ -H von **9**)); 6,99 ( $d$ ,  $J=8,1$ , 2 H ( $\delta$ -H von **9**)); 3,40 ( $s$ , 4 H ( $\xi$ - und  $\eta$ -H von **9**)) (Nomenklatur siehe auch Kap. 2.5.2). - CV.: Oxydation + 1310 mV ( $\Delta=71$  mV); Reduktion - 910 mV ( $\Delta=67$  mV); - 1385 mV ( $\Delta=69$  mV); - 1665 mV ( $\Delta=70$  mV). - Pol.: + 1310 mV.

$\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{P}_2\text{Ru}$	Ber. C 48,74	H 3,07	N 8,53	Ru 10,25%
(985,72)	Gef. ,, 48,50	,, 3,06	,, 8,57	,, 10,22%

2.5.14. Herstellung von  $\text{Ru}(\mathbf{9})_3(\text{PF}_6)_2$ : nach Verfahren B. Ansatz: 110 mg (0,421 mmol)  $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . Lösungsmittel: Äthylenglykol/Glycerin 1:1 (20 ml). Das Glycerin wurde erst nach der Reduktion zugegeben. Reaktionsdauer: 2 Std. (230°). Reinigungsverfahren: B. Ausbeute: 504 mg (96,7%). Violette Kristalle. - UV./VIS.: 544 (9630), 522 sh (8980), 490 sh (7640), 451 sh (2570), 396 (41300), 374 (34000), 353 sh (41400), 337 (43900), 266 (101900), 228 (74900). - IR.: 3070 (arom. C-H), 2965/2850 (aliph. C-H), 1967, 1705, 1593 (arom. C-C), 1558, 1525, 1500, 1457, 1436, 1413, 1392, 1375, 1334, 1300, 1252, 1230, 1211, 1180, 1142, 1118, 1075, 1043, 973, 928, 830 ( $\text{PF}_6^-$ ), 780, 760, 748, 738, 620. -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 90 MHz): 8,2 ( $s$ , 6 H ( $\epsilon$ -H)); 7,88 ( $d$ ,  $J=9$ , 6 H ( $\alpha$ -H)); 7,5 ( $t$ ,  $J=7,2$ , 6 H ( $\gamma$ -H)); 7,46 ( $d$ ,  $J=9$ , 6 H ( $\delta$ -H)); 6,98 ( $t$ ,  $J=7,8$ , 6 H ( $\beta$ -H)); 3,09 ( $t$ ,  $J=12$ , 6 H ( $\eta$ -H)); 2,79 ( $t$ ,  $J=12$ , 6 H ( $\xi$ -H)) (Nomenklatur siehe Kap. 2.5.13). - CV.: Oxydation + 1425 mV ( $\Delta=68$  mV); Reduktion - 755 mV ( $\Delta=65$  mV); - 965 mV ( $\Delta=65$  mV); - 1300 mV ( $\Delta=70$  mV); - 1880 mV ( $\Delta=80$  mV). - Pol.: + 1425 mV.

$\text{C}_{60}\text{H}_{42}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{P}_2\text{Ru}$	Ber. C 58,21	H 3,42	N 6,79	Ru 8,16%
(1238,04)	Gef. ,, 57,94	,, 3,45	,, 6,58	,, 7,73%

2.5.15. *Herstellung von Ru(dipy)<sub>2</sub>(10)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>* (s. [30]): nach Verfahren C. *Ansatz*: 100 mg (0,192 mmol) Ru(dipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O. *Lösungsmittel*: Äthylenglykol (4 ml). *Reaktionsdauer*: 2 Std. (160°). *Reinigungsverfahren*: A. *Ausbeute*: 110 mg (56,5%). Rotbraune Kristalle. - UV./VIS.: 528 (9410),



448 (8310), 391 (18200), 370 (17300), 347 (20600), 290 (56900), 270 (39900), 256 (37400), 217 (53500). - CD.: (-)576 (13 m°); (-)437 (18,8 m°); (-)408 sh (14 m°); (+)392 (23 m°); (+)370 sh (20 m°) (letzte Fraktion der Stärkekolonne); [ $\alpha$ ]<sub>578</sub><sup>22</sup> = +107°; [ $\alpha$ ]<sub>546</sub><sup>22</sup> = +822° (5,6 · 10<sup>-5</sup> g/cm<sup>3</sup>, in Wasser). - Fluoreszenzmessung (c = 5,0 · 10<sup>-4</sup> mol/l): Anregung (743): 412, 480 und 575; Emission (412): 735 (4,6%). - IR.: 3680 (H<sub>2</sub>O), 3110/3080 (arom. C-H), 2970/2920/2860 (aliph. C-H), 1600 (arom. C=C), 1575, 1506, 1463, 1443, 1420, 1370, 1310, 1285, 1268, 1240, 1228, 1210, 1172, 1145, 1065, 1025, 971, 830 (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), 762, 740, 660, 648, 558 (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). - <sup>1</sup>H-NMR. (CD<sub>3</sub>CN, 90 MHz): 8,4 (d, J = 8,1, 4 H (δ-H von dipy)); 8,19 (d, J = 8,1, 2 H (α-H von 10)); 8,01 (t, J = 6,6, 4 H (γ-H von dipy)); 7,89 (t, J = 6, 4 H (β-H von dipy)); 7,6 (d, J = 6, 2 H (δ-H von 10)); 7,44 (t, J = 6, 2 H (γ-H von 10)); 7,27 (t, J = 4,8, 2 H (β-H von 10)); 7,12 (d, J = 5,4, 4 H (α-H von dipy)); 3,46 (t, J = 12, 2 H (ξ-H von 10)); 3,25 (t, J = 12, 2 H (ε-H von 10)); 2,78 (s, 6 H (2 CH<sub>3</sub> von 10)) (Nomenklatur siehe auch Kap. 2.5.2). - CV.: Oxydation +1255 mV (Δ = 68 mV); Reduktion -1000 mV (Δ = 69 mV); -1410 mV (Δ = 68 mV); -1675 mV (Δ = 70 mV). - Pol.: +1250 mV. - PGE.: (6,219 mg/5 cm<sup>3</sup> AN) 15,99 μA bei 488 nm.

C <sub>42</sub> H <sub>34</sub> F <sub>12</sub> N <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Ru	Ber. C 49,72	H 3,35	N 8,29	Ru 9,96%
(1013,77)	Gef. ,, 49,49	,, 3,39	,, 8,25	,, 10,02%

2.5.16. *Herstellung von Ru(dipy)(10)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O*: nach Verfahren C. *Ansatz*: 100 mg (0,123 mmol) Ru(10)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O. *Lösungsmittel*: Äthylenglykol/Äthylalkohol 1:1 (10 ml). *Reaktionsdauer*: 3 Std. (150°). *Reinigungsverfahren*: A. *Ausbeute*: 116 mg (79,8%). Violette Kristalle. - UV./VIS.: 559 (9640), 489 (6340), 421 sh (2570), 395 (27500), 375 (24300), 355 (32000), 341 (33000), 325 (33600), 294 (37800), 266 (81000), 224 (104900). - CD.: (c = 3,6 · 10<sup>-5</sup> mol/l) (-)633 (2,6 m°); (-)561 (12 m°); (+)481 (4 m°); (-)420 (5,6 m°); (+)393 (18 m°); (+)375 (19,6 m°); (+)341 (~40 m°); [ $\alpha$ ]<sub>578</sub><sup>22</sup> = -404°; [ $\alpha$ ]<sub>546</sub><sup>22</sup> = +1790°; [ $\alpha$ ]<sub>436</sub><sup>22</sup> = +1125° (c = 3,47 · 10<sup>-5</sup> g/cm<sup>3</sup> in Wasser/Aceton 1:1). - Fluoreszenzmessung (c = 5,0 · 10<sup>-4</sup> mol/l): Anregung (650): 413; Emission (412): 463 (9,3%), 608 (5%) und 740-765 (1,6%). - IR.: 3590-3260 (H<sub>2</sub>O), 3078 (arom. C-H), 2960/2840 (aliph. C-H), 1603 (arom. C=C), 1575, 1510, 1444, 1388, 1372, 1312, 1281, 1230, 1215, 1173, 1150, 972, 830 (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), 762, 553 (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). - <sup>1</sup>H-NMR. (CD<sub>3</sub>CN, 90 MHz): 8,25 (d, J = 8,5, 2 H (δ-H von dipy)); 8,02 (d, J = 8, 4 H (α-H von 10)); 7,86-7,2 (m, 12 H (α- und γ-H von dipy und γ- und δ-H von 10)); 7,04 (t, J = 8,4, 4 H (β-H von 10)); 6,87 (t, J = 12, 2 H (β-H von dipy)); 3,8 (t, J = 12, 4 H (ξ-H von 10)); 3,39 (t, J = 13,5, 4 H (ε-H von 10)); 2,95 (s, 6 H (2 CH<sub>3</sub> (aussern von 10))); 2,68 (s, 6 H (2 CH<sub>3</sub> (innen) von 10)) (Nomenklatur siehe Kap. 2.5.15 und 2.5.2). - CV.: Oxydation +1255 mV (Δ = 65 mV); Reduktion -920 mV (Δ = 73 mV); -1135 mV (Δ = 70 mV); -1665 mV (Δ = 69 mV); -1925 mV (Δ = 80 mV). - Pol.: +1270 mV. - PGE.: (6,297 mg/5 cm<sup>3</sup> AN) 15,56 μA bei 488 nm.

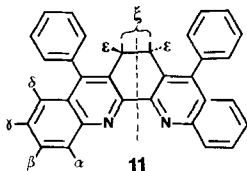
C <sub>54</sub> H <sub>46</sub> F <sub>12</sub> N <sub>6</sub> OP <sub>2</sub> Ru	Ber. C 54,69	H 3,91	N 7,09	Ru 8,52%
(1186,00)	Gef. ,, 54,78	,, 3,95	,, 7,03	,, 8,49%

2.5.17. *Herstellung von Ru(10)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>*: nach Verfahren B. *Ansatz*: 540 mg (2,065 mmol) RuCl<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O. *Lösungsmittel*: 30 ml Äthylenglykol. *Reaktionsdauer*: 3 Std. (196°). *Reinigungsverfahren*: B. *Ausbeute*: 1,64 g (60,1%). Violette Kristalle. - UV./VIS.: 540 (10600), 496 sh (7560), 391 (31400), 368 sh (37000), 351 (41400), 320 sh (39600), 300 (29900), 266 (88600), 222 (106500). - CD.: (-)610 (1 m°); (-)542 (3 m°); (-)500 (1 m°); (+)450 (0,2 m°); (-)398 (4,2 m°); (+)366 (8,7 m°); (-)324 (6 m°); [ $\alpha$ ]<sub>578</sub><sup>22</sup> = -145°; [ $\alpha$ ]<sub>546</sub><sup>22</sup> = +203° (c = 3,44 · 10<sup>-5</sup> g/cm<sup>3</sup> in Wasser/Aceton 1:1). - Fluoreszenzmessung: (c = 5,0 · 10<sup>-4</sup> mol/l) Anregung (613): 413; Emission (413): 606 (6,6%). -

IR.: 3680-3200 (H<sub>2</sub>O), 2920/2820 (aliph. C-H), 1605 (arom. C-C), 1570, 1503, 1451, 1435, 1408, 1385, 1368, 1286, 1205, 1167, 1143, 1026, 970, 830 (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), 790, 768, 720, 660, 555 (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), 502, 438. - <sup>1</sup>H-NMR. (CD<sub>3</sub>CN, 90 MHz): 8,02 (*d*, *J*=8,4, 6 H (δ-H)); 7,63 (*d*, *J*=8,4, 6 H (α-H)); 7,48 (*t*, *J*=8,4, 6 H (γ-H)); 6,95 (*t*, *J*=8,4, 6 H (β-H)); 3,25 (*d*, *J*=10,5 (AA'BB'-System), 6 H (ξ-H)); 2,57 (*s*, 18 H (6 CH<sub>3</sub>)); 2,4 (*d*, *J*=10,5 (AA'BB'-System), 6 H (ε-H)) (Nomenklatur siehe Kap. 2.5.15). - CV.: Oxydation +1260 mV (*Δ*=72 mV); Reduktion -895 mV (*Δ*=66 mV); -1065 mV (*Δ*=79 mV); -1370 mV (*Δ*=69 mV). - Pol.: +1270 mV. - PGE.: (6,063 mg/5 cm<sup>3</sup> AN) 0,625 μA bei 488 nm.

