

# **Oberflächenuntersuchungen von Metalla-Tetraazaporphyrinen**

## **Dissertation**

zur Erlangung des Grades  
**Doktor der Naturwissenschaften**  
im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften  
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

**Julia Klanke**

geboren in Darmstadt

Mainz, 2013



*für meinen Papa*





---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Motivation</b>	<b>3</b>
2.1. Die Photosynthese . . . . .	3
2.1.1. Das Photosystem II . . . . .	6
2.2. Stand der Forschung . . . . .	8
2.3. Ziel dieser Arbeit . . . . .	12
2.4. Struktur und Eigenschaften . . . . .	14
2.4.1. Elektronische Eigenschaften . . . . .	16
<b>3. Cu<sub>4</sub>Dinit</b>	<b>19</b>
3.1. Synthese . . . . .	19
3.2. Kristallstrukturen . . . . .	20
3.3. UV/Vis-Spektroskopie . . . . .	25
3.4. Cyclovoltammetrie . . . . .	29
3.5. STM . . . . .	31
3.5.1. Berechnung von HOMO und LUMO mit Hilfe von STS . . . . .	35
3.6. SQUID . . . . .	37
3.6.1. Ergebnisse . . . . .	38
3.7. XAS und XMCD <sup>[77]</sup> . . . . .	39
3.7.1. Summenregeln . . . . .	46
3.7.2. Ergebnisse . . . . .	47
<b>4. Einführung einer für Rutheniumionen spezifischen Koordinationsmöglichkeit</b>	<b>55</b>
4.1. Synthese . . . . .	55
4.2. Kristallstrukturen . . . . .	58
4.2.1. Tpphz . . . . .	58
4.2.2. [Ru(bipy) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] . . . . .	59
4.2.3. [(Ru(bipy) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Tpphz](BF <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	60
4.2.4. [Cu(2 <sup>t</sup> BuEt-sab) <sub>2</sub> ] . . . . .	62
4.2.5. [Cu <sub>4</sub> (3 <sup>t</sup> Bu-sap) <sub>6</sub> ] . . . . .	64

4.2.6. [Cu <sub>4</sub> (2 <sup>t</sup> Bu-salapy) <sub>6</sub> (SCN) <sub>2</sub> ] . . . . .	65
4.3. SQUID . . . . .	67
4.3.1. [Cu(2 <sup>t</sup> BuEt-sab) <sub>2</sub> ] . . . . .	67
4.3.2. [Cu <sub>4</sub> (3 <sup>t</sup> Bu-sap) <sub>6</sub> ] . . . . .	68
4.3.3. [Cu <sub>4</sub> (2 <sup>t</sup> Bu-salapy) <sub>6</sub> (SCN) <sub>2</sub> ] . . . . .	70
<b>5. Cu<sub>3</sub>Dinit<sub>1</sub>Dicnq</b>	<b>73</b>
5.1. Synthese . . . . .	73
5.2. Kristallstrukturen . . . . .	75
5.2.1. Dicnq . . . . .	75
5.2.2. [Ru(bipy) <sub>2</sub> phenox](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> und [Ru(bipy) <sub>2</sub> Dicnq]Cl <sub>2</sub> . . . . .	76
5.3. UV/Vis-Spektroskopie . . . . .	78
5.4. SQUID . . . . .	81
5.5. XAS und XMCD . . . . .	83
<b>6. Cu<sub>4</sub>Dicnq</b>	<b>89</b>
6.1. Synthese . . . . .	89
6.2. UV/Vis-Spektroskopie und Quantenausbeute . . . . .	90
6.3. SQUID . . . . .	93
6.4. XAS und XMCD . . . . .	96
6.5. Cyclovoltammetrie . . . . .	101
6.6. Oxidation durch Lichtanregung und Spektroelektrochemie . . . . .	102
<b>7. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>105</b>
<b>8. Apparativer Teil</b>	<b>109</b>
<b>9. Präparativer Teil</b>	<b>111</b>
9.1. Octa-(4- <i>tert</i> -butylphenyl)Metall(II)tetraazaporphyrin – M <sub>4</sub> Dinit . . . . .	111
9.2. Komplexe mit Tpphz und Capping-Liganden 2 <sup>t</sup> BuEt-sabH <sub>2</sub> , 3 <sup>t</sup> Bu-sapH und 2 <sup>t</sup> Bu-salapyH . . . . .	117
9.3. Capping-Liganden . . . . .	123
9.4. Komplexe . . . . .	125
9.5. Kupferphenanthralocyanin – Cu <sub>4</sub> Dicnq . . . . .	128
9.6. Cu <sub>4</sub> Dicnq-4Ru . . . . .	130
9.7. Cu <sub>3</sub> Dinit <sub>1</sub> Dicnq-1Ru . . . . .	134

<b>Literatur</b>	<b>139</b>
<b>A. Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>146</b>
<b>B. Infrarotspektren</b>	<b>148</b>
<b>C. NMR-Spektren</b>	<b>157</b>
<b>D. UV/Vis-Spektren</b>	<b>164</b>
<b>E. Röntgenstrukturanalysen</b>	<b>170</b>



# 1. Einleitung

*„On the arid lands there will spring up industrial colonies without smoke and without smoke-stacks; forests of glass tubes will extend over the plains and glass buildings will rise everywhere; inside of these will take place the photochemical processes that hitherto have been the guarded secret of the plants, but that will have been mastered by human industry which will know how to make them bear even more abundant fruit than nature, for nature is not in a hurry and mankind is. And if in a distant future the supply of coal becomes completely exhausted, civilization will not be checked by that, for life and civilization will continue as long as the sun shines! If our black and nervous civilization, based on coal, shall be followed by a quieter civilization based on the utilization of solar energy, that will not be harmful to progress and to human happiness.“*

– aus „The Photochemistry of the Future“ Ciamician (1912)<sup>[1]</sup> –

Vor hundert Jahren beschrieb Giacomo Luigi Ciamician die Energiegewinnung der Zukunft. Er postulierte eine Zeit der Sonnenenergie, in der Kohlekraftwerke oder die damals noch nicht denkbare Kernenergie nicht mehr notwendig wären. Dass diese Vorstellung von Ciamician nicht utopisch ist, wird klar, wenn die Sonne wissenschaftlich betrachtet wird. Von der Sonne erreichen uns 120000 Terrawatt an elektromagnetischer Strahlung<sup>[2]</sup>; an der Grenze der Erdatmosphäre entspricht das ca. 1,367 Kilowattstunden pro Quadratmeter<sup>[3]</sup>. Wenn 0,16 % der Erdoberfläche mit Solartechnik abgedeckt werden würde, die eine Effektivität von 10 % hat, könnten 20 Terrawatt Leistung gewonnen werden. Das entspricht dem doppelten Bedarf der zur Zeit auf der Erde verbrauchten Energie.<sup>[2]</sup> Seit 1971 hat sich der Energieverbrauch verdoppelt und wird weiter steigen<sup>[4]</sup>. Mit dem Rückgang der natürlichen Ressourcen von Gas und Öl liegt es nahe, immer intensiver nach Möglichkeiten zu forschen, wie Sonnenenergie in chemische Energie umgewandelt und gespeichert werden kann. Durch die effizientere Umwandlung und Speicherung würde sich das große Problem der Energieknappheit lösen lassen und gleichzeitig ein weiteres aktuelles Problem der Erde, die hohe Kohlenstoffdioxidproduktion der Kohlekraftwerke und Industrien zurück gedrängt und gelöst werden, so dass zumindest die energetische Zukunftsvision von Ciamician Wirklichkeit werden könnte.

Wie weit die Wissenschaft schon in der Nutzung der Sonnenenergie ist, spiegelt sich am besten in der Entstehung der Photovoltaik wider. 1905 begann Einstein mit der Theorie des Photoeffekts, wofür er 1921 den Nobelpreis erhielt<sup>[5]</sup>. Nach einiger Zeit der Forschung mit Solarzellen unter 5 % Energieeffizienz konnten 1954 die ersten Photovoltaikzellen mit einer Effizienz nahe 6 % von Chapin vorgestellt werden. Das heißt, es werden rund 6 % der eingestrahlten Energie in Strom umgewandelt.<sup>[6]</sup> Seit 2004 werden Photovoltaikanlagen vom deutschen Staat subventioniert mit dem Ziel, die Bevölkerung an der Energiewende teilhaben zu lassen<sup>[7]</sup>. Siemens startete 2012 mit der Produktion einer Photovoltaikanlage die 33,9 % der Energie umwandeln kann<sup>[8]</sup>. Mittlerweile bezuschussen 47 Länder die Einrichtung von Photovoltaikanlagen. In Brandenburg wurde 2011 der weltweit größte Solarpark eröffnet. Mit drei Teilanlagen produziert er über 160 Megawatt<sup>[9]</sup>. Ein Problem, das heute noch besteht, ist die Möglichkeit Strom zu speichern. In Deutschland werden zum Beispiel die Windräder, wenn sie zu viel Strom in das Stromnetz einspeisen, abgeschaltet, um das Netz nicht zu überlasten.<sup>[10]</sup> Viel sinnvoller wäre es jedoch, die Energie, die nicht verbraucht wird, zu speichern, um sie bei Engpässen wieder nutzen zu können. Die Speicherung von Sonnenenergie kann zum Beispiel in Form von chemischer Energie erfolgen. Trotz der großen Fortschritte in den letzten Jahren wird immer noch nach neuen effizienteren Methoden gesucht, die Sonnenenergie als chemische Energie zu speichern.

Das größte Vorbild der Wissenschaftler ist nach wie vor die Photosynthese, die hocheffizient Sonnenenergie in chemische Energie umwandelt. Sie entstand vor 3,5 Milliarden Jahren. Die ersten Lebewesen, die den Vorgänger der oxygenen Photosynthese betrieben, waren grüne Schwefelbakterien. Sie spalteten statt Wasser Schwefelwasserstoff, da für die Spaltung weniger Energie aufgewendet werden muss. Doch weil Schwefelwasserstoff auf der damaligen Erde weniger zur Verfügung stand als Wasser, entwickelten sich die Bakterien weiter und begannen Wasser unter Freisetzung von Sauerstoff zu spalten. Sie wandelten Sonnenenergie in chemische Energie um und speicherten sie als Kohlenhydrate, genau wie die heutigen Eukaryoten. Mit diesem uralten System der Umwandlung von Sonnenenergie in chemische Energie befassen sich die Wissenschaftler bis in die heutige Zeit und versuchen Modelle zu synthetisieren, die die Natur möglichst effizient nachempfinden.

## 2. Motivation

### 2.1. Die Photosynthese

Fast die gesamte freie Enthalpie, die biologische Systeme benutzen, wird durch Sonnenenergie gewonnen. Durch die Photosynthese wird Wasser mit Kohlenstoffdioxid zu Kohlenhydraten und Sauerstoff umgesetzt.