C <sub>66</sub> H <sub>54</sub> F <sub>12</sub> N <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Ru	Ber. C 59,96	H 4,12	N 6,36	Ru 7,64%
(1322,21)	Gef. ,, 59,79	,, 4,11	,, 6,42	,, 7,60%

2.5.18. *Herstellung von Ru(dipy)<sub>2</sub>(11)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O* (s. [30]): nach Verfahren C. *Ansatz*: 200 mg (0,384 mmol) Ru(dipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O. *Lösungsmittel*: Äthylenglykol (10 ml). *Reaktionsdauer*: 1 Std. (196°). *Reinigungsverfahren*: A. *Ausbeute*: 383 mg (86,3%). Rotbraunes Pulver. - UV/VIS.: 532



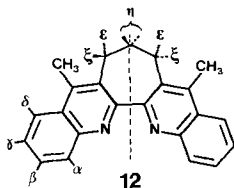
(10900), 496 sh (6430), 441 (8220), 394 (21800), 372 (20900), 352 (23400), 319 sh (26000), 287 (57100), 270 (48800), 254 (36000), 230 (144000). - Fluoreszenzmessung (*c*=5,0·10<sup>-4</sup> mol/l): Anregung (776): 419, 478 und 578; Emission (474): 765 (4,4%). - IR.: 3120/3080 (arom. C-H), 2965/2925/2850 (aliph. C-H), 1708, 1598 (arom. C-C), 1570, 1555, 1520, 1505, 1488, 1460, 1442, 1420, 1388, 1368, 1312, 1290, 1270, 1240, 1222, 1210, 1175, 1162, 1143, 1122, 1072, 1043, 1025, 1000, 920, 898, 830 (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), 760, 728, 705, 680, 648, 618, 558 (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), 428. - <sup>1</sup>H-NMR. (CD<sub>3</sub>CN, 90 MHz): 8,48 (*d*, *J*=9, 4 H (δ-H von dipy)); 8,15 (*t*, *J*=6, 4 H (γ-H von dipy)); ~8,15-8,0 (*t*, 2 H (γ-H von 11)); 7,95 (*d*, *J*=5,7, 2 H (α-H von 11)); 7,57 (*m*, 10 H (2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von 11)); 7,5 (*t*, *J*=6, 4 H (β-H von dipy)); 7,34 (*t*, *J*=4,2, 2 H (β-H von 11)); 7,17 (*d*, *J*=3,6, 4 H (α-H von dipy)); ~7,1 (*m*, 2 H (δ-H von 11)); 2,94 (*s*, 4 H (ε- und ζ-H von 11)) (Nomenklatur siehe auch Kap. 2.5.2). - CV.: Oxydation +1300 mV (*Δ*=70 mV); Reduktion -905 mV (*Δ*=68 mV); -1370 mV (*Δ*=71 mV); -1660 mV (*Δ*=71 mV). - Pol.: +1300 mV.

C <sub>52</sub> H <sub>40</sub> F <sub>12</sub> N <sub>6</sub> OP <sub>2</sub> Ru	Ber. C 54,03	H 3,49	N 7,27	Ru 8,74%
(1155,94)	Gef. ,, 53,94	,, 3,39	,, 7,29	,, 8,72%

2.5.19. *Herstellung von Ru(11)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>*: nach Verfahren B. *Ansatz*: 100 mg (0,382 mmol) RuCl<sub>3</sub>·3 H<sub>2</sub>O. *Lösungsmittel*: Äthylenglykol (20 ml). *Reaktionsdauer*: 3 Std. (196°). *Reinigungsverfahren*: Zuerst B, dann A. *Ausbeute*: 245 mg (37,8%). Rotviolette Kristalle. - UV/VIS.: 540 (17100), 493 sh (9760), 439 sh (2880), 395 (13100), 371 sh (15700), 353 (17300), 320 (16200), 271 (31400), 228 (33200). - IR.: 3060 (arom. C-H), 1708, 1615 (arom. C-C), 1578, 1544, 1512, 1495, 1445, 1410, 1395, 1372, 1348, 1294, 1213, 1183, 1150, 1080, 1050, 1035, 1008, 942, 925, 830 (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), 805, 774, 726, 708, 680, 655, 625. - <sup>1</sup>H-NMR. (CD<sub>3</sub>CN, 90 MHz): 8,07 (*d*, *J*=8,4, 6 H (α-H)); 7,61 (*m*, 10 H (2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)); 7,48 (*t*, *J*=5,7, 2 H (γ-H)); 7,39 (*t*, *J*=5,7, 2 H (β-H)); 6,73 (*d*, *J*=4,8, 2 H (δ-H)); 2,6 (*t*, *J*=8,4, 2 H (ξ-H)); 2,45 (*t*, *J*=8, 2 H (ε-H)) (Nomenklatur siehe Kap. 2.5.18). - CV.: Oxydation +1420 mV (*Δ*=75 mV); Reduktion -900 mV (*Δ*=71 mV); -1215 mV (*Δ*=78 mV); -1825 mV (*Δ*=95 mV). - Pol.: +1410 mV.

C <sub>96</sub> H <sub>66</sub> F <sub>12</sub> N <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Ru	Ber. C 68,04	H 3,93	N 4,96	Ru 5,96%
(1694,64)	Gef. ,, 67,80	,, 4,10	,, 5,07	,, 6,03%

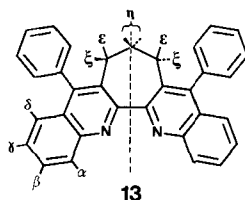
2.5.20. *Herstellung von Ru(dipy)<sub>2</sub>(12)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O* (s. [30]): nach Verfahren C. *Ansatz*: 200 mg (0,384 mmol) Ru(dipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O. *Lösungsmittel*: Äthylenglykol (10 ml). *Reaktionsdauer*: 1 Std. (196°).



**Reinigungsverfahren:** A. **Ausbeute:** 334 mg (83,2%). Rotbraunes Pulver. - UV./VIS.: 501 (5250), 438 (8270), 350 sh (16000), 327 sh (17200), 286 (72500), 271 sh (52200), 252 (52800), 216 (81400). - Fluoreszenzmessung: ( $c = 5,0 \cdot 10^{-4}$  mol/l) Anregung (723): 396 und 559; Emission (396): 573 (4,7%). - IR.: 3115/3080 (arom. C-H), 2925/2865 (aliph. C-H), 1600 (arom. C-C), 1570, 1500, 1460, 1443, 1420, 1407, 1362, 1312, 1270, 1242, 1160, 1140, 1123, 1053, 1025, 830 ( $\text{PF}_6^-$ ), 763, 730, 703, 580, 558 ( $\text{PF}_6^-$ ), 425. -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 90 MHz): 8,44-7,0 (*m*, 24 H (arom. H)); 3,27 (*m*, 2 H ( $\epsilon$ -H)); 2,73 (*s*, 6 H (2  $\text{CH}_3$ )); 2,48 (*m*, 2 H ( $\zeta$ -H)); 2,39 (*s*, 2 H ( $\eta$ -H)) (Nomenklatur siehe Kap. 2.5.2). - CV.: Oxydation +1240 mV ( $\Delta = 72$  mV); Reduktion -1080 mV ( $\Delta = 66$  mV); -1435 mV ( $\Delta = 66$  mV); 1685 mV ( $\Delta = 70$  mV). - Pol.: +1250 mV.

$\text{C}_{43}\text{H}_{38}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{Ru}$	Ber. C 49,39	H 3,66	N 8,04	Ru 9,66%
(1045,82)	Gef. ,, 49,70	,, 3,60	,, 7,94	,, 9,82%

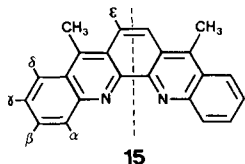
2.5.21. **Herstellung von  $\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{13})(\text{PF}_6)_2$**  (s. [30]): nach Verfahren C. **Ansatz:** 100 mg (0,192 mmol)  $\text{Ru}(\text{dipy})_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . **Lösungsmittel:** Äthylenglykol (5 ml). **Reaktionsdauer:** 2 Std. (196°). **Reinigungsverfahren:** Zuerst B, dann A. **Ausbeute:** 173 mg (78,2%). Rotbraunes Pulver. - UV./VIS.:



516 (8160), 440 (9100), 411 sh (7670), 354 (24700), 286 (59800), 275 sh (53800), 255 (35800), 226 sh (59200), 208 (90400). - Fluoreszenzmessung ( $c = 5,0 \cdot 10^{-4}$  mol/l): Anregung (761): 396, 478 und 570; Emission (397): 770 (2%). - IR.: 3110/3072 (arom. C-H), 2925/2860 (aliph. C-H), 1708, 1602 (arom. C-C), 1568, 1500, 1486, 1462, 1443, 1421, 1402, 1383, 1363, 1310, 1268, 1240, 1222, 1178, 1165, 1142, 1070, 1028, 1000, 830 ( $\text{PF}_6^-$ ), 761, 730, 712, 701, 622, 608, 558 ( $\text{PF}_6^-$ ), 428. -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 90 MHz): 8,51 (*d*,  $J = 5,4$ , 2 H ( $\alpha$ -H von **13**)); 8,37 (*d*,  $J = 7,8$ , 4 H ( $\delta$ -H von dipy)); 8,04 (*t*,  $J = 6,6$ , 4 H ( $\gamma$ -H von dipy)); 7,93 (*t*,  $J = 6$ , 2 H ( $\gamma$ -H von **13**)); 7,60 (*m*, 10 H (2  $\text{C}_6\text{H}_5$  von **13**)); 7,38 (*t*,  $J = 6,6$ , 4 H ( $\beta$ -H von dipy)); 7,38 (*d*,  $J = 4,8$ , 2 H ( $\delta$ -H von **13**)); 7,15 (*d*,  $J = 4,2$ , 4 H ( $\alpha$ -H von dipy)); 2,61 (*t*,  $J = 6$ , 4 H ( $\epsilon$ - und  $\zeta$ -H von **13**)); ~1,85 (*m*, 2 H ( $\eta$ -H von **13**)) (Nomenklatur siehe auch Kap. 2.5.2). - CV.: Oxydation +1290 mV ( $\Delta = 69$  mV); Reduktion -990 mV ( $\Delta = 68$  mV); -1400 mV ( $\Delta = 66$  mV); -1670 mV ( $\Delta = 68$  mV). - Pol.: +1290 mV.

$\text{C}_{53}\text{H}_{40}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{P}_2\text{Ru}$	Ber. C 55,26	H 3,50	N 7,30	Ru 8,77%
(1151,95)	Gef. ,, 54,71	,, 3,44	,, 7,27	,, 8,95%

2.5.22. **Herstellung von  $\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{15})(\text{PF}_6)_2$**  (s. [30]): nach Verfahren C. **Ansatz:** 100 mg (0,192 mmol)  $\text{Ru}(\text{dipy})_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . **Lösungsmittel:** Äthylenglykol (4 ml). **Reaktionsdauer:** 2 Std. (160°). **Reinigungsverfahren:** A. **Ausbeute:** 80 mg (41,2%). Rotbraunes Pulver. - UV./VIS.: 554 (8540), 518 sh (6340),

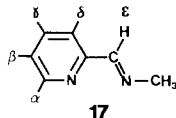


444 (15400), 390 sh (7240), 360 sh (14000), 344 sh (28000), 326 (36600), 287 (73400), 237 (60800), 213 (49700). - IR.: 3100/3075 (arom. C-H), 1635, 1612 (arom. C-C), 1516, 1473, 1455, 1430, 1322, 1280, 1250, 1170, 1080, 1035, 987, 830 ( $\text{PF}_6^-$ ), 775, 748, 672. -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 90 MHz): 8,5 (*d*,  $J = 8,7$ , 2 H ( $\alpha$ -H von **15**)); 8,46 (*d*,  $J = 8,1$ , 4 H ( $\delta$ -H von dipy)); 8,32 (*s*, 2 H ( $\epsilon$ -H von **15**)); 8,07 (*t*,  $J = 7,2$ , 4 H ( $\gamma$ -H von dipy)); 7,89 (*d*,  $J = 5,1$ , 2 H ( $\delta$ -H von **15**)); 7,7 (*t*,  $J = 5$ , 2 H ( $\gamma$ -H von **15**)); 7,48 (*t*,  $J = 6$ , 4 H ( $\beta$ -H von dipy)); 7,33 (*d*,  $J = 4,2$ , 4 H ( $\alpha$ -H von dipy)); 7,18 (*t*,  $J = 6,6$ , 2 H ( $\beta$ -H von **15**)); 3,25 (*s*, 6 H (2  $\text{CH}_3$  von **15**)) (Nomenklatur siehe auch Kap. 2.5.2). - CV.: Oxydation

+ 1275 mV ( $\Delta = 72$  mV); Reduktion - 1645 mV ( $\Delta = 125$  mV); die weiteren Stufen sind irreversibel:  $E_{pc} = -940$  mV; - 1470 mV; - 1710 mV. - Pol.: + 1265 mV.

$C_{42}H_{32}F_{12}N_6P_2Ru$	Ber. C 49,86	H 3,19	N 8,31	Ru 9,99%
(1011,76)	Gef. „ 49,17	„ 3,12	„ 8,10	„ 10,27%

2.5.23. *Herstellung von Ru(dipy)<sub>2</sub>(17)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>* (s. [28]): nach Verfahren C. *Ansatz*: 400 mg (0,768 mmol) Ru(dipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O. *Lösungsmittel*: Methylalkohol/Wasser 1:2 (30 ml). *Reaktionsdauer*: 2 Std. unter Rückfluss. *Reinigungsverfahren*: Reinigung durch eine Alox-Säule ( $\varnothing = 1$  cm, Länge 15 cm, Aceton), dann Reinigungsverfahren C und anschließend Reinigungsverfahren A. *Ausbeute*: 145 mg

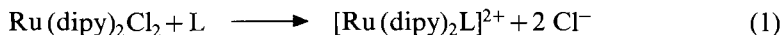


(22,9%). Braunes Pulver. - UV./VIS.: 459 (14600), 430 sh (12000), 344 sh (5880), 322 sh (8530), 286 (115700), 253 (19300), 243 sh (22000), 236 sh (21800), 215 (29100). - Fluoreszenzmessung: ( $c = 5,0 \cdot 10^{-4}$  mol/l) Anregung (625): 396 und 505; Emission (396): 654 (3%). - IR.: 3110/3070 (arom. C-H), 1625, 1600 (arom. C-C), 1463, 1440, 1420, 1310, 1270, 1240, 1160, 1020, 830 (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), 760, 732, 658, 645, 558 (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), 423. - <sup>1</sup>H-NMR. (CD<sub>3</sub>CN, 90 MHz): 8,94 (s, 1H ( $\epsilon$ -H von 17)); 8,57 (d,  $J = 8,1$ , 1H ( $\delta$ -H von 17)); 8,5 (d,  $J = 8,1$ , 4H ( $\delta$ -H von dipy)); 8,3-8,0 (m, 7H ( $\gamma$ -H von dipy und  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -H von 17)); 7,7 (t,  $J = 6$ , 4H ( $\beta$ -H von dipy)); 7,5 (d,  $J = 6,6$ , 4H ( $\alpha$ -H von dipy)); 3,35 (s, 3H (CH<sub>3</sub> von 17)) (Nomenklatur siehe auch Kap. 2.5.2). - CV.: Oxydation + 1280 mV ( $\Delta = 65$  mV); Reduktion - 1250 mV ( $\Delta = 61$  mV); - 1545 mV ( $\Delta = 73$  mV); - 1790 mV ( $\Delta = 95$  mV). - Pol.: + 1280 mV.

$C_{27}H_{24}F_{12}N_6P_2Ru$	Ber. C 39,38	H 2,94	N 10,20	Ru 12,27%
(823,53)	Gef. „ 38,98	„ 2,91	„ 9,96	„ 12,22%

### 3. Resultate und Diskussion. - 3.1. Bildungskinetik einiger Rutheniumkomplexe.

Die Bildungsgeschwindigkeit einiger Komplexe Ru(dipy)<sub>2</sub>LCl<sub>2</sub> entsprechend der Reaktionsgleichung (1) wurde spektrophotometrisch bestimmt.



Als L wurden Liganden der 2. Gruppe eingesetzt. Die «Halbwertszeiten» für die Bildung der Komplexe zeigen, dass unter den Reaktionsbedingungen (Äthylenglykol/160°) die Komplexe nach 10 Min. bereits weitgehend gebildet sind. Typische Werte für die «Halbwertszeiten» der Bildung der Komplexe mit den Liganden 7, 8 und 10-14 liegen zwischen 1,8 und 5,6 Min. Im Vergleich dazu werden zur Koordination der ersten zwei dipy-Liganden etwa 8 Std. Reaktionsdauer (DMF; 156°) benötigt.

Offensichtlich sind im Ru(dipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> die beiden Chlorid-Liganden relativ substituionslabil [38]. Es wird nie eine Substitution eines dipy-Liganden am Ruthenium beobachtet. «Ru(dipy)<sub>2</sub>» kann daher als eine substituionsinerte Komplexeinheit betrachtet werden.

Figur 1 zeigt den spektrophotometrisch bestimmten Reaktionsablauf der Bildung von Ru(dipy)<sub>2</sub>(14)Cl<sub>2</sub> nach Gleichung (1).

3.2. IR.-Spektren. Die wesentliche, aus den IR.-Spektren erhältliche Information betrifft den Nachweis der aliphatischen C,H-Schwingungen sowohl in den freien wie auch in den komplex gebundenen Liganden.

In Figur 2 sind die IR.-Spektren von freiem dipy und vom Komplex Ru(dipy)<sub>2</sub><sup>2+</sup> dargestellt: Beide zeigen im Bereich von 2700-3000 cm<sup>-1</sup> keine Absorptions-

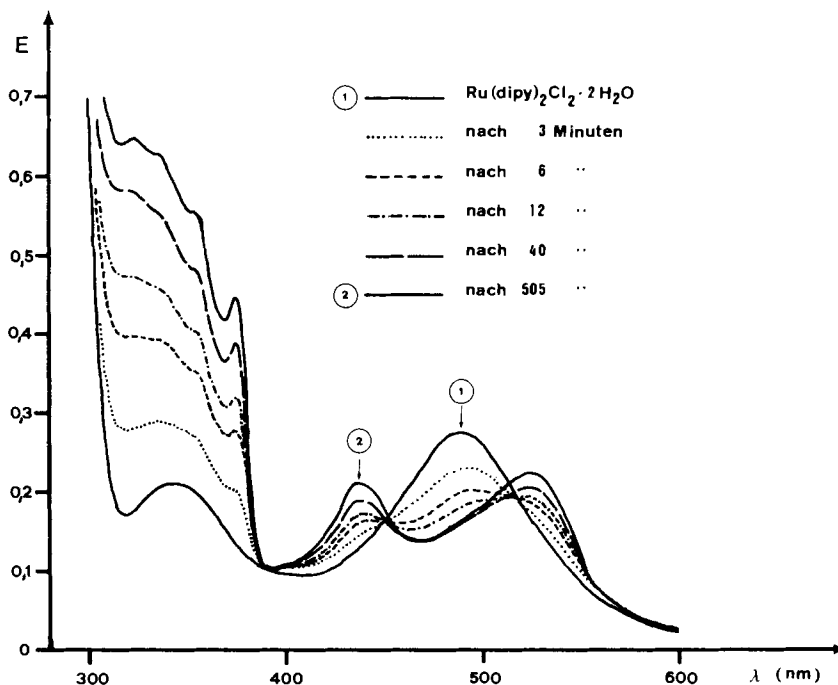


Fig. 1. Reaktionsablauf der Bildung von  $\text{Ru}(\text{dipy})_2$  (14)  $\text{Cl}_2$  nach Gleichung (1) (in Acetonitril bei  $160^\circ$ )

banden. Im Gegensatz dazu sind in den Spektren (Fig. 3) von **13** und  $\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{13})^{2+}$  die Absorptionen der aliphatischen C,H-Schwingungen der drei Methylengruppen deutlich sichtbar.

3.3. *UV./VIS.-Spektren.* Das Absorptionsspektrum im Sichtbaren wird beim  $\text{Ru}(\text{dipy})_3^{2+}$ -Komplex dominiert durch eine starke Bande, deren Maximum bei 452 nm liegt. Diese Bande hat auf ihrer kurzwelligen Seite eine deutlich ausgeprägte Schulter. Obwohl noch nicht alle Details dieses Spektrums eindeutig interpretiert werden konnten [23] [39] [40], kann kein Zweifel darüber bestehen, dass diese Absorptionsbande einem CTTL-Übergang (CTTL = charge-transfer to ligand) zugeordnet werden muss. Die Banden, die im kurzwelligeren Teil des Spektrums liegen, sind  $\pi$ - $\pi^*$ - oder weitere charge-transfer-Übergänge.

In den Tabellen 3 und 4 sind die Bandenlagen für die CTTL-Übergänge der Komplexe der 1. bzw. der 2. Gruppe aufgeführt.