Die Photosynthese läuft bei grünen Pflanzen in den Chloroplasten ab. Chlorophylle (grüne Pigmentmoleküle) fangen die Lichtenergie ein, erzeugen Elektronen mit hoher Energie und leiten sie an das Reaktionszentrum weiter. Diese Elektronen haben ein großes Reduktionspotential und werden in einer Elektronentransportkette zur Erzeugung von NADPH und ATP, den

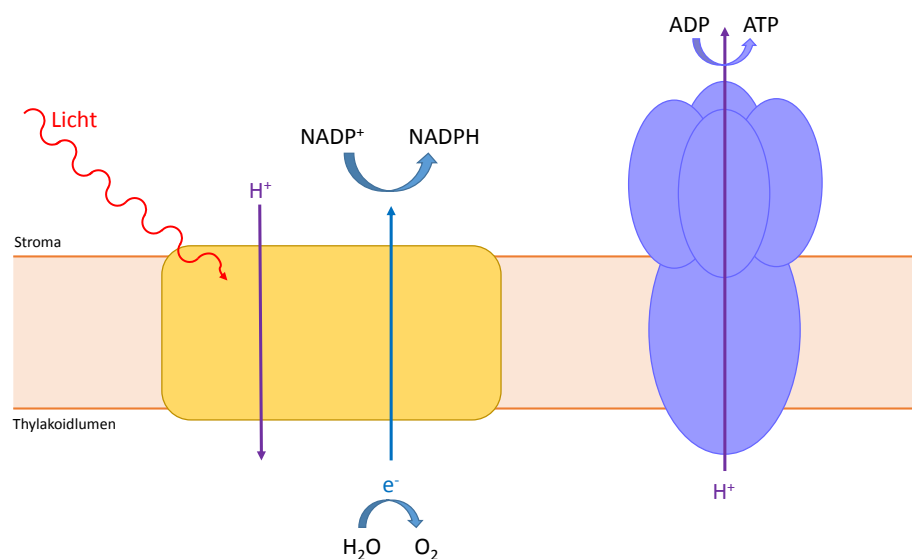


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung der Lichtreaktion der Photosynthese<sup>[11]</sup>



Abbildung 2.2.: Struktur von (links) Chlorophyll  $\alpha$  und (rechts) Hämoglobin

Energielieferanten der biologischen Systeme, benutzt. NADPH und ATP können dann Kohlenstoffdioxid reduzieren und in 3-Phosphoglycerat im sogenannten Calvin-Zyklus umwandeln. Eine schematische vereinfachte Darstellung ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

Eines der wichtigsten Moleküle für den Ablauf der Photosynthese ist der Lichtsammelkomplex, auch Photorezeptormolekül genannt. Das Chlorophyll  $\alpha$  besteht aus einem Tetrapyrrolring, der in der Mitte ein Magnesium(II)-ion koordiniert. Im Vergleich zum Hämoglobin, dem Sauerstoff-transport-Protein im Blut, besitzt das Chlorophyll  $\alpha$  einen reduzierten Pyrrolring. In Abbildung 2.2 sind beide Porphyrinderivate abgebildet. Da das Chlorophyll ein großes konjugiertes  $\pi$ -System enthält, ist der molare Extinktionskoeffizient in den Maxima der Absorptionsbanden größer als  $10^5 M^{-1} cm^{-1}$  und gehört so zu den größten, die in organischen Verbindungen gemessen wurde. Wenn die eingestrahlte Energie der Absorptionsenergie eines Moleküls im Grundzustand entspricht, wird ein Elektron in dem Molekül in einen höheren Energiezustand angeregt. Normalerweise kehrt das Elektron wieder in den Grundzustand zurück (Rekombination) durch Relaxationsprozesse wie Fluoreszenz oder Phosphoreszenz. Wenn aber ein Elektronenakzeptor in räumlicher Nähe ist, kann das Elektron von dem angeregten Molekül auf das Elektronenakzeptormolekül übertragen werden. Dadurch entsteht eine positive Ladung auf dem Ausgangs- bzw. Donormolekül und eine negative auf dem Akzeptor. Der Effekt wird als photoinduzierte Ladungstrennung bezeichnet. So wird in der Photosynthese die ausschlaggebende Elektronentransportkette initiiert.

Die Photosynthese läuft über zwei Photosysteme in der Membran der Chloroplasten. Das Photosystem II wird angeregt, entzieht dem Wasser zwei Elektronen und gibt die Elektronen

zu einem auf der Membran mobilen Plastochinon weiter. Das Plastochinon Q wird so mit der Aufnahme von zwei Protonen zum Plastohydrochinon  $QH_2$  reduziert. Die Gesamtreaktion des Photosystems II ist folgende:



Durch die mobile Positionierung des Chinons in der Membran werden das Photosystem II und der Cytochrom bf-Komplex miteinander verbunden. Das Plastohydrochinon gibt seine Protonen in das Thylakoidlumen ab und überträgt die Elektronen nacheinander auf das im Cytochrom bf fixierten Eisen-Schwefelprotein. Der Cytochrom bf-Komplex überträgt die Elektronen wiederum an ein Plastocyanin (Pc), ein im Thylakoidlumen lokalisiertem Kupferprotein. Die Reaktion, die vom Cytochrom bf-Komplex katalysiert wird, ist in Gleichung (2.3) dargestellt:



Das so reduzierte Plastocyanin wird durch das Photosystem I (PS I) wieder oxidiert. Im PS I wird ebenfalls ein spezielles Paar, wie beim PS II, angeregt, die Elektronen übertragen und so über weitere Chlorophylle im PS I zu einem Eisen-Schwefel-Protein (Ferredoxin Fd) transportiert, das sich auf der Stroma-Seite der Membran befindet. Dieses Ferredoxin wird jetzt durch die Elektronen des Plastocyanins vom Photosystem I reduziert. Diese Reaktion wird durch weitere Lichtabsorption bei 700 nm und dem so der Reaktion angepassten Redoxpotential angetrieben:



Die Ferredoxin-NADP<sup>+</sup>-Reduktase reduziert schließlich NADP<sup>+</sup> zu NADPH durch die Elektronen von zwei Ferredoxinen:



Die einzelnen Schritte der Elektronentransportkette bis zur Umwandlung in NADPH sind in Abbildung 2.3 dargestellt. Das absorbierte Licht wird dementsprechend verwendet um Elektronen, die aus der Oxidation des Wassers entstehen, zur NADPH-Erzeugung und gleichzeitig zu

einer Änderung der Protonenkonzentration im Stroma und Thylakoidlumen der Chloroplasten zu nutzen. Die Protonenkonzentration im Stroma wird kleiner, während die im Thylakoidlumen größer wird. Der so generierte Protonengradient treibt die in Abbildung 2.1 dargestellte ATP-Synthase an, die durch zurückfließende Protonen ATP bildet<sup>[11]</sup>.

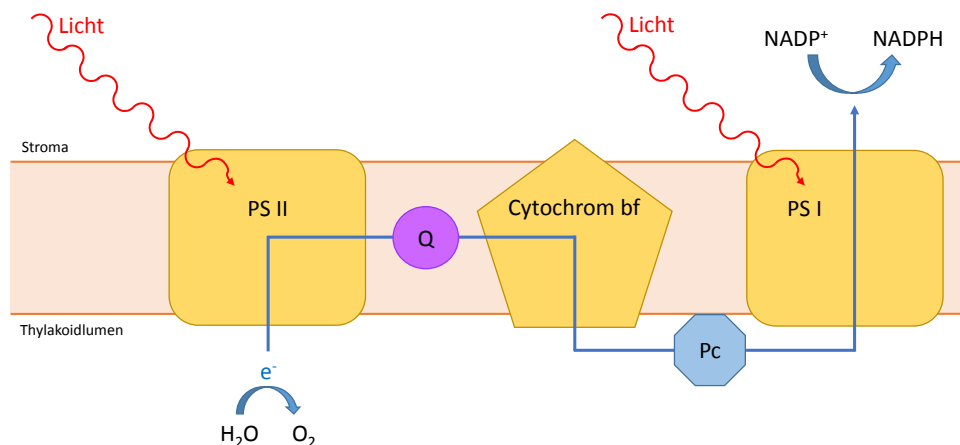


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung der Elektronentransportkette in den Photosystemen<sup>[11]</sup>

### 2.1.1. Das Photosystem II

Das Photosystem II besteht aus verschiedenen Untereinheiten, in denen das 'special pair' P680, ein Pheophytin Ph und ein Plastochinon  $Q_A$  fest gebunden sind. Des Weiteren ist in der Untereinheit, die in das Thylakoidlumen hineinragt, ein vierkerniger Mangankomplex fixiert. In dem PS II existiert außerdem eine Bindungsstelle für ein weiteres Plastochinon  $Q_B$ . Hier findet der Austausch eines bereits zum Plastohydrochinon  $Q_BH_2$  reduzierten mit einem noch nicht reduzierten Plastochinons statt. Das special pair P680 besteht aus zwei Chlorophyll  $\alpha$  Molekülen, während das Pheophytin ein metallfreies Chlorophyll darstellt.

Der Mechanismus des Elektronenübertrags von Wasser auf das Plastochinon  $Q_B$  ist schematisch in Abbildung 2.4 dargestellt. Das special pair P680 absorbiert Licht der Wellenlänge 680 nm und befindet sich anschließend im angeregten Zustand. Die Ladungstrennung durch die Übertragung des angeregten Elektrons vom P680 auf das Pheophytin geschieht auf Grund der räumlichen Nähe schneller als der Rückfall in den Grundzustand des special pairs (Abbildung 2.4 Schritt 2.). Das Elektron wird im 3. Schritt vom Pheophytin auf das fest gebundene Plastochinon  $Q_A$  übertragen, während die positive Ladung am P680 durch die Oxidation von

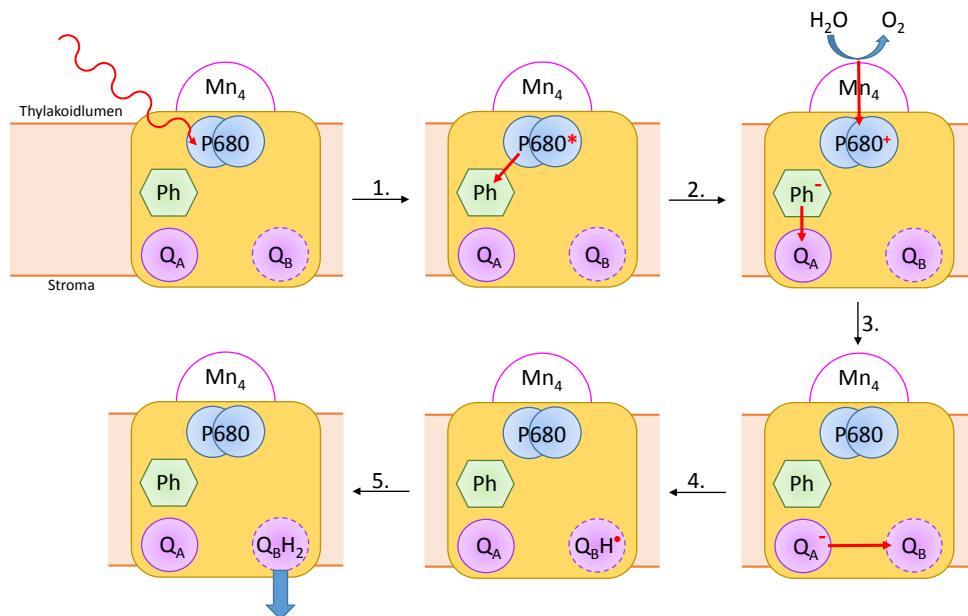


Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung der Elektronenübertragung im Photosystem II

Wasser am Mangan-4-Zentrum ausgeglichen wird. Schritt 4 ist die Reduktion des benachbarten austauschbaren Plastochinon  $Q_B$ , welches zusätzlich noch ein Proton aufnimmt und so zum Plastosemichinon wird. Wenn der ganze Mechanismus zweimal durchlaufen wird, kann in Schritt 5 mit erneuter Protonenaufnahme das Plastosemichinon  $Q_BH'$  zum Plastohydrochinon  $Q_BH_2$  reduziert werden, welches das Photosystem II verlässt, um die Elektronen zum Cytochrom  $bf$  zu transportieren.