Einige Spektren sind in den Figuren 4 und 5 abgebildet. Die Verschiebung des langwelligsten Überganges der Komplexe der Gruppe 1 (Tab. 1) gegenüber  $\text{Ru}(\text{dipy})_3^{2+}$  ist durchwegs klein. Einzig die Banden der Komplexe mit **1** als Liganden weisen eine starke Rotverschiebung auf, ebenso wie der Komplex  $\text{Ru}(\mathbf{6})_2^{2+}$ , der eine von den übrigen Komplexen verschiedene Koordinationssphäre aufweisen muss. Ganz anders verhalten sich die Komplexe der Liganden der Gruppe 2 (Tab. 2). Hier ist durchwegs eine starke Rotverschiebung festzustellen. In den  $\text{Ru}(\text{dipy})_2\text{L}^{2+}$ -Komplexen (Spektren Nr. 2 von Fig. 4 und 5) ist eine deutliche Aufspaltung der CTTL-

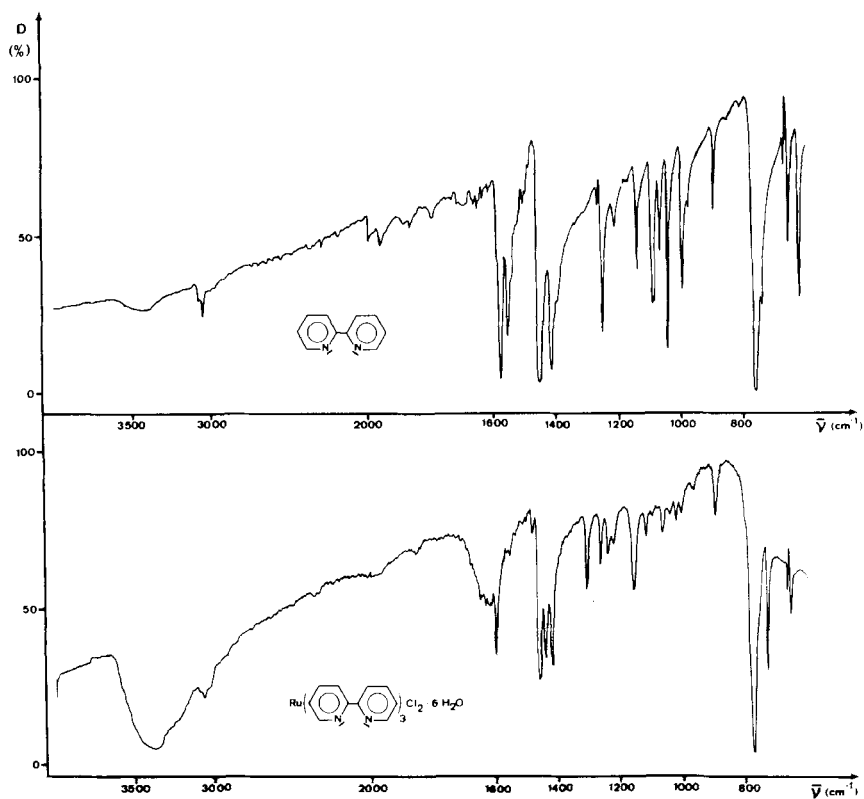


Fig. 2. IR.-Spektren der Verbindungen *dipy* und  $\text{Ru}(\text{dipy})_3\text{Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (KBr-Pillen)

Tabelle 1. CTTL-Übergänge der Ru-Komplexe der 1. Gruppe

Komplex	$\lambda_1 (\epsilon)$	$\lambda_2 (\epsilon)$
$\text{Ru}(\text{dipy})_3(\text{PF}_6)_2$	452 (13000)	423 sh (11900)
$\text{Ru}(\mathbf{2})_3(\text{PF}_6)_2$	462 (17000)	433 sh (14200)
$\text{Ru}(\mathbf{1})_3(\text{PF}_6)_2$	480 (20400)	384 (6300)
$\text{Ru}(\mathbf{3})_3(\text{PF}_6)_2$	456 (16800)	430 sh (14500)
$\text{Ru}(\text{phen})_3(\text{PF}_6)_2$	443 (18000)	416 sh (17100)
$\text{Ru}(\mathbf{4})_3(\text{PF}_6)_2$	462 (32800)	435 (32400)
$\text{Ru}(\mathbf{6})_2(\text{PF}_6)_2$	493 (26700)	304 sh (53300)
$\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{2})(\text{PF}_6)_2$	448 <sup>a)</sup> (12600)	396 sh (6750)
$\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{1})(\text{PF}_6)_2$	493 (14500)	429 (11200)
$\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{3})(\text{PF}_6)_2$	450 (14500)	429 sh (13000)
$\text{Ru}(\text{dipy})_2\text{phen}(\text{PF}_6)_2$	447 (15300)	425 sh (13500)
$\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{4})(\text{PF}_6)_2$	452 (14800)	428 sh (13900)
$\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{5})(\text{PF}_6)_2$	450 (13700)	427 sh (11300)

<sup>a)</sup> Breiter Pik, der bei höherer Wellenlänge eine schwache Schulter hat.



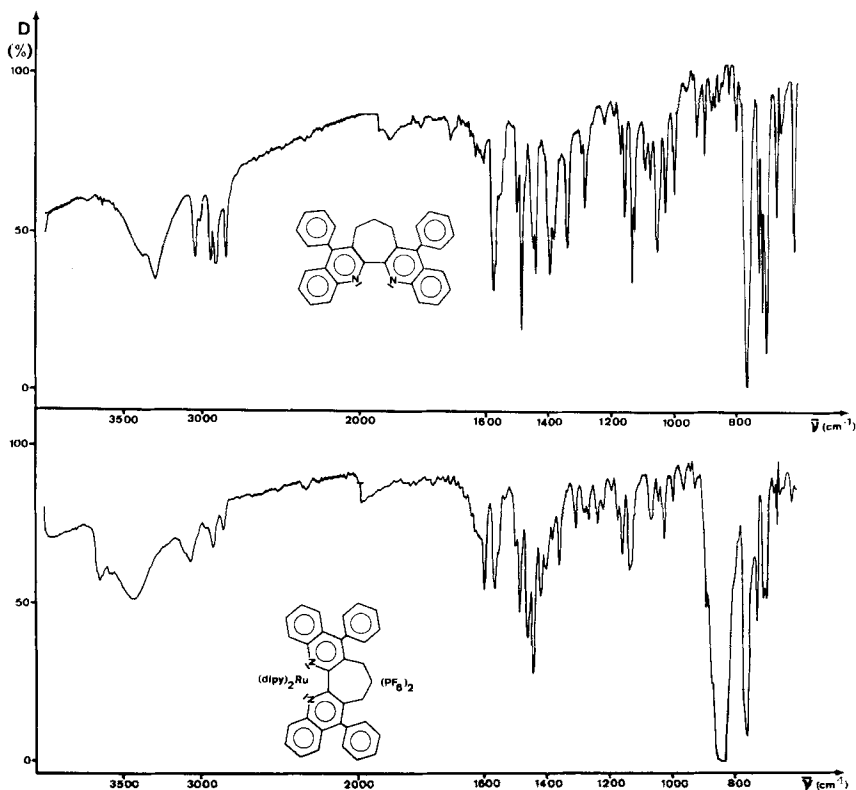

 Fig. 3. IR.-Spektren der Verbindungen **13** und  $\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{13})(\text{PF}_6)_2$  (KBr-Pillen)

Tabelle 2. CTTL-Übergänge der Ru-Komplexe der 2. Gruppe

Komplex	$\lambda_1 (\epsilon)$	$\lambda_2 (\epsilon)$
$\text{Ru}(\mathbf{14})_3(\text{PF}_6)_2$	524 (9000)	485 sh (6600)
$\text{Ru}(\mathbf{9})_3(\text{PF}_6)_2$	544 (9630)	522 sh (8980)
$\text{Ru}(\mathbf{10})_3(\text{PF}_6)_2$	540 (10550)	496 (7560)
$\text{Ru}(\mathbf{11})_3(\text{PF}_6)_2$	540 (17080)	493 sh (9760)
$\text{Ru}(\text{dipy})(\mathbf{14})_2(\text{PF}_6)_2$	547 (8550)	481 (6590)
$\text{Ru}(\text{dipy})(\mathbf{10})_2(\text{PF}_6)_2$	559 (9640)	489 (6340)
$\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{14})(\text{PF}_6)_2$	526 (8700)	494 sh (5820)
$\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{7})(\text{PF}_6)_2$	496 (7800)	449 (9300)
$\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{8})(\text{PF}_6)_2$	511 (3430)	446 (2470)
$\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{9})(\text{PF}_6)_2$	528 (9240)	440 (8400)
$\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{10})(\text{PF}_6)_2$	528 (9410)	448 (8310)
$\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{11})(\text{PF}_6)_2$	532 (10920)	496 sh (6430)
$\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{12})(\text{PF}_6)_2$	501 (5250)	438 (8270)
$\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{13})(\text{PF}_6)_2$	516 (8160)	440 (9100)
$\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{15})(\text{PF}_6)_2$	554 (8540)	518 sh (6340)

Bande festzustellen, wobei die kurzwellige Komponente gegenüber dem CTTL-Übergang von  $\text{Ru}(\text{dipy})_3^{2+}$  fast nicht verschoben ist. Die beiden Banden können je einem  $d-\pi^*(\text{dipy})$ - bzw.  $d-\pi^*(\text{L})$ -Übergang zugeordnet werden. Die Annahme eines tief liegenden  $\pi^*$ -Orbitals in den Liganden L ist aufgrund der ausgedehnten  $\pi$ -Systeme dieser Liganden zu erwarten und steht mit dem elektrochemischen Verhalten der Komplexe (siehe unten) in Übereinstimmung. Auf der gleichen Grundlage können auch die Spektren der Komplexe  $\text{Ru}(\text{L})_3^{2+}$  (Spektren Nr. 4 von Fig. 4 und 5) interpretiert werden. Interessanterweise zeigen die Spektren der Komplexe  $\text{Ru}(\text{dipy})\text{L}_2^{2+}$  (Spektren Nr. 3 von Fig. 4 und 5) die grösste Rotverschiebung der ganzen Serie. Auch hier ist eine deutliche Aufspaltung der CTTL-Banden sichtbar, wobei aber die kurzwellige Komponente nicht mehr mit dem entsprechenden  $d-\pi^*(\text{dipy})$ -Übergang im  $\text{Ru}(\text{dipy})_3^{2+}$  zusammenfällt. Möglicherweise wird die Orientierung des  $\text{dipy}$ -Liganden im  $\text{Ru}(\text{dipy})\text{L}_2^{2+}$ -Komplex in bezug auf die Helix-Achse durch die sterisch anspruchsvollen Liganden L gegenüber den Komplexen  $\text{Ru}(\text{dipy})_3^{2+}$  bzw.  $\text{Ru}(\text{dipy})_2\text{L}^{2+}$  stark verändert.