Dass aus einem photoinduzierten elektronisch angeregten Zustand eine Reduktion und eine Oxidation erfolgen kann, ist in einem Orbitalschema in Abbildung 2.5 dargestellt. Hier ist auch der Prozess der Rekombination (gestrichelter Pfeil) zu sehen.<sup>[12]</sup> Die Anregung erzeugt einen Elektronenmangel, der durch einen externen benachbarten Elektronendonator ausgeglichen (Photooxidation) werden kann, während das angeregte Elektron auf einen benachbarten Elektronenakzeptor übertragen wird (Photoreduktion). Die Vermeidung der schnell stattfindenden Rekombination der Elektronen oder auch der Reaktion von Radikalanion und -kation wird durch die Immobilisierung der einzelnen Komponenten in einer unpolaren Umgebung der Membran realisiert. Durch diese Fixierung wird eine spezielle räumliche Anordnung provoziert, die die Rekombination zum Ladungsausgleich blockiert und die gerichtete Reaktion entgegen dieser natürlichen Tendenz stattfinden lässt.<sup>[12]</sup>

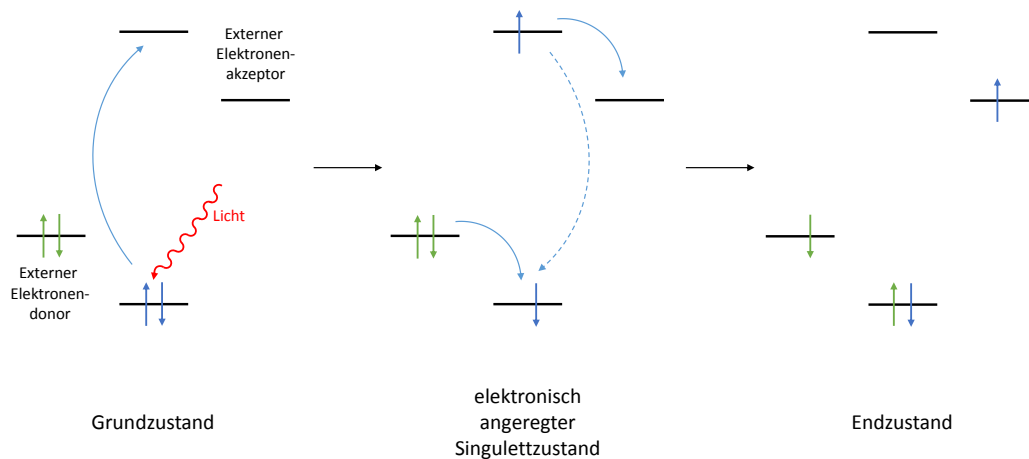


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung der Elektronenübertragung im Orbitalenergiendiagramm

## 2.2. Stand der Forschung

Seitdem in den 70er Jahren die Analyse der an der Photosynthese beteiligten Strukturen durch Vernon et al.<sup>[13]</sup> begonnen wurde, kommen bis heute immer neue Erkenntnisse hinzu. So forscht seit ca. zwanzig Jahren die Technische Universität in Berlin an der Kristallstrukturaufklärung der Photosysteme. Witt konnte mit seinen Mitarbeitern Krauß et al. das Photosystem I 1996 in einer Auflösung von 4 Å<sup>[14]</sup> und fünf Jahre später mit Dr. A. Zouni das Photosystem II mit einer Auflösung von 3,8 Å erfassen<sup>[15]</sup>. 2005 ist es Loll und Zouni gelungen, die Auflösung erst auf 3 Å<sup>[16]</sup> und 2009<sup>[17]</sup> auf 2,8 Å zu verbessern. Durch diese hochaufgelösten Strukturdaten sind sogar die Abstände der einzelnen Komponenten und Co-Faktoren im PS II bestimmbar und die Funktionen von Kanälen, Position und Wechselwirkungen können untersucht werden und zum besseren Verständnis der Photosynthese beitragen. Dadurch wurde unter anderem auch noch einmal die essentielle Bedeutung der Porphyrinderivate für die Photosynthese bestätigt.

Die ersten elektronischen Untersuchungen der Elektronentransportkette in der Photosynthese fanden in den 60er Jahren an Bakterien statt<sup>[18,19]</sup>. Hansson präparierte 1988 das Cytochrom b-559 aus Spinat, welches Chlorophyll  $\alpha$ , Pheophytin und Carotin enthielt. Die Arbeitsgruppe untersuchte die Absorptionsbanden im PS II und versuchte diese den entsprechenden Komponenten zuzuordnen. Nachdem dies gelungen war, konnten sie ein Gleichgewicht zwischen einem angeregten Chlorophyll  $\alpha$ , dem angeregten P-680 und einem  $P^+I^-$  Paar (primärer

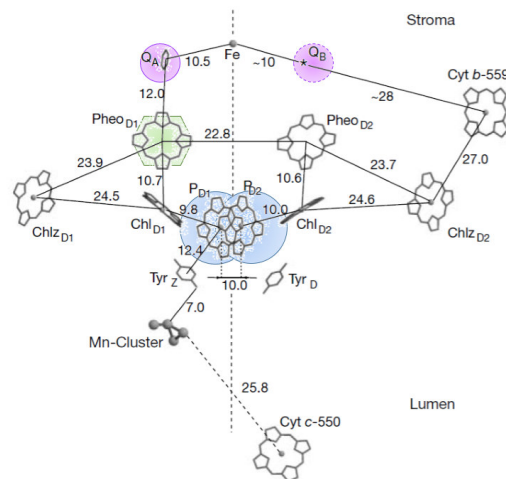


Abbildung 2.6.: Anordnung der einzelnen Komponenten im Photosystem II entlang der Membran<sup>[15]</sup> mit der Farbkodierung von Abbildung 2.4

Elektronendonator (P) und primärer Elektronenakzeptor (I)) nachweisen. Der primäre Elektronenakzeptor war hier Bakteriopheophytin und der Donor P-680. Die Lebensdauer des angeregten Zustandes und die Halbwertszeit der Rekombination dieses Paares war bekannt, so dass Rückschlüsse auf die Elektronenübertragung gezogen werden konnten. Sie verglichen die Bildung des  $P^+I^-$ -Paares mit der Bildung von  $P^+Q_A^-$ , also der Übertragung eines Elektrons vom special pair P-680 auf das Chinon. Das Ergebnis war, dass die Ladungstrennung mit kleinerer Antennengröße sinkt, aber auch nicht nur von der Antennengröße abhängt, da Versuche mit gleicher Antennengröße ebenfalls verschiedene Ergebnisse lieferten.<sup>[20]</sup> Nach diesen Untersuchungen wurden in der Forschung Modelle gebaut, um Solarenergie in chemische Energie umzuwandeln. 1992 schrieb Michael R. Wasielewski eine Zusammenfassung über den photoinduzierten Elektronentransfer in Supramolekularen Systemen für die künstliche Photosynthese<sup>[21]</sup>. Da dieser Themenkomplex so groß wie relevant ist, beschränkt sich das in dieser Arbeit geschriebene Kapitel auf die chemisch synthetisierten Modelle des Photosystems II auf Porphyrinbasis. Die Ansätze der Wissenschaftler waren sehr unterschiedlich. McLendon et al. und Osuka et al. synthetisierten zwei kovalent verknüpfte Porphyrine, die durch gezielte Variation der Verknüpfung bestimmte Geometrien zueinander aufweisen und versuchten diese als Modelle des Photosystems II heranzuziehen<sup>[22–24]</sup>. Johnson et al. und Wasielewski et al. verfolgten 1988 den Ansatz, die Porphyrine in einem genauen Abstand zueinander zu verlinken. Johnson benutzte dazu eine Vinyl-Brücke<sup>[25]</sup>, während Wasielewski die Porphyrinringe mit einer Bindung von einer Methingruppe des einen Porphyrins zu einem Pyrrolring des zweiten Porphyrins direkt kovalent verknüpfte<sup>[26]</sup>. Die Idee Chinone, die ebenfalls eine große Bedeutung in der Photosynthese

spielen, zusätzlich als Akzeptor kovalent an ein Porphyrin zu binden, führte Cowan 1987 ein<sup>[27]</sup>. In dieser Arbeit wurden zwei Porphyrine zu einem Sandwich verknüpft und eine Seite oberhalb eines Porphyrinringes zusätzlich mit Pyromellitimid überbrückt. Die entscheidende Erkenntnis war, dass räumliche Nähe alleine nicht ausreicht, einen Elektronentransfer zu provozieren. Es wurden in den 80ern viele Untersuchungen angestellt, um den Einfluss der Distanz zwischen Donor und Akzeptor zu untersuchen<sup>[28–31]</sup>. Ebenfalls wurden die Auswirkungen der HOMO- und LUMO-Energien von Donor und Akzeptor in verschiedenen Systemen ermittelt<sup>[32–34]</sup> und versucht, den Einfluss des Lösungsmittels auf den Elektronentransfer zu verstehen<sup>[27,35,36]</sup>. Seitdem hat das Interesse an Elektronentransferreaktionen in Verbindung mit Porphyrinen stetig zugenommen (Abbildung 2.7).

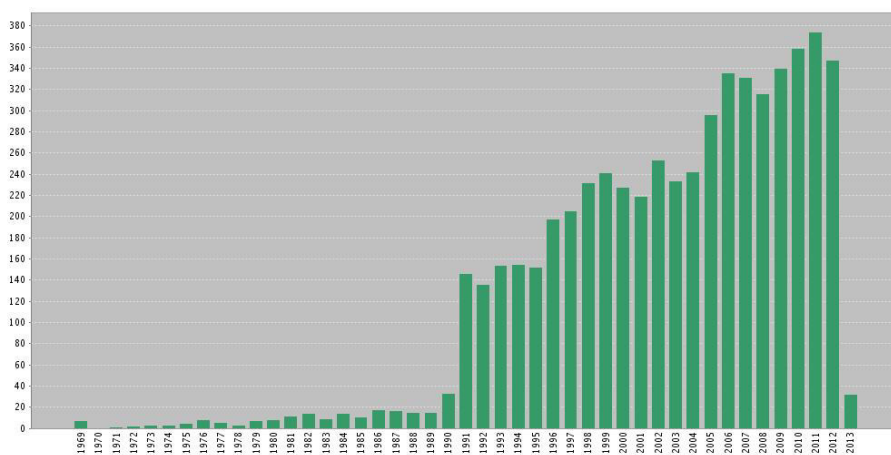


Abbildung 2.7.: Statistik der Veröffentlichungen mit den Schlagwörtern „electron transfer and porphyrin“<sup>[37]</sup>

Mit der Zeit wurden immer neue Elektronenakzeptoren bzw. -donoren gesucht. Ab 1994 rückten dabei die Fullerene in den Mittelpunkt der Forschung, da sie ein ähnliches erstes Reduktionspotential besitzen wie Chinone<sup>[38,39]</sup>. Im Gegensatz zu den Chinonen können Fullerene die Ladung jedoch besser verteilen, mehr Elektronen aufnehmen und stabilisieren, so dass die natürliche Rekombination nach der Ladungstrennung besser unterdrückt werden kann. Mittlerweile wird auch eine direkte koordinative Bindung des Zentralmetalls des Porphyrins an den Elektronenakzeptor für einen Elektronentransfer untersucht<sup>[40]</sup>. Nicht nur der Elektronenakzeptor, sondern auch ein externer Elektronendonator wird von Poddutoori koordinativ an das Aluminiummetall gebunden, wodurch das Porphyrin nur noch als Leiter fungiert.

Als Elektronendonator bietet sich unter den bisher genannten Donoren insbesondere Ruthenium an. Huynh, Dattelbaum und Meyer schrieben 2005 eine Zusammenfassung über Elektro-

nen und Energietransfer in molekularen Strukturen<sup>[41]</sup>. Dass Tris(2,2'-bipyridin)ruthenium(II) als Photosensor fungieren kann, ist seit 1971 bekannt<sup>[42]</sup>. 1975 erforschten Young et al. den Prozess des Quenchens von angeregten Zuständen<sup>[43]</sup>, wobei sie herausfanden, dass der angeregte Zustand des Tris(2,2'-bipyridin)ruthenium(II) durch eine Elektronentransferreaktion abgebrochen werden kann. Abbildung 2.8 links zeigt die Redoxpotentiale im Grund- und angeregten Zustand. Es wird deutlich, dass der angeregte Zustand ein stärkeres Reduktions- sowie Oxidationsmittel als der Grundzustand ist. In der gleichen Abbildung rechts ist ein Beispiel aufgeführt, wie durch Licht ein Elektronentransfer durch Tris(2,2'-bipyridin)ruthenium(II) „katalysiert“ wird. Das Tris(2,2'-bipyridin)ruthenium(II) überträgt erst das durch Licht angeregte Elektron auf MV<sup>2+</sup> und reduziert es so zu MV<sup>+</sup>, während Tris(2,2'-bipyridin)ruthenium(II) zu Tris(2,2'-bipyridin)ruthenium(III) oxidiert wird. Die oxidierte Spezies wiederum nimmt ein Elektron von 10-MePTZ auf, wodurch der Ausgangszustand des Tris(2,2'-bipyridin)ruthenium(II) wieder hergestellt ist.