3.4. *CD.-Spektren.* Die folgenden Rutheniumkomplexe wurden in ihre optische Antipoden getrennt und ihre CD.-Spektren gemessen:  $\text{Ru}(\text{dipy})_3(\text{PF}_6)_2$ ;  $\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{10})(\text{PF}_6)_2$ ;  $\text{Ru}(\text{dipy})(\mathbf{10})_2(\text{PF}_6)_2$ ;  $\text{Ru}(\mathbf{10})_3(\text{PF}_6)_2$ ;  $\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{14})(\text{PF}_6)_2$ ;  $\text{Ru}(\text{dipy})(\mathbf{14})_2(\text{PF}_6)_2$  und  $\text{Ru}(\mathbf{14})_3(\text{PF}_6)_2$ .

Im Hinblick auf eine Zuordnung der für das photochemische Verhalten von  $\text{Ru}(\text{dipy})_3^{2+}$  wichtigen Absorptionsbanden im Sichtbaren (CTTL) wurde zudem das CD.-Spektrum dieser Verbindung durch eine Analyse der Linienform möglichst weitgehend charakterisiert [23]. Eine weitergehende Analyse dieser Spektren soll in einer späteren Arbeit erfolgen.

3.5.  *$^1\text{H-NMR}$ -Spektren.* Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ist eine aussagekräftige Methode zur Abklärung von Struktur- und Reinheitsfragen der Komplexe.

Tabelle 3. Lage der  $\alpha$ - und der Methylen-Protonen der freien Liganden (ppm)

Ligand	$\alpha$ -H	$\gamma$ -H	Diverse		
dipy	8,69	7,90	$\delta$ -H: 8,49		
<b>2</b>	8,48	8,44	-		
<b>3</b>	8,63	8,48	<i>t</i> -Butyl: 1,38		
phen	9,13	8,40	$\beta$ -H: 7,69/ $\delta$ -H: 7,92		
<b>4</b>	9,19	7,79	$\beta$ -H: 7,48/ $\text{C}_6\text{H}_5$ : 7,43		
<b>5</b>	-	7,81	$\alpha$ -H: 7,56/ $\beta$ -H: 8,28/ $\text{CH}_3$ : 2,82		
Pyridin	8,50	7,50	$\beta$ -H: 7,10		
<b>6</b>	8,79	8,30	$\beta$ -H: 7,60/ $\delta$ -H: 8,97		
Ligand	$\alpha$ -H	$\delta$ -H	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	Diverse (Methylen-Brücke)
<b>14</b>	8,88	7,73	-	-	-
<b>8</b>	8,53	7,60	-	7,46	$\epsilon$ -H: 3,77
<b>10</b>	8,46	8,03	2,70	-	$\zeta + \xi$ -H: 3,22
<b>11</b>	8,52	7,52	-	7,48	$\epsilon + \xi$ -H: 2,82
<b>12</b>	8,37	8,07	2,86	-	$\epsilon$ -H: 2,86/ $\xi + \eta$ -H: 2,15
<b>13</b>	8,45	7,70	-	7,47	$\epsilon + \xi$ -H: 2,72-2,36/ $\eta$ -H: 1,85
<b>15</b>	8,78	8,29	3,10	-	$\epsilon$ -H: 8,05 (arom.)
<b>17</b>	8,62	8,02	3,50	-	$\epsilon$ -H: 8,35 (Imin-H)

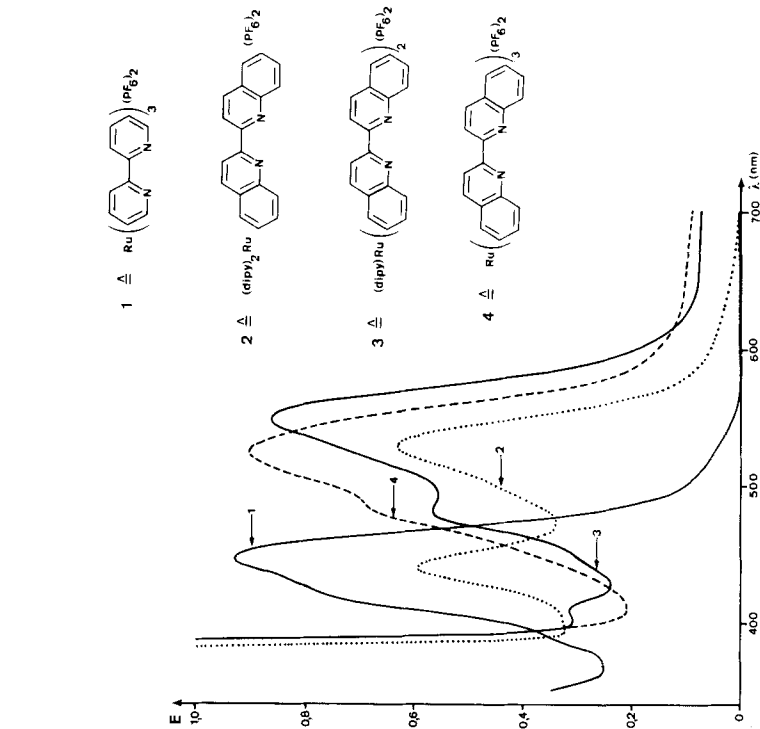


Fig. 5. VIS-Spektren (CTTL-Übergänge) der Komplexe Ru(dipy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, Ru(dipy)<sub>2</sub>(14)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, Ru(dipy)Ru(14)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> und Ru(14)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>

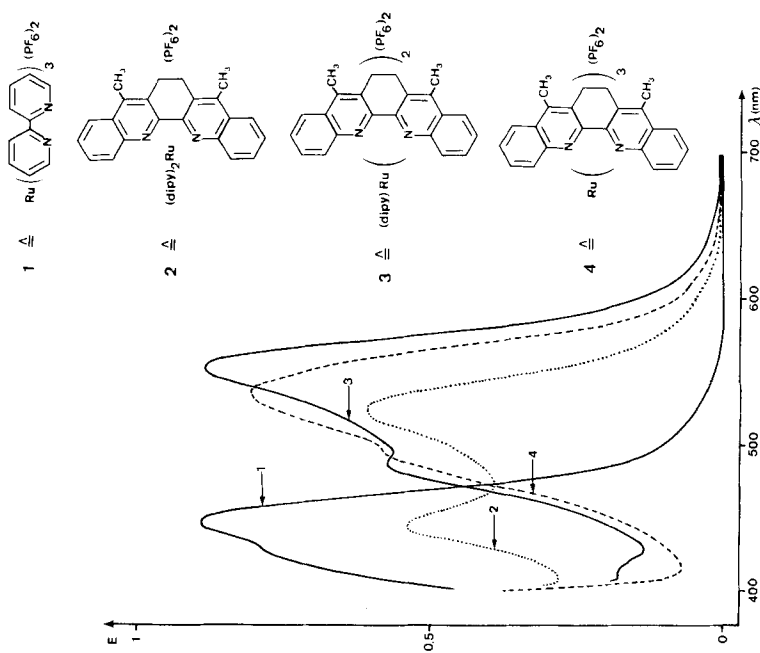


Fig. 4. VIS-Spektren (CTTL-Übergänge) der Komplexe Ru(dipy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, Ru(dipy)<sub>2</sub>(10)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, Ru(dipy)Ru(10)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> und Ru(10)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>

A) *Einfluss der Komplexbildung auf die chemische Verschiebung der  $\alpha$ -Protonen.* Beim Pyridin erscheint das Signal der  $\alpha$ -Protonen bei 8,5 ppm. Dieser Wert bleibt praktisch konstant bei den in *Tabelle 3* aufgeführten freien Liganden; nur phen und **4** weisen etwas höhere Werte auf, was auf den grösseren Ringstromeinfluss, entsprechend einer kleineren Abschirmung, zurückzuführen ist. In den komplexierten Liganden verschiebt sich das Signal der  $\alpha$ -Protonen zu höherem Feld (siehe *Tab. 4* und *5*). Der Einfluss ist besonders stark bei den Komplexen mit Liganden der 1. Gruppe. Die  $\alpha$ -Protonen der Liganden der 2. Gruppe sind weiter vom N-Atom entfernt und werden daher weniger stark beeinflusst. Durch die Bildung der Ru,N-Bindung wird die Elektronendichte am N-Atom erniedrigt, was die erwähnte Verschiebung zur Folge hat.

Die  $\alpha$ -Protonenverschiebung zu höherem Feld beträgt im Mittel bei den Komplexen der 1. Gruppe *ca.* 1,0 ppm, bei der 2. Gruppe 0,5 ppm.

Tabelle 4.  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Protonen der Komplexe mit Liganden der 1. Gruppe

Komplex	$\alpha$ -H	$\gamma$ -H	Diverse
Ru(dipy) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	7,75	8,04	$\delta$ -H: 8,55
Ru( <b>2</b> ) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	7,69	8,60	-
Ru( <b>1</b> ) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	8,04	$\epsilon$ -H: 9,15	$\delta$ -H: 7,79
Ru( <b>3</b> ) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	7,58	8,49	<i>t</i> -Butyl: 1,43
Ru(phen) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	8,28	8,75	$\beta$ -H: 7,78/ $\delta$ -H: 7,92
Ru( <b>4</b> ) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	7,67	8,23	$\beta$ -H: 8,30/C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> : 7,63
Ru(dipy) <sub>2</sub> ( <b>2</b> )(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	7,68	8,47	-
Ru(dipy) <sub>2</sub> ( <b>1</b> )(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	$a + \eta$ ; 8,27-7,92	-	$\epsilon$ -H: 9,13/ $\delta$ -H: 7,82
Ru(dipy) <sub>2</sub> ( <b>3</b> )(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	7,60	8,47	<i>t</i> -Butyl: 1,41
Ru(dipy) <sub>2</sub> phen(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	8,41	8,80	$\beta$ -H: 7,60/ $\delta$ -H: 8,38
Ru(dipy) <sub>2</sub> ( <b>4</b> )(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	7,89	8,17	$\beta$ -H: 8,56/C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> : 7,60
Ru(dipy) <sub>2</sub> ( <b>5</b> )(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	-	8,22	$\beta$ -H: 8,63/CH <sub>3</sub> : 2,09

Tabelle 5.  $\alpha$ -,  $\delta$ - und Methylen-Protonen der Ru-Komplexe mit Liganden der 2. Gruppe

Komplexe	$\alpha$ -H	$\delta$ -H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Methylen
Ru( <b>14</b> ) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	8,29	7,62	-	-	-
Ru( <b>9</b> ) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	7,88	7,46	-	-	$\eta$ -H: 3,09( <i>t</i> )/ $\xi$ -H: 2,79( <i>t</i> )
Ru( <b>10</b> ) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	7,63	8,02	2,57	-	$\xi$ -H: 3,25( <i>d</i> )/ $\epsilon$ -H: 2,40( <i>d</i> )
Ru( <b>11</b> ) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	8,07	6,73	-	7,61	$\xi$ -H: 2,60( <i>t</i> )/ $\epsilon$ -H: 2,45( <i>t</i> )
Ru(dipy)( <b>10</b> ) <sub>2</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	2,93 + 2,68	-	$\xi$ -H: 3,64( <i>t</i> )/ $\epsilon$ -H: 3,37( <i>t</i> )
Ru(dipy) <sub>2</sub> ( <b>7</b> )(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	6,45	8,02	2,98	-	$\epsilon$ -H: 4,62( <i>s</i> )
Ru(dipy) <sub>2</sub> ( <b>8</b> )(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	6,58	7,7-7,2	-	7,7-7,2	$\epsilon$ -H: 4,28( <i>s</i> )
Ru(dipy) <sub>2</sub> ( <b>9</b> )(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	7,58	6,99	-	-	$\xi + \eta$ -H: 3,40( <i>s</i> )
Ru(dipy) <sub>2</sub> ( <b>10</b> )(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	8,19	7,60	2,78	-	$\xi$ -H: 3,46( <i>t</i> )/ $\epsilon$ -H: 3,25( <i>t</i> )
Ru(dipy) <sub>2</sub> ( <b>11</b> )(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	7,95	7,10	-	7,57	$\xi$ - und $\epsilon$ -H: 2,94( <i>s</i> )
Ru(dipy) <sub>2</sub> ( <b>12</b> )(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	2,73	-	$\epsilon$ -H: 3,27/ $\xi$ -H: 2,48/ $\eta$ -H: 2,39
Ru(dipy) <sub>2</sub> ( <b>13</b> )(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	8,51	7,38	-	7,60	$\epsilon$ - und $\xi$ -H: 2,61/ $\eta$ -H: ~1,85
Ru(dipy) <sub>2</sub> ( <b>15</b> )(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	8,50	7,89	3,25	-	8,32 (arom.) ( <i>s</i> )
Ru(dipy) <sub>2</sub> ( <b>17</b> )(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	8,3-8,0	8,57	3,35	-	$\epsilon$ -H: 8,94

B) *Einfluss des Öffnungswinkels der Liganden der 2. Gruppe auf die Lage der Signale der  $\alpha$ -Protonen der komplexierten Liganden.* Werden die Signale der  $\alpha$ -Protonen der Liganden **8**, **11** und **13** und die der Rutheniumkomplexe  $\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{8})(\text{PF}_6)_2$ ,  $\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{11})(\text{PF}_6)_2$  und  $\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{13})(\text{PF}_6)_2$  verglichen, so kann ein eindeutiger Zusammenhang mit dem Öffnungswinkel (bite) festgestellt werden:

1) beim Komplex  $\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{8})(\text{PF}_6)_2$  mit dem Liganden **8** liegt der grösste Öffnungswinkel vor. Die  $\alpha$ -Protonen dieses Liganden werden im Komplex von den beiden anderen dipy-Liganden wenig beeinflusst. Die Ladungsverschiebung, bedingt durch die Ru,N-Bindung, bewirkt die Verschiebung des Signals der  $\alpha$ -Protonen;

2) die  $\alpha$ -Protonen des Liganden **13** haben den kleinsten gegenseitigen Abstand dieser Serie und werden bei der Komplexbildung durch das «Eintauchen» in den Ringstrom der dipy-Liganden stark nach tieferem Feld verschoben (sie zeigen fast die gleiche Verschiebung wie im nichtkomplexierten Liganden);

3) im Komplex  $\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{11})(\text{PF}_6)_2$ , mit einem mittleren Öffnungswinkel, liegt die Verschiebung zwischen den Werten der Komplexe  $\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{8})(\text{PF}_6)_2$  und  $\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{13})(\text{PF}_6)_2$ .

C) *Einfluss der Ligand-Substitution auf die Lage der  $\alpha$ -Protonen der komplexierten Liganden (2. Gruppe).* Die  $\alpha$ -Protonen der Komplexe  $\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{9})(\text{PF}_6)_2$ ,  $\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{10})(\text{PF}_6)_2$  und  $\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{11})(\text{PF}_6)_2$  haben trotz gleichbleibendem Öffnungswinkel nicht die gleiche Lage:

$\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{9})(\text{PF}_6)_2$ : 7,58 ppm

$\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{10})(\text{PF}_6)_2$ : 8,19 ppm

$\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{11})(\text{PF}_6)_2$ : 7,95 ppm

In den freien Liganden erscheinen die  $\alpha$ -Protonen alle in derselben Lage (**10**: 8,46 ppm und **11**: 8,52 ppm). Wenn die gleichen Kriterien wie unter Punkt B verwendet werden, kann geschlossen werden, dass der Ru,N-Abstand beim Komplex  $\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{10})(\text{PF}_6)_2$  am kleinsten und der des Komplexes  $\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{9})(\text{PF}_6)_2$  am grössten ist. Dieser Einfluss, obwohl nicht sehr gross, stammt von den Substituenten her. Eine Methylgruppe erhöht die Elektronendichte am N-Atom, welches wiederum eine stärkere und damit kürzere Ru,N-Bindung ergibt. Die Verkürzung der Ru,N-Bindung bewirkt aber auch ein stärkeres Eintauchen der  $\alpha$ -Protonen in den Ringstrom der anderen dipy-Liganden, was einen Effekt in der gleichen Richtung zur Folge hat.

D) *Fixierung der Ligand-Konformation.* Beim Vergleich der Stellung der Methylen-Protonen der Komplexe  $\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{10})(\text{PF}_6)_2$ ,  $\text{Ru}(\text{dipy})(\mathbf{10})_2(\text{PF}_6)_2$  und  $\text{Ru}(\mathbf{10})_3(\text{PF}_6)_2$  sowie die des freien Liganden **10** können die folgenden Phänomene beobachtet werden:

1) im freien Ligand bilden die Protonen der «Brücke», also die H-Atome  $\epsilon$  und  $\xi$  ein Singulett (siehe Fig. 6). Dies bedeutet, dass die beiden um die mittlere C,C-Bindung tordierten Konformere  $\delta$  und  $\lambda$  [41] auf der NMR.-Zeitskala rasch ineinander übergeführt werden;

2) wird nun der Ligandkomplex gebunden, sinkt seine Bewegungsfreiheit. Man kann die Signale der  $\xi$ -Protonen (in der Knotenebene des  $\pi$ -Systems) bei

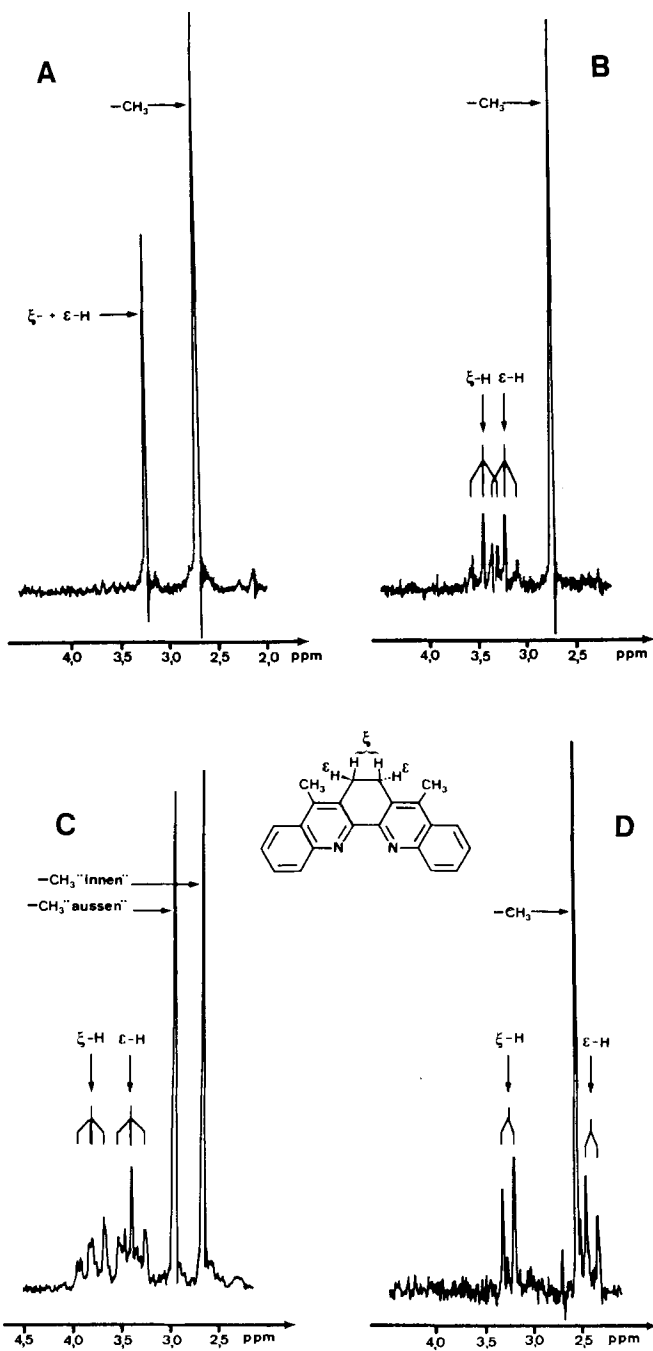
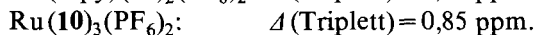
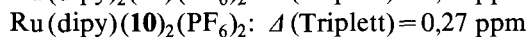
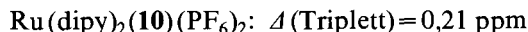


Fig. 6. Fixierung der Ligandkonformation in der Komplexeihe: **10**  $\cong$  A,  $\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{10})(\text{PF}_6)_2 \cong$  B,  $\text{Ru}(\text{dipy})(\mathbf{10})_2(\text{PF}_6)_2 \cong$  C und  $\text{Ru}(\mathbf{10})_3(\text{PF}_6)_2 \cong$  D

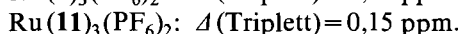
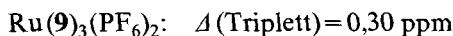
3,46 ppm (Triplet) und die der  $\varepsilon$ -Protonen (ausserhalb der Molekülebene) bei 3,25 ppm (Triplet)<sup>1)</sup> beobachten (siehe Fig. 6);

3) die Aufspaltung zwischen  $\varepsilon$ - und  $\zeta$ -Protonen ist abhängig vom Substitutionsgrad:



Die Ligand-Ligand-Wechselwirkung steigt demnach in der Reihe  $\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{10})(\text{PF}_6)_2$ ,  $\text{Ru}(\text{dipy})(\mathbf{10})_2(\text{PF}_6)_2$  und  $\text{Ru}(\mathbf{10})_3(\text{PF}_6)_2$ :

4) die Fixierung einer Konformation ist auch bei den folgenden Komplexen zu sehen:



Hingegen erscheint bei den entsprechenden «mono»-Komplexen  $\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{9})(\text{PF}_6)_2$  und  $\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{11})(\text{PF}_6)_2$  nur ein Singulett bei 3,40 bzw. bei 2,94 ppm;

5) die Komplexe der Reihe  $\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{10})(\text{PF}_6)_2$ ,  $\text{Ru}(\text{dipy})(\mathbf{10})_2(\text{PF}_6)_2$  und  $\text{Ru}(\mathbf{10})_3(\text{PF}_6)_2$  besitzen die Symmetrien  $C_2$ ,  $C_2$  und  $D_3$ . Die 2zählige Achse in diesen Symmetriegruppen fällt nur bei den Verbindungen  $\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{10})(\text{PF}_6)_2$  und  $\text{Ru}(\mathbf{10})_3(\text{PF}_6)_2$  mit der 2zähligen Symmetrieachse des «Dichinolylliganden» zusammen, während beim Komplex  $\text{Ru}(\text{dipy})(\mathbf{10})_2(\text{PF}_6)_2$  die 2zählige Achse mit derjenigen des dipy-Liganden übereinstimmt. Die beiden Methylgruppen eines «Dichinolylliganden» sind dementsprechend nicht mehr symmetrieäquivalent (Fig. 7). Im Spektrum des Komplexes  $\text{Ru}(\text{dipy})(\mathbf{10})_2(\text{PF}_6)_2$  sind daher zwei getrennte Signale zu je 6 Protonen für die 4 Methylgruppen bei 2,93 und 2,68 ppm