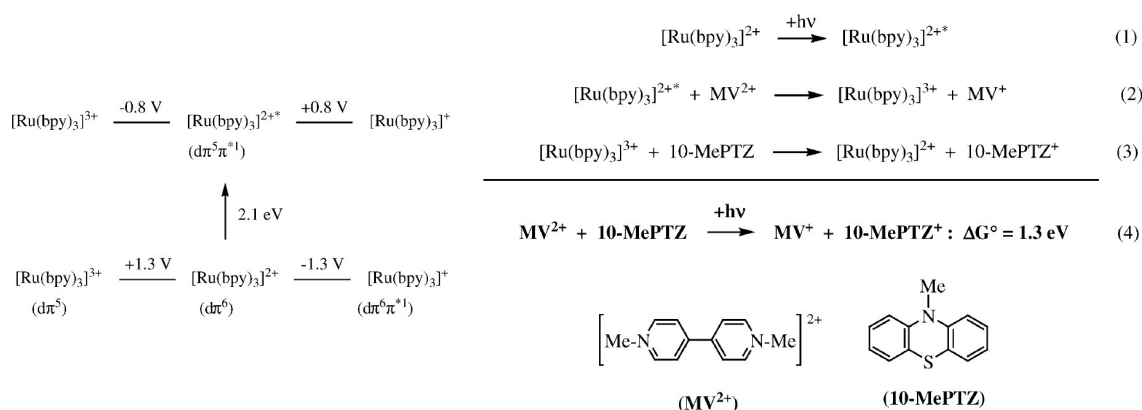


Abbildung 2.8.: (links) Redoxpotentiale im Grund- und angeregten Zustand und (rechts) Beispiel für einen durch Licht induzierten Elektronentransfer<sup>[41]</sup>

Auf der Basis der Anregung der  $\text{Ru}(II^*) \rightarrow \text{bipy}$  MLCT-Bande fand die Gruppe um Meyer sogar ein Bis(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)-Derivat, mit einer Carbonyl und einem Wasserstoffatom als zusätzlichen Liganden, das CO<sub>2</sub> zu Formiat reduzieren<sup>[44]</sup> konnte und ein Bis(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)-Dimer, in dem die Ruthenium(II)-ionen über eine Oxo-Gruppe verknüpft waren, das Wasser katalytisch zu Sauerstoff oxidierte<sup>[45–47]</sup>. Dass Ruthenium(II) unter Abgabe eines Elektrons in einer photoinduzierten Ladungstrennung resultiert, konnte kürzlich für eine Verbindung nachgewiesen werden, an der ein Derivat von Ruthenium(II)bisterpy über ein Polymer an die Oberfläche eines Zinkoxidstabs gebunden und durch Licht angeregt wurde<sup>[48]</sup>. Dann

wurde das Potential des Zinkoxidstabs gemessen und es konnte eine Erhöhung des Potentials während der Bestrahlung im Vergleich zur Dunkelmessung festgestellt werden.

### 2.3. Ziel dieser Arbeit

In dieser Arbeit wird die Idee des Photosystems II auf einem neuen koordinationschemischen Weg nachempfunden. Der Elektronendonator ist in räumlicher Nähe des Makrozyklus über ein konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem mit dem Akzeptor gebunden. Als Elektronendonator wird Bis-(2,2'-bipyridin)ruthenium(II) auf Grund der oben beschriebenen Eigenschaften verwendet und koordinativ in die Peripherie eines Phenanthrolyncyanins gebunden. Durch diesen Aufbau wird ein Abstand von ca. 11,5 Å erreicht. Dies entspricht im Schnitt den Abständen zwischen Donor und Akzeptormolekülen im PS II (9,8-12 Å, siehe Abbildung 2.6). Statt Porphyrine als Makrozyklus wird hier die Grundstruktur der Phthalocyanine verwendet. Diese haben durch die zusätzlichen Stickstoffe mehr Elektronendichte in dem Tetrapyrrolring und so einen zu höhe-

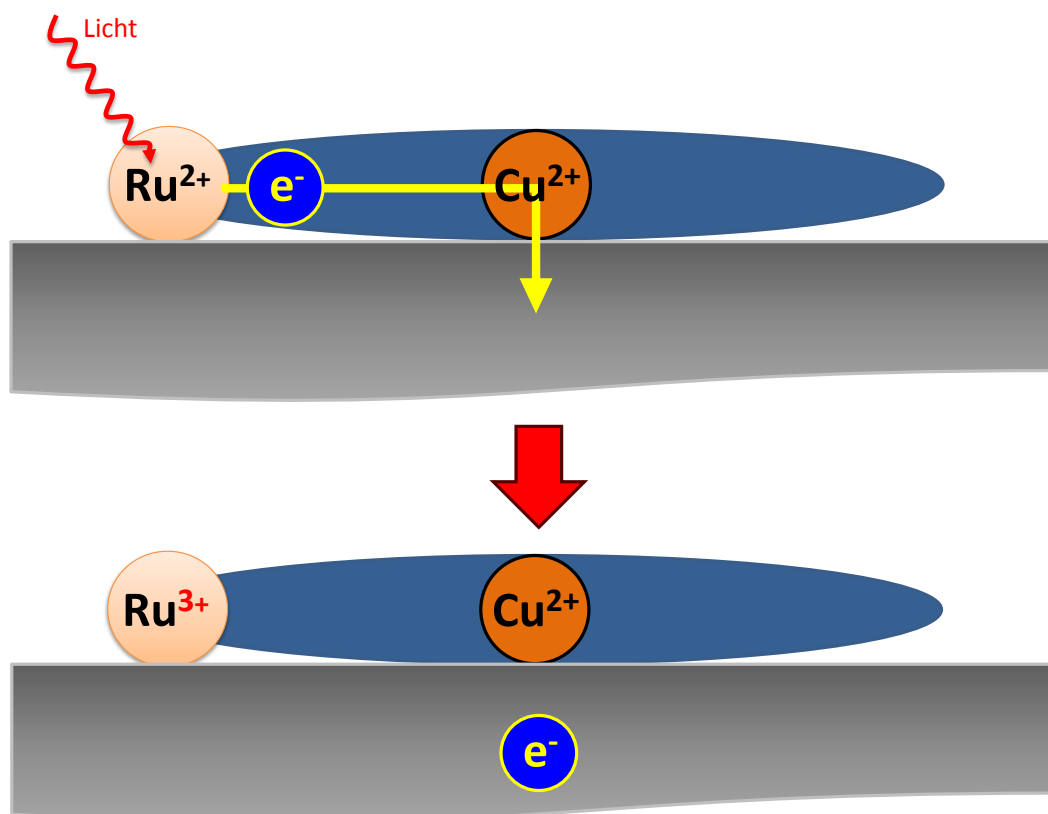


Abbildung 2.9.: Schematische Darstellung des Elektronentransfers durch Lichtanregung

ren Wellenlängen, rotverschobenen Absorptionsbereich. Dadurch reicht energieärmeres Licht aus, um das Phthalocyanin anzuregen. Trotzdem sind Phthalocyanine genauso wie Porphyrine sogenannte „non-innocent“ - nicht unschuldige- Liganden. Non-innocent heißt, dass durch die Koordination dieser Liganden an ein Metallion die Oxidationsstufe des Metalls nicht eindeutig bestimmt werden kann, da es dem Liganden selbst möglich ist, verschiedene Ionisierungsstufen anzunehmen<sup>[49]</sup>. Durch diese Eigenschaft ist es möglich, Porphyrine oder Phthalocyanine als Elektronenleiter zu verwenden.

Als Zentralmetall des Phthalocyanins soll hier hauptsächlich Kupfer(II) verwendet werden. Kupfer kann verschiedene Oxidationsstufen annehmen und dadurch das Elektron des Donors aufnehmen bzw. weitergeben. Außerdem besitzt Kupfer(II) durch die  $d^9$ -Konfiguration ein ungepaartes Elektron und dadurch nur ein sogenanntes Loch, das halbbesetzte  $x^2-y^2$ -Orbital, in die ein Elektron angeregt werden kann. Somit ist es einerseits möglich, die paramagnetischen Eigenschaften des Kupfer(II)-ions auf verschiedene Weisen, wie magnetische oder ESR (Elektron-Spin-Resonanz-Spektroskopie) Messungen, zu untersuchen und andererseits die Spektren in der Röntgenabsorptionsspektroskopie bzw. den Effekt des magnetischen zirkular Dichroismus mit Röntgenstrahlen (XMCD) zu vereinfachen und auszuwerten.

Um die Elektronen nutzbar zu machen, die das Ruthenium(II) an den non-innocent Liganden, den Makrozyklus, abgibt, wird das gesamte System auf eine Oberfläche aufgebracht. Das Zentralion des Phthalocyanins soll das Elektron des Rutheniums an die Oberfläche weiterleiten und damit in verschiedene Anwendungen, wie lichtempfindliche Schalter, einsetzbar werden.

Um das gesamte System von Anfang an zu verstehen, wird erst ein Kupfer(II)-Tetraazaporphyrin synthetisiert und auf Magnetit, einer mit Elektronen gesättigten Oberfläche, aufgetragen werden. Dadurch kann die Wechselwirkung, Ausrichtung und der Abstand des Moleküls auf der Oberfläche untersucht werden. Dann wird ein Ruthenium(II) in der Peripherie koordiniert, um die Ladungsverschiebung eines einzelnen Elektronendonors und die Wechselwirkung mit dem Zentralmetall zu ermitteln. Durch die Koordination von vier Ruthenium(II)-ionen wird geprüft, ob es zu Änderung bzw. Verstärkung dieser Effekte kommt und ein durch Licht induzierter Elektronentransfer stattfinden kann.

## 2.4. Struktur und Eigenschaften

Ein klassisches Porphyrin besteht aus vier Pyrrolringen, die über Methingruppen miteinander verknüpft sind. Die Struktur ist in Abbildung 2.10 (a) dargestellt. Die Doppelbindungen sind über den gesamten Porphyrinring delokalisiert, weswegen die Struktur meistens völlig planar ist. Es wird unterschieden, ob in der Mitte des Porphyrinrings zwei Protonen gebunden sind, das Zentrum somit leer und neutral ist, oder ob der Ring zweifach deprotoniert, dadurch negativ geladen ist und ein Metall in der Mitte koordiniert wird (siehe Abbildung 2.10 (b)). In Abbildung 2.10 (c) ist die Grundstruktur eines Tetraazaporphyrins gezeigt. Hier sind die Methingruppen, die die Pyrrolringe miteinander verknüpfen, durch Stickstoffe substituiert. Das einfachste Tetraazaporphyrin oder auch Porphyrazin liegt dann vor, wenn die Reste alle Wasserstoffatome ersetzen.