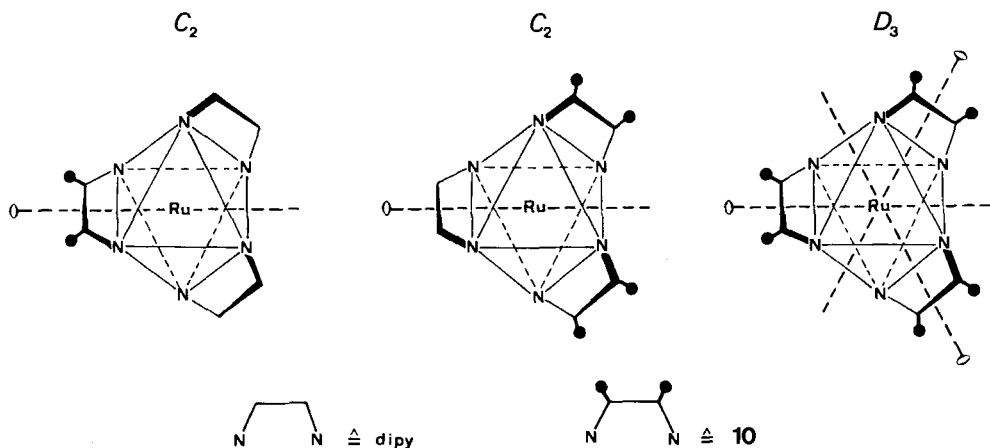


Fig. 7. Lage der  $C_2$ -Achsen der Komplexe  $\text{Ru}(\text{dipy})_2(\mathbf{10})(\text{PF}_6)_2$ ,  $\text{Ru}(\text{dipy})(\mathbf{10})_2(\text{PF}_6)_2$  und  $\text{Ru}(\mathbf{10})_3(\text{PF}_6)_2$

1) Es handelt sich um ein  $AA'BB'$ -System, aber bei allen Fällen, in denen eine Fixierung der Ligand-Konformation beobachtet wurde, sind «triplettoide» Aufspaltungsmuster zu sehen, was auf ähnliche Kopplungskonstanten für die  $\varepsilon$ - und  $\zeta$ -Protonen hinweist.

zu sehen. Ein Modell dieser Verbindung zeigt, dass je zwei Methylgruppen in der Knotenebene ( $\pi$ ) des dipy-Liganden bzw. über und unter dessen Molekelebene liegen. Andere Komplexe, welche ähnlich «substituiert» sind («mono»- bzw. «bis»-Komplexe), zeigen dasselbe Verhalten (siehe exper. Teil, Kap. 2): Ru(dipy)<sub>2</sub>phen(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, Ru(dipy)<sub>2</sub>(5)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> und Ru(dipy)<sub>2</sub>(4)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. Mit «innen» wurden die Signale der Protonen bezeichnet, welche in der Knotenebene liegen, mit «ausssen» diejenigen, welche oberhalb und unterhalb dieser Ebene liegen.

3.6. *Fluoreszenzmessung.* Von den Komplexen Ru(dipy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, Ru(dipy)<sub>2</sub>(5)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, Ru(dipy)<sub>2</sub>(14)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, Ru(dipy)<sub>2</sub>(7)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, Ru(dipy)<sub>2</sub>(8)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, Ru(dipy)<sub>2</sub>(10)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, Ru(10)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, Ru(dipy)<sub>2</sub>(11)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, Ru(dipy)<sub>2</sub>(12)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, Ru(dipy)<sub>2</sub>(13)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> und Ru(dipy)<sub>2</sub>(17)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> wurden die Fluoreszenzspektren bei Raumtemperatur gemessen (relative Intensitäten gegenüber Ru(dipy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> siehe Kap. 2). Die Emissionen der gemessenen Verbindungen liegen deutlich unter der der Vergleichsverbindung Ru(dipy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>.

3.7. *Cyclische Voltammetrie.* Wie schon Tokel-Takvoryan *et al.* [42] mitteilten, zeigt Ru(dipy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> ein charakteristisches cyclisches Voltammogramm (CV).

In den beiden *Figuren* 8 und 9, in denen zu Vergleichszwecken das CV. von Ru(dipy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> jeweils auch abgebildet ist, sind die CV. der Komplexe Ru(dipy)<sub>2</sub>(10)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, Ru(dipy)(10)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, Ru(10)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, Ru(dipy)<sub>2</sub>(14)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, Ru(dipy)(14)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> und Ru(14)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> abgebildet. Bei der Substitution eines dipy-Liganden durch solche mit ausgedehnteren  $\pi$ -Systemen werden die Reduktionswellen nach positiveren Potentialen verschoben, wobei eine Regelmässigkeit zu erkennen ist: Bei den «tris»-Komplexen (z. B. Ru(10)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>) treten die beiden ersten Reduktionswellen nahe beisammen auf, während die dritte Welle weiter zu negativerem Potential verschoben ist; bei den «mono»-substituierten Komplexen Ru(dipy)<sub>2</sub>(10)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> und Ru(dipy)<sub>2</sub>(14)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> ist diese Reihenfolge umgekehrt. Auffallend ist die vierte Reduktionswelle, die bei den «bis»-Komplexen Ru(dipy)(10)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> und Ru(dipy)(14)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> erscheint.

Die Lage der Ru<sup>2+/3+</sup>-Oxydationswelle ist bei der ersten Reihe nahezu unabhängig vom Substitutionsgrad, während sie sich in der zweiten Reihe in der Folge Ru(dipy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, Ru(dipy)<sub>2</sub>(14)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, Ru(14)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> und Ru(dipy)(14)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> nach positiverem Potential verschiebt.

Ohne Zweifel können die Reduktionsschritte ligandzentrierten Elektronentransfer-Reaktionen zugeordnet werden. In den *Tabellen* 6-8 sind sämtliche gemessenen Potentialwerte der CV. der Ru-Komplexe und der freien Liganden aufgeführt.

Allgemein ist die leichtere Reduzierbarkeit der komplexierten gegenüber den freien Liganden zu beobachten. Es ist dies eine Folge der Ladungsverschiebung bei der Ru,N-Bindungsbildung, bei der sich die besetzten Orbitale des N-Atoms mit den leeren d-Orbitalen des Rutheniums überlappen. In der 1. Gruppe verschieben sich bei steigender Substitution Oxydations- und Reduktionspotentiale nach positiveren Werten. Durch die Substitution eines Protons durch ein Cl-Atom in 4- und 4'-Stellung wird die Elektronendichte im  $\pi$ -System erniedrigt, was sich durch die leichtere Reduzierbarkeit des Liganden bzw. schwierigere Oxydierbarkeit von Ru<sup>2+/3+</sup> zeigt. Die CV.-Wellen bei -565 mV bzw. -545 mV der Verbindungen



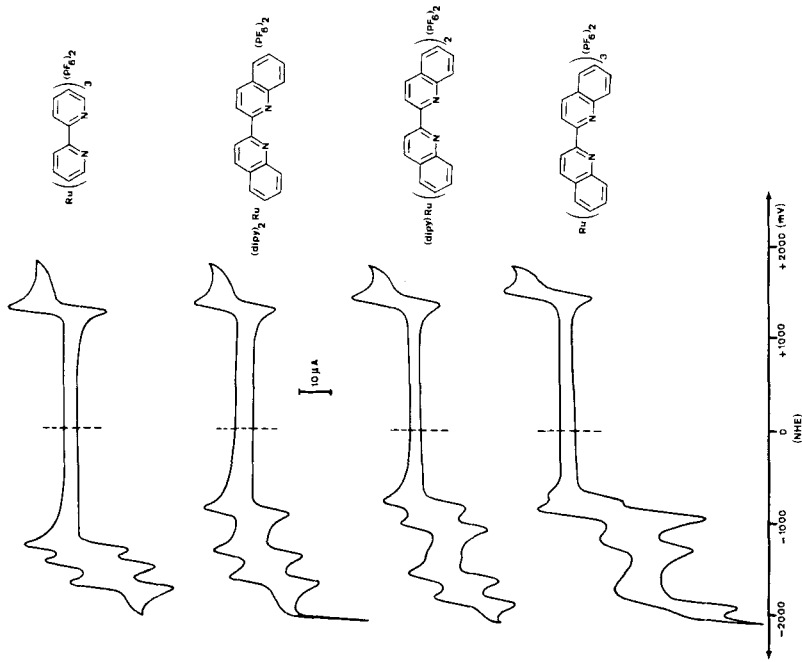


Fig. 9. CV. von Ru-Komplexen  $Ru(dipy)_3-yL_y(PF_6)_2$  ( $y = 0, 1, 2, 3$  und  $L = 14$ ) in Acetonitril

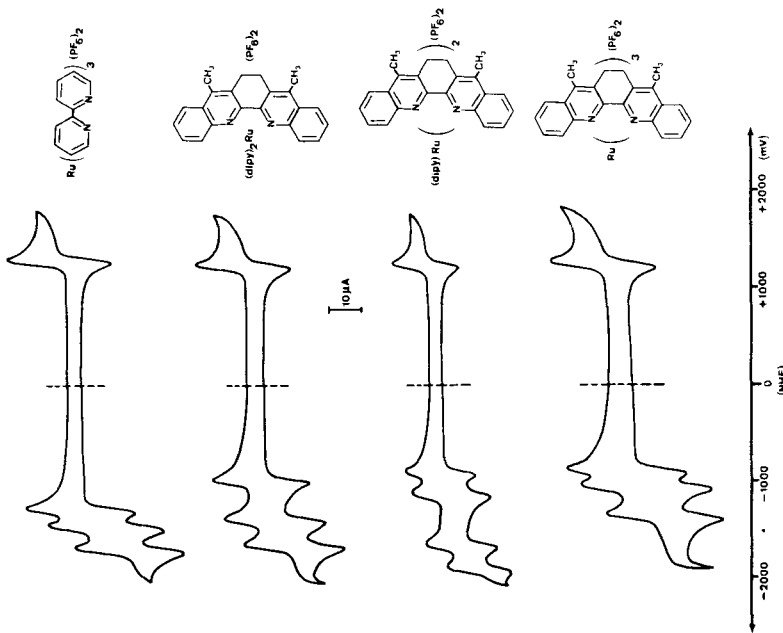


Fig. 8. CV. von Ru-Komplexen  $Ru(dipy)_3-yL_y(PF_6)_2$  ( $y = 0, 1, 2, 3$  und  $L = 10$ ) in Acetonitril

Tabelle 6. CV.- $E_{1/2}$ -Potentiale der Liganden (1. und 2. Gruppe) in 0,1M TBAP<sup>a</sup>/Acetonitril an einer Pt-Elektrode (in mV; i = irreversibel)

Ligand	$E_{1/2}(A)$	$E_{pc}$	$E_{pa}$
(dipy)	-2220 (310)	-2370	-
1	-	> -1600	-
2	-845 (140)	-915/-1900 (i)	-
3	-	-	-1425 (i) (klein)
phen	-	-2100	-
4	-1935 (175)/-2120 (170)	-	-
5	-	> 2180	-
6	-1460 (100)	-1510/-2110 (i)	-
14	-1750 (120)	-1810	-
7	-1630 (120)	-1620	-
8	-1580 (80)	-1580	-
9	-1675 (100)	-1725	-
10	-1735 (120)	-1795	-
11	-1650 (125)	-1715	-
12	-1825 (440)	-2040	-
13	-1725 (480)	-1960	-
15	-	-	-
17	-	> -2080/-1770 (i) (klein)	-

<sup>a</sup>) TBAP = Tetrabutylammoniumperchlorat.

Tabelle 7. CV.- $E_{1/2}$ -Potentiale der Ru-Komplexe mit Liganden der 1. Gruppe in 0,1M TBAP<sup>a</sup>/Acetonitril an einer Pt-Elektrode (in mV; i = irreversibel)

Komplex	$E_{1/2}(Ox. \cong Ru^{2+/3+})(A)$	$E_{1/2}(Red.)(A)$
Ru(dipy) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	+1260 (68)	-1345 (65)/-1525 (70)/-1775 (79)
Ru(1) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	+1425 (68)	-1060 (63)/-1210 (66)/(i)
Ru(2) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	+1550 (75)	-545 (120)/(i)
Ru(3) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	+1110 (74)	(i)
Ru(phen) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	+1305 (152)	(i)
Ru(4) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	+1215 (70)	-1310 (68)/(i)
Ru(6) <sub>2</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	+1545 (73)	(i)
Ru(dipy) <sub>2</sub> (1)(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	+1365 (70)	-565 (69)/-1170 (69)/-1530 (74)/-1780 (70)
Ru(dipy) <sub>2</sub> (2)(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	+1300 (69)	-1140 (64)/-1490 (70)/-1740 (165)
Ru(dipy) <sub>2</sub> (3)(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	+1280 (68)	-1365 (68)/-1530 (69)/-1820 (70)
Ru(dipy) <sub>2</sub> phen(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	+1260 (66)	-1360 (68)/-1535 (77)/-1790 (74)
Ru(dipy) <sub>2</sub> (4)(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	+1245 (67)	-1320 (69)/-1500 (66)/-1730 (70)
Ru(dipy) <sub>2</sub> (5)(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	+1265 (67)	-1340 (61)/-1545 (69)/-1805 (70)

<sup>a</sup>) Tetrabutylammoniumperchlorat.

Ru(dipy)<sub>2</sub>(1)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> und Ru(1)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> sind auf Reduktionen der Nitrogruppe zurückzuführen. In der 2. Gruppe liegt die 1. Reduktionswelle im phenylsubstituierten Komplex bei positiverem Potential gegenüber den Methylsubstituierten.

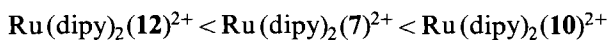
Beim Vergleich der Verbindungen Ru(dipy)<sub>2</sub>(7)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, Ru(dipy)<sub>2</sub>(10)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> und Ru(dipy)<sub>2</sub>(12)(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (verschiedene Öffnungswinkel) ergibt sich für die 1. Re-

Tabelle 8. CV- $E_{1/2}$ -Potentiale der Ru-Komplexe mit Liganden der 2. Gruppe in 0,1M TBA<sup>Pa</sup>/Acetonitril an einer Pt-Elektrode (in mV; i = irreversibel)

Komplex	$E_{1/2}$ (Ox. $\cong$ Ru <sup>2+/3+</sup> ) (A)	$E_{1/2}$ (Red.) (A)
Ru(14) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	+ 1470 (73)	- 895 (100)/- 1250 (125)/- 1840 (192)
Ru(9) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	+ 1425 (68)	- 755 (65)/- 965 (65)/- 1300 (70)/- 1880 (80)
Ru(10) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	+ 1260 (72)	- 895 (66)/- 1065 (79)/- 1370 (69)
Ru(11) <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	+ 1420 (75)	- 900 (71)/- 1215 (78)/- 1825 (95)
Ru(dipy)(14) <sub>2</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	+ 1395 (74)	- 820 (70)/- 1050 (65)/- 1610 (75)/- 1855 (73)
Ru(dipy)(10) <sub>2</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	+ 1255 (65)	- 920 (73)/- 1135 (70)/- 1665 (69)/- 1925 (80)
Ru(dipy) <sub>2</sub> (14)(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	+ 1330 (67)	- 905 (70)/- 1370 (68)/- 1660 (70)
Ru(dipy) <sub>2</sub> (7)(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	+ 1260 (76)	- 1030 (72)/- 1485 (72)/- 1710 (72)
Ru(dipy) <sub>2</sub> (8)(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	+ 1295 (70)	- 895 (105)/- 1440 (71)/- 1645 (75)/- 1980 (110)
Ru(dipy) <sub>2</sub> (9)(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	+ 1310 (71)	- 910 (67)/- 1385 (69)/- 1665 (70)
Ru(dipy) <sub>2</sub> (10)(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	+ 1255 (68)	- 1000 (69)/- 1410 (69)/- 1675 (70)
Ru(dipy) <sub>2</sub> (11)(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	+ 1300 (70)	- 905 (68)/- 1365 (71)/- 1660 (71)
Ru(dipy) <sub>2</sub> (12)(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	+ 1240 (72)	- 1080 (66)/- 1435 (66)/- 1685 (70)
Ru(dipy) <sub>2</sub> (13)(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	+ 1290 (69)	- 990 (68)/- 1400 (66)/- 1670 (68)
Ru(dipy) <sub>2</sub> (15)(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	+ 1275 (72)	- 1645 (125)
Ru(dipy) <sub>2</sub> (17)(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	+ 1290 (65)	- 1250 (61)/- 1545 (73)/- 1790 (95)

a) Tetrabutylammoniumperchlorat.

duktionswelle die Potentialreihenfolge nach positiverem Potential:



Von den Ru<sup>2+/3+</sup>-Oxydationsstufen wurden Polarogramme aufgenommen. Die  $E_{1/2}$ -Werte stimmen mit den  $E_{1/2}$ -Werten der CV. gut überein.

Wir danken Herrn Prof. Dr. K. Bernauer für die Erlaubnis zur Benützung des CD-Spektrometers und für wertvolle Ratschläge für die Auftrennung der Racemate, Prof. Dr. H.-J. Hansen, für die Möglichkeit zur Ausführung verschiedener Arbeiten im organisch-chemischen Institut der Universität Fribourg.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der Ciba-Geigy AG Basel danken wir für finanzielle Unterstützung.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. Basolo & R.G. Pearson, 'Mechanisms of Inorganic Reactions', Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sydney 1968.
- [2] C. T. Lin, W. Böttcher, M. Chou, C. Creutz & N. Sutin, J. Am. Chem. Soc. 98, 6536 (1976).
- [3] C. Creutz & N. Sutin, Inorg. Chem. 15, 496 (1976).
- [4] B. Durham, J. L. Walsh, C. L. Carter & T. J. Meyer, Inorg. Chem. 19, 860 (1980).
- [5] A. Lottaz, Dissertation Nr. 798, Universität Fribourg 1979.
- [6] J. Kiwi & M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. 101, 7214 (1979).
- [7] J. K. Nagle, R. C. Young & T. J. Meyer, Inorg. Chem. 16, 3366 (1977).
- [8] C. K. Mann, 'Electroanalytical Chemistry', ed. by A. J. Bard, Vol. 3, M. Dekker Inc., New York and Basel 1969, S. 57.
- [9] D. Laser & A. J. Bard, J. Phys. Chem. 80, 459 (1976).

- [10] *J. F. Coetzee, D. K. Mc Guire & J. L. Hedrick*, *J. Phys. Chem.* **67**, 1814 (1963).
- [11] *E. D. Marshall & R. R. Rickard*, *Anal. Chem.* **22**, 795 (1950).
- [12] *J. Haginiwa*, *J. Pharm. Soc. Jpn.* **75**, 731 (1955).
- [13] *G. Maerker & F. H. Case*, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2745 (1958).
- [14] *R. A. Jones, B. D. Roney, W. H. F. Sasse & K. O. Wade*, *J. Chem. Soc.* **1967**, 106.
- [15] *F. H. Case & E. Kofit*, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 905 (1959).
- [16] *W. A. Embry & G. H. Ayres*, *Anal. Chem.* **40**, 1499 (1968).
- [17] *G. Kempter & W. Stoss*, *J. Prakt. Chem.* **21**, 198 (1963).
- [18] *W. Stoss*, Dissertation, Karl-Marx-Universität Leipzig 1963.
- [19] *E. Uhlemann, Ph. Thomas & G. Kempter*, *J. Prakt. Chem.* **30**, 273 (1965).
- [20] *E. Uhlemann, Ph. Thomas & G. Kempter*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **341**, 11 (1965).
- [21] *E. Uhlemann & Ph. Thomas*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **341**, 17 (1965).
- [22] *G. Bähr & H. G. Döge*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **292**, 119 (1957).
- [23] *P. Belser*, Dissertation Nr. 805, Universität Fribourg 1979.
- [24] *F. A. Hart & J. E. Newbery*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 1725 (1968).
- [25] *G. M. Badger & W. H. F. Sasse*, *J. Chem. Soc.* **1956**, 616.
- [26] «Organikum», 12. Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1973, Seite 716.
- [27] *E. E. Mercer & R. R. Buckley*, *Inorg. Chem.* **4**, 1692 (1965).
- [28] *G. Furrer*, Diplomarbeit Universität Fribourg 1978.
- [29] *B. P. Sullivan, D. J. Salmon & T. J. Meyer*, *Inorg. Chem.* **17**, 3334 (1978).
- [30] *A. Schulthess*, Diplomarbeit Universität Fribourg 1978.
- [31] *R. A. Krause*, *Inorg. Chim. Acta* **22**, 209 (1977).
- [32] *R. A. Palmer & T. S. Piper*, *Inorg. Chem.* **5**, 864 (1966).
- [33] *B. Bosnich*, *Inorg. Chem.* **7**, 2379 (1968).
- [34] *E. V. Dose & L. J. Wilson*, *Inorg. Chem.* **17**, 2660 (1978).
- [35] *F. Mascarello*, Diplomarbeit Universität Fribourg 1977.
- [36] *D. M. Klassen*, *Inorg. Chem.* **15**, 3166 (1976).
- [37] *D. Rose & G. Wilkinson*, *J. Chem. Soc.* **1970**, 1791.
- [38] *B. Bosnich & F. P. Dwyer*, *Aust. J. Chem.* **19**, 2229 (1966).
- [39] *F. Felix, J. Ferguson, H. U. Güdel & A. Ludi*, *Chem. Phys. Lett.* **62**, 153 (1979).
- [40] *P. Belser, C. Daul & A. v. Zelewsky*, in Vorbereitung.
- [41] *E. J. Corey & J. C. Bailar, jr.*, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2620 (1959).
- [42] *N. E. Tokel-Takvoryan, R. E. Hemingway & A. J. Bard*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6582 (1973).