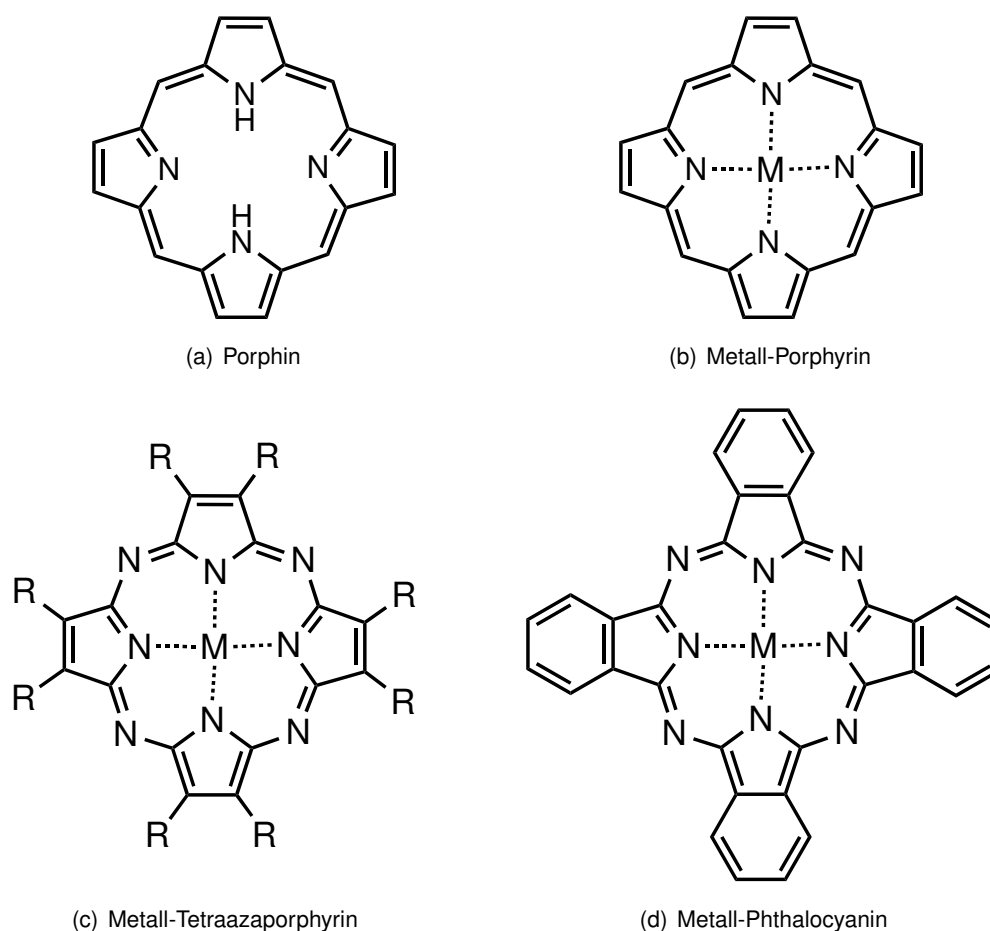


Abbildung 2.10.: Molekulare Struktur von Porphin (a), Metall-Porphyrin (b), Metall-Tetraazaporphyrin (c) und Metall-Phthalocyanin (d)

Das klassische Phthalocyanin ist in Abbildung 2.10 (d) zu sehen. Hier sind an die Pyrrolringe des Tetraazaporphyrins Benzolringe kondensiert.

Der Name der Makrozyklen wird durch die Ausgangsprodukte generiert, was bei dem klassischen Phthalocyanin der Phthalsäure entspricht und durch den Anhang cyan vom griechischen cyanos = blau. Entsprechend würde ein Makrozyklus aus Naphthalinsäure mit jeweils zwei kondensierten Benzolringen am Grundgerüst Naphthalocyanin heißen. Der Anhang „blau“ kommt durch den 1907 während eines Schmelzprozesses von o-Cyanbenzoesäure gefundenen blauen Farbstoffs zustande<sup>[50]</sup>. H. Diesbach und E. von der Weid publizierten 1927 erstmals die Herstellung von Kupfer(II)phthalocyaninen<sup>[51]</sup>. Die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten, vorwiegend als Farbstoff in verschiedenen Lacken, später auch als Elektrodenmaterial in Brennstoffzellen, wurden erstmals genauer von schottischen Wissenschaftlern 1928 untersucht. Sie fanden Kupferphthalocyanin als Verunreinigung bei der Synthese eines anderen Farbstoffes. C. E. Dent identifizierte 1934 dessen Struktur auf chemischem Wege, die J. M. Robertson drei Jahre später röntgenkristallographisch bestätigte<sup>[52,53]</sup>. ICI und Bayer fingen in den vierziger Jahren an, Phthalocyanine als Farbstoff industriell herzustellen und unter anderem mit dem Namen Heliogenblau B auf den Markt zu bringen. Das Pigment wird heute immer noch in den verschiedenen Lacken, Druckern und Künstlerfarben genutzt. Die Tiefe und Reinheit der einzelnen Verbindungen kommt durch die isolierte Absorptionsbande in der rötlichen Region des sichtbaren Lichts zustande, die meistens einen Extinktionskoeffizienten von  $10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  übersteigen<sup>[54]</sup>.

Neben der interessanten Eigenschaft der Farbigkeit können verschiedene Metallionen die Funktion der Makrozyklen beeinflussen. Im Lichtsammelkomplex der Photosynthese ist das Zentralmetall Magnesium(II) maßgeblich an dem strukturellen trichterförmigen Aufbau beteiligt, der nötig ist, um die absorbierten Photonen verlustfrei zum Reaktionszentrum zu leiten. Das redoxinierte Magnesium(II) passt vom Durchmesser perfekt in das Zentrum des Chlorophyll  $\alpha$ , liegt deshalb genau in der Ebene (in-plane) und ist somit für die Aufgabe in der Photosynthese optimal geeignet. Eisen(II), wie es im Hämoglobin vorliegt, ist zu groß für das Zentrum des Porphyrins und oberhalb der Ebene positioniert (out-of-plane). Dies ist wiederum für die Funktion des Hämoglobins als Sauerstofftransport-Protein essentiell.<sup>[11,12]</sup> Metallionen, die auf Grund ihres Radius perfekt in die zentrale Kavität des Rings passen, erhöhen die Symmetrie der Strukturen von  $D_{2h}$  auf  $D_{4h}$ . Befindet sich das koordinierende Metallion dagegen oberhalb der Ebene, fällt die Symmetrie auf  $C_{4v}$ . Der Durchmesser des Rings ist in Phthalocyaninen kleiner (396 pm) als in Porphyrinen (402 pm).<sup>[54]</sup> Aus diesem Grund können Metallionen, die

in Porphyrinen eine quadratische Koordination eingehen, in Phthalocyaninen eine pyramidale Umgebung favorisieren, da sie nicht exakt in die Ebene passen und noch zusätzlich einen axialen Liganden binden. Die sehr starken  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den konjugierten Systemen und die daraus folgende schlechte Löslichkeit der Makrozyklen können durch die axialen Liganden verhindert werden und so das Lösen ermöglichen. Wenn ein zweifach positiv geladenes Metall, welches eine quadratisch-planare Koordination bevorzugt, wie Nickel(II), in ein Tetraazaporphyrin, wie es hier in dieser Arbeit hergestellt wird, bindet, kann es in der Regel nicht mehr durch andere Metalle ersetzt werden, ganz im Gegensatz zu Zink(II) oder Kupfer(II). Diese Ionen haben im Vergleich zu Nickel eine kleinere Komplexbildungskonstante für die entsprechenden Zink(II)- oder Kupfer(II)-tetraazaporphyrine, einen anderen Durchmesser und können auch eine oktaedrisch bzw. quadratisch-pyramidale Koordination eingehen. Wenn diese Metall(II)-tetraazaporphyrine mit Nickel(II) in Verbindung gebracht werden, wird das Zentralmetall direkt ausgetauscht.

### 2.4.1. Elektronische Eigenschaften

Die strukturelle Ähnlichkeit im Grundgerüst zwischen Porphyrinen und Phthalocyaninen spiegelt sich weniger in den elektronischen Eigenschaften wider. Gouterman nutzt zur Beschreibung der Grenz-molekülorbitale ein vier-Orbital-Modell, die beiden höchsten besetzten Orbitale (HOMOs)  $a_{2u}$  und  $a_{1u}$  und die zweifach entarteten tiefsten unbesetzten  $e_g$ -Orbitale (LUMO).<sup>[54]</sup> Die Sub-

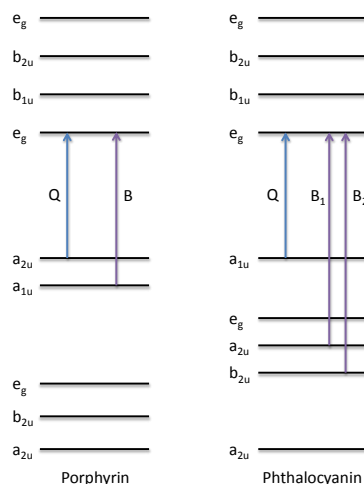


Abbildung 2.11.: Schematischer Vergleich der möglichen Anregungen in Porphyrin (links) und Phthalocyanin (rechts)<sup>[54]</sup>

stitution durch Azagruppen und/oder Benzolringe spaltet die Entartung des höchsten besetzten Orbitale (HOMOs) im Phthalocyanin auf, trotzdem ist die Symmetrie der beiden LUMOs und HOMOs in Porphyrin, Tetrabenzoporphyrin, Tetraazaporphyrin und Phthalocyanin gleich. In Tetrabenzoporphyrin, Tetraazaporphyrin und Phthalocyanin ist das  $a_{1u}$  Orbital im Gegensatz zum Porphyrin weniger stabil als das  $a_{2u}$  Orbital. Dadurch liegt es energetisch höher und die Differenz zwischen beiden Orbitalen wird signifikant.<sup>[55]</sup> Die Spektren der zweifach negativ geladenen Makrozyklen zeigen gleiche Charakteristiken. Die Absorptionsbande, die zwischen 714 nm und 500 nm zu sehen ist, wird einem  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergang zugeordnet. Die zweite stärkere Absorptionsbande folgt zwischen 400–322 nm. Die erste Bande wird als Q- und die zweite als B- bzw. Soret-Bande bezeichnet. Während bei den Porphyrinen die Soret-Bande auf Grund der Entartung nur eine Absorption zeigt, ist sie bei den Phthalocyaninen aufgespalten und es sind zwei Absorptionsbanden zu sehen, eine von dem  $a_{2u}$  Orbital in das  $e_g$  Orbital und eine von dem energetisch darunter liegenden  $b_{2u}$  Orbital. Die einzelnen Übergänge sind in Abbildung 2.11 dargestellt. Der Unterschied in den Wellenlängen der Absorption kommt hauptsächlich von den zusätzlichen Stickstoffatomen, die weitere  $n \rightarrow \pi^*$  Übergänge möglich machen und den Benzolsubstituenten, die das  $\pi$ -Elektronensystem vergrößern und dadurch die  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge energetisch beeinflussen können.<sup>[55]</sup>

Werden diese zweifach negativ geladenen Makrozyklen nun mit Metallen gefüllt, kommt es auf die elektronische Konfiguration der Metalle an, wie sich das Absorptionsspektrum verändert. Wird Magnesium(II) oder ein Zink(II)-ion koordiniert, ändert sich das Spektrum nicht maßgeblich, da Magnesium(II) keine ungepaarten Valenzelektronen hat und Zink(II) mit einer vollen 3d-Schale ebenfalls keine kovalenten Beiträge liefert. Anders wird es, wenn Metalle mit teilweise besetzter Valenzschale koordinieren. Diese können zusätzlich  $d \rightarrow d$ -Übergänge zeigen und natürlich auch die Elektronendichte im Makrozyklus durch Charge-Transfer verändern.<sup>[55]</sup> Durch Charge-Transfer-Absorptionsbanden, die häufig in derselben Region vorkommen wie die  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge, können Blau- oder Rot-Verschiebungen falsch gedeutet werden. Es überlappen oft mehrere Übergänge und eine genaue Unterscheidung ist alleine durch UV/Vis-Spektroskopie nicht mehr durchführbar.<sup>[54]</sup> In diesem Moment wird die Messung des magnetischen zirkular Dichroismus (MCD) wichtig. Hier können die einzelnen Banden und Übergänge an Hand der Ableitung der Absorptionsspektren wieder identifiziert werden.



## 3. Cu4Dinit

Der erste Teil dieser Arbeit bestand darin, ein lösliches und sublimierbares Kupfer(II)-tetraazaporphyrin zu synthetisieren und zu charakterisieren. Auf Grund der schlechten Löslichkeit durch die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen, die bei planaren großen konjugierten Systemen auftreten, wurde bei der Auswahl dieses Moleküls davon abgesehen, bereits eine Möglichkeit der Koordination eines weiteren Metalls in die Peripherie einzubringen. Hier ging es einzig und allein um das Grundverständnis der Wechselwirkung zwischen dem Kupfer(II)-ion, dem non-innocent-Liganden und der Oberfläche. Deshalb wurde ein Tetraazaporphyrin synthetisiert, bei dem an den vier Pyrrolringen jeweils zwei 4-*tert*-Butylphenyl-Reste substituiert sind. Durch diese Gruppen, die aus der Ringebene herausragen, wurde das Tetraazaporphyrin in Dichlormethan löslich. Um die Eigenschaften des synthetisierten Kupfer(II)-tetraazaporphyrins mit acht 4-*tert*-Butylphenyl-Resten, im Folgenden immer als Cu4Dinit abgekürzt, einschätzen zu können, wurde das gleiche Molekül mit einem Zink(II)-ion als Zentralmetall hergestellt, Zn4Dinit. Ein Zink(II)-ion wurde auf Grund der vollbesetzten d-Schale gewählt, da dadurch keine paramagnetischen Eigenschaften auftreten oder d $\rightarrow$ d-Elektronenübergänge stattfinden können.

### 3.1. Synthese

Die Synthese von Kupfer(II)-tetraazaporphyrin und Zink(II)-tetraazaporphyrin erfolgte nach dem in Abbildung 3.1 dargestellten Schema. Aus 4-*tert*-Butylbenzylchlorid wurde mit Natriumcyanid und Natriumiodid in Aceton (4-*tert*-Butylphenyl)-acetonitril hergestellt<sup>[56]</sup>. Durch Umsetzung mit Natriummethanolat und Iod in Methanol und Ether folgte die Dimerisierung zu Bis(4-*tert*-Butylphenyl)-fumarodinitril (Dinit)<sup>[57]</sup>. Dieses konnte durch langsames Einengen des Lösungsmittels kristallisiert und röntgenkristallographisch untersucht werden (die Diskussion zur Kristallstruktur erfolgt im nächsten Abschnitt). Die Synthese zum Cu4Dinit bzw. Zn4Dinit findet in einer Mikrowellenreaktion statt. Hierfür wurde Kupfer(II)-acetat oder Zink(II)acetat mit Dinit zusammen in ein Mikrowellenreaktionsgefäß gegeben und mit Dimethylaminoethanol versetzt. Nach zwei Stunden bei 180°C war die Reaktion beendet. Während der Reaktion stieg der Druck im Reaktionsgefäß auf 5-8 bar. Nach dem Abkühlen ist ein dunkelgrüner Feststoff entstanden, der in Dichlormethan löslich ist und durch Sublimation aufgereinigt werden konnte.

Hier sublimiert erst Dinit bei 200 mbar und 200°C und dann Cu4Dinit bei 360°C. Wird die Reaktion in einem Teflongefäß in einem Stahldruckbehälter in Gegenwart von Pyrazino[2,3-f]-[1,10]phenanthroline-2,3-dicarbonitrile (Dicnq) durchgeführt und bei 2°C pro Stunde langsam abgekühlt, wachsen Cu4Dinit Kristalle, die ebenfalls kristallographisch untersucht werden konnten.

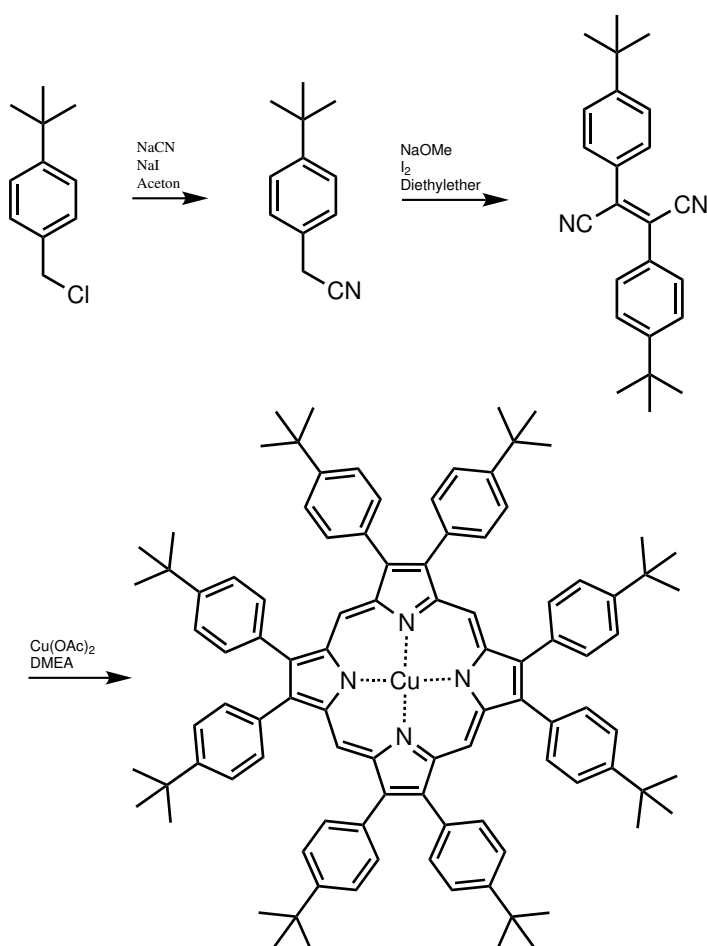


Abbildung 3.1.: Synthese von Kupfer(II)-tetraazaporphyrin

## 3.2. Kristallstrukturen

In Abbildung 3.2 ist die Kristallstruktur mit anisotropen Auslenkungsparametern von einem Dinit Molekül abgebildet. Es kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit einem Molekül Essigsäure. Die Wasserstoffatome sind auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die beiden Benzolringe liegen in einer Ebene, während Kohlenstoffatome der Doppelbindung

fehlgeordnet und die Nitrilgruppen um einen Torsionswinkel C7-C8-C11-C12 von  $113,9^\circ$  verdreht sind. Das Inversionszentrum liegt in der Mitte der Doppelbindung C11-C11i bzw. C11B-C11Bi, während die  $C_2$ -Achse durch beide Nitrilgruppen verläuft. Die Doppelbindung ist zwischen C11 und C11i  $1,366(4) \text{ \AA}$  lang, zwischen C11B und C11Bi  $1,296(7) \text{ \AA}$  und entspricht so den Literaturwerten von H. C. Yeh et al., die diese Struktur mit anderen Substituenten kristallisiert und untersucht haben<sup>[57]</sup>. Eine Übersicht der wichtigen Bindungslängen und Winkel ist in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

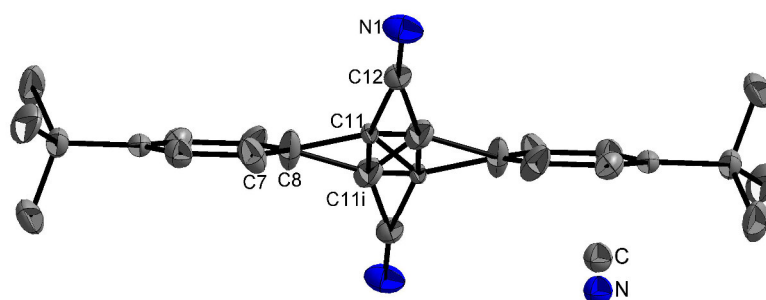


Abbildung 3.2.: Kristallstruktur mit anisotropen Auslenkungsparametern von Bis(4-*tert*-Butylphenyl)-fumarodinitril. Die Wasserstoffatome wurden für eine bessere Übersicht weggelassen

Tabelle 3.1.: Wichtige Bindungslängen und -winkel für unterschiedlich substituierte Benzylfumarodinitrile

	Länge / $\text{\AA}$		Winkel / $^\circ$
	C11 - C11i	C11B - C11Bi	C7 - C8 - C11 - C12
4- <i>tert</i> -Butyl-	1,366 (4)	1,296 (7)	113,94
4-Bromo- <sup>[57]</sup>	1,341(5)		
4-Trifluoro- <sup>[57]</sup>	1,344(7)		137,41
4-Methoxy- <sup>[57]</sup>	1,360(3)		133,84
unsubstituiert <sup>[58]</sup>	1,46		128,32

Abbildung 3.3 zeigt die anisotropen Auslenkungsparameter des Kupfer(II)-tetraazaporphyrin aus der Solvothermalsynthese. Auf die Wasserstoffatome wurde wieder für eine bessere Übersicht verzichtet. Cu4Dinit kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pcab$ , ohne zusätzliche Lösungsmittelmoleküle. In der Elementarzelle befinden sich sechs Moleküle, die versetzt übereinander liegen. Jeder Stapel ist zum Nachbarstapel um ca.  $115^\circ$  gekippt (siehe Abschnitt 3.2). Dies entspricht der klassischen Packungsstruktur von Phthalocyaninen<sup>[54,59]</sup>. Wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Zn4Dinit (Abbildung 3.5) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . In der Elementarzelle sind insgesamt vier Moleküle

enthalten, wobei zwei mit zwölf Lösungsmittelmolekülen die kleinste asymmetrische Einheit bilden. Zhao et al. gelang es 2005 ein Kupfer(II)-tetraazaporphyrin zu kristallisieren, an dem ebenfalls sechs *tert*-Butylphenyl-Gruppen substituiert sind, aber zusätzlich noch eine salenähnliche Bindungstasche mit einem weiteren Kupferion enthält (1[Cu; Cu; TMP]).

Wie aus der Tabelle hervorgeht, sind die Längen zwischen dem Kupfer(II)-ion und den Stickstoffatomen des Tetraazaporphyrins aus der Literatur mit 1,93 Å nur unwesentlich länger als in dem Cu4Dinit, in dem der Abstand 1,88 Å beträgt. Das Kupfer(II)-ion liegt, so wie es in der Literatur ebenfalls beschrieben ist, in der Ebene des Rings; die Winkel N1-Cu1-N5 und

Tabelle 3.2.: Wichtige Bindungslängen und -winkel für Cu4Dinit, 1[Cu; Cu; TMP]<sup>[60]</sup> und Zn4Dinit

Bindung	Länge /Å		Bindung	Länge /Å Zn4Dinit
	Cu4Dinit	1[Cu; Cu; TMP]		
Cu1 - N1	1,895(5)	1,926(5)	Zn1 - N1	2,045(6) / 2,058(9)
Cu1 - N3	1,857(4)	1,933(5)	Zn1 - N3	2,019(7) / 2,019(7)
Cu1 - N5	1,905(4)	1,930(5)	Zn1 - N5	2,037(7) / 2,035(7)
Cu1 - N7	1,864(5)	1,937(7)	Zn1 - N7	2,044(7) / 2,045(6)

Winkel	Winkel /°		Winkel	Winkel /° Zn4Dinit
	Cu4Dinit	1[Cu; Cu; TMP]		
N1 - Cu1 - N3	90,8(9)	89,5(8)	N1 - Zn1 - N3	86,7(3) / 86,3(3)
N1 - Cu1 - N7	89,7(9)	89,9(9)	N1 - Zn1 - N7	85,9(3) / 86,1(3)
N5 - Cu1 - N3	88,9(8)	90,1(9)	N5 - Zn1 - N3	86,3(3) / 86,6(3)
N5 - Cu1 - N7	90,7(8)	90,2(2)	N5 - Zn1 - N7	87,0(3) / 86,8(3)
N1 - Cu1 - N5	177,4(9)	179,1(2)	N1 - Zn1 - N5	151,8(3) / 151,1(3)
N3 - Cu1 - N7	179,5(2)	175,5(2)	N3 - Zn1 - N7	150,8(3) / 151,3(3)

Tabelle 3.3.: Wichtige Torsionswinkel für Cu4Dinit und Zn4Dinit zwischen der Ringebene und der *tert*-Butylphenyl-Substituenten

Torsionswinkel Ringebene (R) zu Aromat (A)	Winkel / °	
	Cu4Dinit	Zn4Dinit
R - A1	-54,5 (9)	45,5 (14)
R - A2	-39,3 (10)	-37,8 (15)
R - A3	-37,3 (8)	-53,7 (14)
R - A4	-26,4 (10)	40,8 (15)
R - A5	-48,7 (9)	46,0 (14)
R - A6	-45,5 (10)	36,2 (16)
R - A7	-34,1 (9)	-51,0 (14)
R - A8	-30,2 (10)	45,6 (15)

N3-Cu1-N7, die den Diagonalen des Tetrapyrrolrings entsprechen, betragen knapp  $180^\circ$ , ganz im Gegensatz zum Zink(II)-ion, das aus der Ebene herausragt und entsprechend diagonale Winkel der Kavität über das Zink(II)-ion N1-Zn1-N5 und N3-Zn1-N7 von  $151^\circ$  aufweist. Dies liegt zum einen daran, dass das Zink(II)-ion einen größeren Durchmesser hat und nicht perfekt in die Kavität des Tetrapyrrolrings passt, und zum anderen auch daran, dass das Zinkion quadratisch pyramidal koordiniert ist und somit einen axialen Liganden aufweist, der das Zink(II)-ion aus der Ebene herauszieht. Die Phenylringe (A) sind aus der Ebene der Pyrrolringe (R) herausgedreht, wie in Tabelle 3.3 zu sehen ist. Im Fall des Zn4Dinit sind jeweils die beiden Phenylringe, die an einem Pyrrolring gebunden sind, in die gleiche Richtung verdreht (R-A2, R-A3 mit  $-37,8^\circ$  und  $-53,7^\circ$ ), während die nächsten in die andere Richtung gekippt sind (R-A4, R-A5 mit  $40,8^\circ$  und  $46,0^\circ$ ). Die Phenylringe des Cu4Dinit sind dagegen alle in die gleiche Richtung geneigt, was aus den konstant negativen Vorzeichen in Tabelle 3.3 hervorgeht.

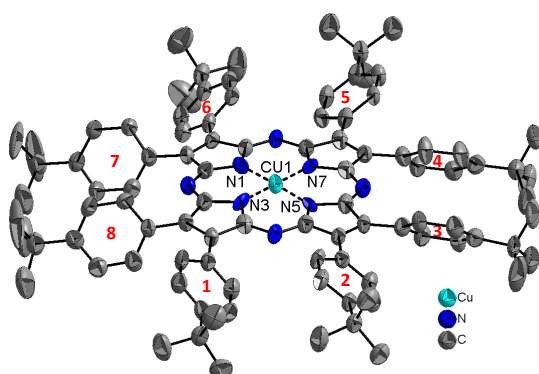


Abbildung 3.3.: Darstellung eines Moleküls Cu4Dinit mit anisotropen Auslenkungsparametern - auf die Wasserstoffatome wurde für die bessere Übersicht verzichtet

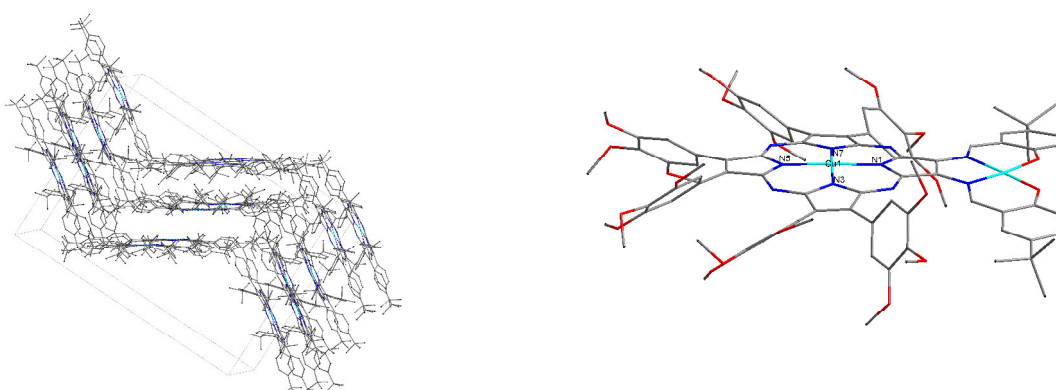


Abbildung 3.4.: links - Packung von Cu4Dinit in der Elementarzelle; rechts - Kristallstruktur eines Moleküls von  $1[\text{Cu}; \text{Cu}; \text{TMP}]^{60}$  in der Wire-Darstellung

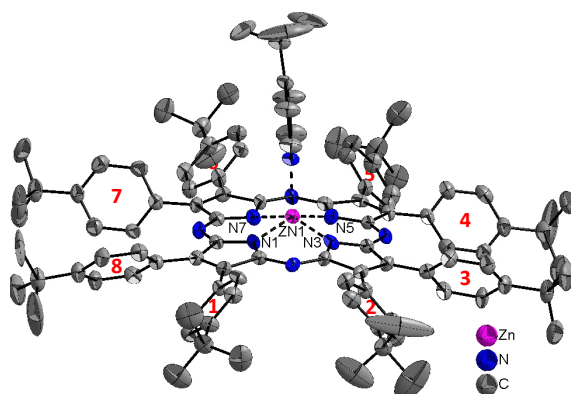


Abbildung 3.5.: Darstellung eines Moleküls Zn4Dinit mit anisotropen Auslenkungsparametern - auf die Wasserstoffatome wurde für die bessere Übersicht verzichtet und die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %

### 3.3. UV/Vis-Spektroskopie

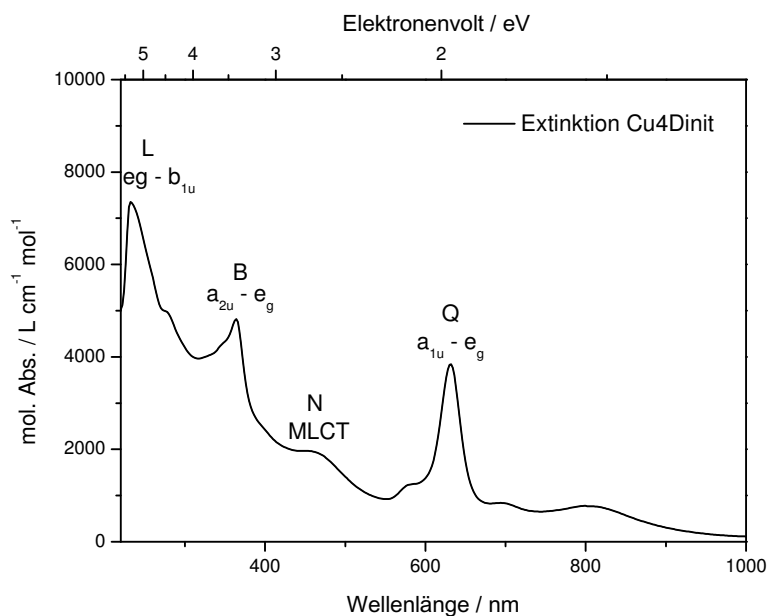


Abbildung 3.6.: UV/Vis-Spektrum von Cu4Dinit

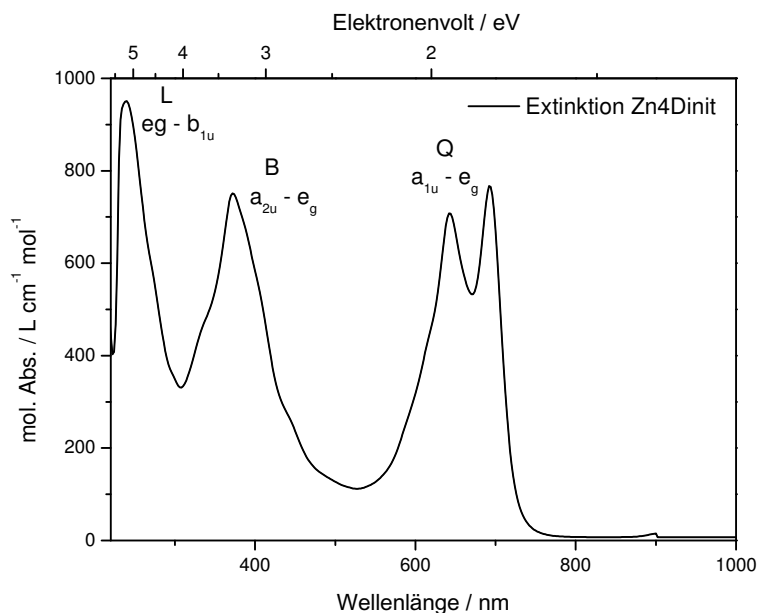


Abbildung 3.7.: UV/Vis-Spektrum von Zn4Dinit

Abbildung 3.6 zeigt das Absorptionsspektrum von Cu4Dinit in Dichlormethan. Es wurde eine Lösung mit einer Konzentration von 0,133 mmol/l hergestellt, mit einem JASCO UV/VIS/NIR

V-570 in einem Bereich von 250 nm bis 1500 nm gemessen und die Absorption mit dem Lambert-Beerschen Gesetz aus Gleichung (3.1) in den Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  umgerechnet.

$$A(\lambda) = dc\varepsilon(\lambda) \quad . \quad (3.1)$$

Tabelle 3.4.: Übergänge des Absorptionsspektrums von Cu4Dinit im Vergleich zu Daten aus der Literatur

	Übergang	Cu4Dinit		* TTDPzCu <sup>[61]</sup>	CuTAP-Ar <sup>[62,63]</sup>	CuPaz <sup>[64]</sup>	1[Cu;Cu;TMP] <sup>[60]</sup>
		$\lambda$ / nm	E / eV	$\lambda$ / nm	$\lambda$ / nm	$\lambda$ / nm	$\lambda$ / nm
Q	$a_{1u} \rightarrow e_g$	806	1,54	605	669 / 674	840	645
		698	1,78			620	
		632	1,96			584	
		578	2,15			- / ~500	
N	MLCT	458	2,71				532
B	$a_{2u} \rightarrow e_g$	364	3,41	392 / 351	345 / 346	~ 340	349
L	$e_g \rightarrow b_{1u}$	232	5,34		288 / -		

\* TD-DFT Rechnungen

Die Q-Bande von Cu4Dinit hat ihr Maximum bei 632 nm, während die Soret-Bande bei 364 nm liegt. Die Literaturwerte für den Übergang der Q-Bande  $a_{1u} \rightarrow e_g$  reichen von berechneten 605 nm für ein Tetraazaporphyrin, bei dem Thiadiazole an den Pyrrolringen kondensiert sind, TTDPzCu<sup>[61]</sup>, über 584 nm in einem Kupfer(II)-tetraazaporphyrin mit vier *tert*-Butyl-Gruppen, die als Substituenten an den vier Pyrrolringen gebunden sind, CuPaz<sup>[64]</sup>, zu 669 nm und 674 nm eines Kupfertetraazaporphyrins mit über Thiole verknüpften verschiedenen aromatischen Systemen, CuTAP-Ar<sup>[62,63]</sup>. Das unsymmetrische System 1[Cu;Cu;TMP] von Zhao et al.<sup>[60]</sup>, welches außer der zusätzlichen Bindungstasche für ein weiteres Kupfer(II)-ion wie Cu4Dinit nur noch 4-*tert*-Butylphenyl-Substituenten hat, liegt auf Grund dieser engen strukturellen Verwandtschaft mit 645 nm am nächsten an der Absorptionsbande von Cu4Dinit. Die Werte sind alle in Tabelle 3.4 zusammengefasst. Aus diesen Vergleichen geht hervor, dass die in der Peripherie liegenden Substituenten einen großen Einfluss auf die Anregung des  $a_{1u}$ -Zustandes haben; schieben die Liganden Elektronendichte auf den Makrozyklus, desto größer ist die Rotverschiebung oder auch der bathochrome Effekt. Auch die B bzw. Soret-Bande wird von den

äußeren Substituenten beeinflusst. Sind noch zusätzlich Thiadiazole an den Pyrrolringen kondensiert, findet der Übergang bei wesentlich geringerer Energie (392 nm) statt<sup>[61]</sup>. Die Soret-Banden der anderen Verbindungen in der Literatur sind zu höherer Energie verschoben als Cu4Dinit. Die zusätzliche Verbreiterung der Soret-Bande kommt durch die 4-*tert*-Butylphenyl-Substituenten zustande, die ein Absorptionsmaximum von 350 nm haben. Die Absorption bei 232 nm entspricht dem L-Übergang von dem höchsten  $e_g$ -Orbital in das LUMO+1-Orbital. Auf Grund der hohen Energie, die hier benötigt wird, ist dies der letzte messbare Übergang im UV/Vis-Bereich. Dieser wurde von Gonca<sup>[62]</sup> bei 288 nm gemessen, während für die anderen hier verwendeten Beispiele keine Angaben gemacht wurden oder die Banden nicht detektierbar waren.

Die zusätzliche Bande bei 458 nm wird in der Literatur meist nicht angegeben, könnte aber der Absorption durch der Anregung der Metallelektronen in die Orbitale des Liganden entsprechen (metal to ligand charge transfer, MLCT), obwohl es dafür recht schwach von der Intensität ist. Das Signal, das bei 578 nm zu sehen ist, ist vermutlich ein Resultat einer gesenkten Symmetrie von  $D_{4h}$  zu  $D_{2h}$  durch axiale Liganden, die in Lösung koordinieren können, oder von Lösungsmittelleffekten. Wird die Symmetrie zu  $D_{2h}$  reduziert, wird die Q-Bande gespalten und es erscheint ein zusätzlicher Übergang. Weitere Aggregationseffekte von Cu4Dinit lassen die Signale bei 698 nm und 806 nm entstehen, was auch von Valkova et al.<sup>[64]</sup> bestätigt wird, der dünne Filme von Kupfer(II)-tetraazaporphyrinen untersuchte. Hier werden ebenfalls nach einiger Zeit die Banden bei 620 nm und 840 nm sichtbar.

Tabelle 3.5.: Übergänge des Absorptionsspektrums von Zn4Dinit mit Literaturvergleichen

	Übergang	Zn4Dinit		* ZnTAP <sup>[65]</sup>	* ZnTAP <sup>[66]</sup>	0Zn <sup>[67]</sup>
		$\lambda$ / nm	E / eV	$\lambda$ / nm (E / eV)	$\lambda$ / nm (E / eV)	$\lambda$ / nm
		692	1,79			637
Q	$a_{1u} \rightarrow e_g$	642	1,93	499,9 (2,48 eV)	527,6 (2,35 eV)	585
B	$a_{2u} \rightarrow e_g$	372	3,33	328,0 (3,78 eV)	336 (3,69 eV)	383
L	$e_g \rightarrow b_{1u}$	240	5,17	238,4 (5,2 eV)		

\* TD-DFT Rechnungen

In Abbildung 3.7 ist das nach Lambert-Beer normierte UV/Vis-Spektrum einer 0,00183 molaren Zn4Dinit-Lösung in Dichlormethan dargestellt, dessen Absorptionsmaxima in Tabelle 3.5

zusammengefasst sind. Es ist ein großer Unterschied zu Cu4Dinit in der Q-Region zu sehen. Im Vergleich zu Cu4Dinit (632 nm) ist die Q-Bande von Zn4Dinit zu niedrigeren Energien, also höheren Wellenlängen, verschoben (rotverschoben); die B-Bande verschiebt sich allerdings nur geringfügig. Die mit TD-DFT-Kalkulationen berechneten Literaturwerte in Tabelle 3.5 sind beide von Zink(II)-tetraazaporphyrinen ohne Substituenten. Es wird deutlich, dass hier der Einfluss des *tert*-Butyl-phenyl-Substituenten des Zn4Dinit genauso stark ist wie bei Cu4Dinit, da sich die berechneten Werte für ZnTAP von Nguyen<sup>[65]</sup> und Peralta<sup>[66]</sup> um mehr als 100 nm von den gemessenen unterscheiden. Die experimentell bestimmten Werte von Miwa<sup>[67]</sup> von 585 nm für ein ZnTAP das acht Octyl-Substituenten hat, bestätigt die schon bei Cu4Dinit gesehene Rotverschiebung durch den Einfluss der Substituenten. Ebenso verhält es sich mit der Soret-Bande, wobei hier der Einfluss der Octylgruppen sogar noch größer ist als die der 4-*tert*-Butylphenyl-Gruppen des Zn4Dinit. Der Übergang in das LUMO+1 (L) wiederum entspricht in Zn4Dinit dem Wert des von Nguyen für ZnTAP ohne Substituent berechneten Wertes. Der Einfluss ist also gering. Es fällt auf, dass bei Zn4Dinit eine zusätzliche Absorptionsbande bei 692 nm zu sehen ist, die in den berechneten Absorptionsbanden nicht angegeben wird. Miwa hat diese Absorption ebenfalls beobachtet, allerdings nicht diskutiert. Lenzoff beschreibt in seinem Buch, dass das Spektrum durch Dimerisierung, und somit weiteren elektronischen Effekten, eine Linienverbreiterung erfährt, aber auch weitere Übergänge oder Teilungen der vorhandenen Übergänge durch bestimmte Winkel der Dimerisierung erfolgen können.<sup>[54]</sup> Da sich Zn4Dinit erst nach ca.

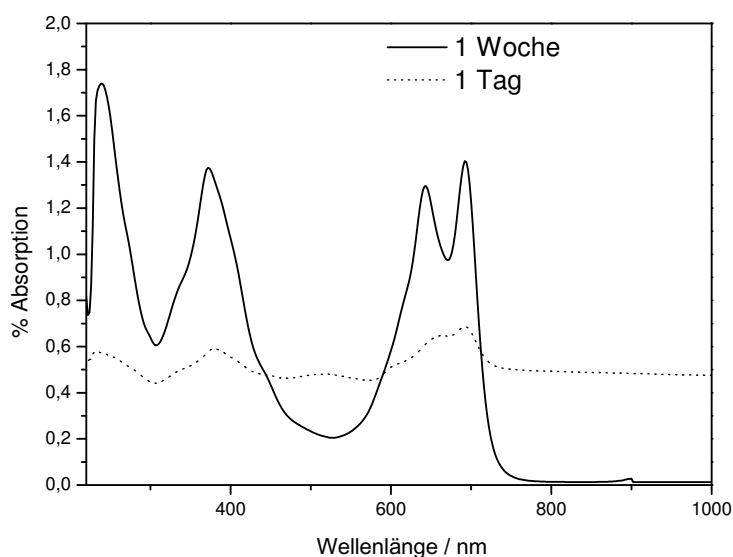


Abbildung 3.8.: UV/Vis-Spektrum von Zn4Dinit

einer Woche komplett in Dichlormethan löst, ist dieser Effekt hier sehr wahrscheinlich. In Abbildung 3.8 ist ein Vergleich der UV/Vis-Spektren von vollständig gelöstem Zn4Dinit und der Suspension nach einem Tag dargestellt, wobei das Spektrum nach einem Tag dem der Dimere entspricht.

### 3.4. Cyclovoltammetrie

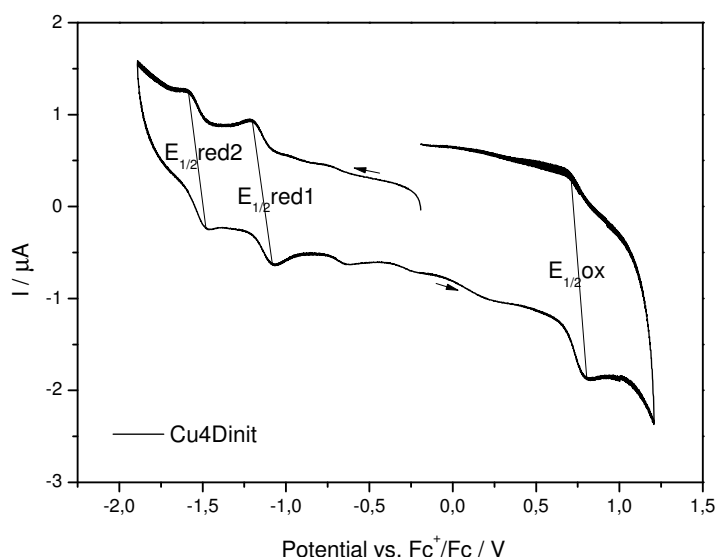


Abbildung 3.9.: Cyclovoltammogramm von Cu4Dinit, Arbeitselektrode und Gegenelektrode: Glaskohlenstoff, Referenzelektrode: Ag/Ag<sup>+</sup>, Leitsalz: Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (0,2 M), Scanrate: 200 mV/s

Durch die Cyclovoltammetrie (CV) können bei redoxaktiven Substanzen in Abhängigkeit eines linear veränderlichen Potentials  $U$  Reduktions- und Oxidationspotentiale bestimmt werden. Die Apparatur entspricht hier mit einer Drei-Elektroden-Messzelle, in der eine Graphitelektrode als Arbeitselektrode dient, eine Platinelektrode als Gegenelektrode und eine Silber/Silbernitrat-elektrode als Referenzelektrode. Die Gegen- und Referenzelektrode wird benutzt, um die Stromstärke in Abhängigkeit des an die Arbeitselektrode angelegten Potentials zu messen. Wenn nun bei einem bestimmten Potential ein Elektronenübergang von der Elektrode auf ein in der Lösung lokalisiertes Molekül übergeht (Reduktion) oder umgekehrt (Oxidation), gilt das Ohmsche Gesetz ( $U = RI$ ). Das Cyclovoltammogramm zeigt dann den Stromfluss gegen die angelegte Spannung. Ist die Reduktion (Oxidation) reversibel, ist zu diesem Signal der entgegengesetzte Prozess der Oxidation (Reduktion), bei der dieses Elektron wieder abgegeben (aufgenom-

men) wird, ebenfalls messbar. Da sich durch Reduktion bzw. Oxidation die energetische Lage der Molekülorbitale verändert und somit auch die nachfolgenden Prozesse verschieben, liegen die zusammengehörigen Signale nicht bei dem gleichen Potential, sondern werden berechnet durch<sup>[68,69]</sup>

$$E_{1/2}(ox/red) = \frac{E_{ox} - E_{red}}{2} \quad . \quad (3.2)$$

Abbildung 3.9 zeigt das Cyclovoltammogramm von Cu4Dinit normiert auf Ferrocenium/Ferrocen ( $Fc^+/Fc$ ) in Dichlormethan. Die Signalstärke ist auf Grund der schlechten Löslichkeit der Probe eher gering. Trotzdem sind drei Wellen zu sehen, die durch 'square wave'-Voltammetrie als quasi-reversibel identifiziert wurden. Die zusätzlichen Signale in Abbildung 3.9 kommen von Verunreinigungen, die durch die geringe Konzentration des Cu4Dinit im Cyclovoltammogramm zu sehen sind. Das Oxidationspotential liegt bei  $E_{1/2}(ox) = 0,758$  V, während die beiden Reduktionspotentiale bei  $E_{1/2}(red1) = -1,142$  und  $E_{1/2}(red2) = -1,582$  V erscheinen. Ogata et al. detektiert ebenfalls drei Übergänge (0,75 V, -1,44 V und -1,86 V).<sup>[70]</sup> Das Oxidationspotential ist dem zu Cu4Dinit ähnlich, während die Reduktionspotentiale verschoben sind. Dies ist auf den Einfluss der *tert*-Butyl-phenyl-Substituenten zurückzuführen, die, wie schon im UV/Vis beobachtet die elektronischen Eigenschaften des Systems verändern. Ahmida und Eichhorn<sup>[71]</sup> haben die Cyclovoltammogramme von verschiedenen Kupfer(II)-Phthalocyaninen verglichen, die dem hier gemessenen CV ähneln. Sie ordnen im Gegensatz zu Atsay<sup>[72]</sup> den Oxidationsvorgang dem Kupfer(II)-ion zu, das zuerst das Elektron aus dem  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital abgibt, was durch die ähnlichen Oxidationspotentiale von Cu4Dinit und den in der Literatur angegebenen Werten bestätigt wird. In den beiden Reduktionsschritten werden die Elektronen von dem Tetraazaporphyringerüst aufgenommen, da sich hier die Potentiale der Makrozyklen mit unterschiedlichen Substituenten unterscheiden.

Die Berechnung der Energielücke zwischen SOMO (single occupied molecular orbital), dem nur einzeln besetzten  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital und dem LUMO des Moleküls aus dem Cyclovoltammogramm, entspricht für Cu4Dinit  $E_{1/2}(ox) - E_{1/2}(red1) = 1,9$  V.

Durch das Oxidationspotential  $E_{1/2}(ox)$  und dem Wert  $\lambda_{onset}$ , dem Beginn der Q-Bande im UV/Vis aus Abbildung 3.6 mit ca. 670 nm, lässt sich die Energielücke des HOMO's und LUMO's mit den Gleichungen (3.3) und (3.4)<sup>[73]</sup> berechnen:

$$HOMO = -(4,8 + E_{ox})eV \quad , \quad E_{Homo}(Fc) = 4,8eV \quad , \quad (3.3)$$

$$LUMO = HOMO + E_{gap} \quad , \quad E_{gap} = \frac{1240}{\lambda_{onset}} \quad . \quad (3.4)$$

Mit  $E_{1/2}(ox) = 0,758 \text{ V}$  ergibt sich für das HOMO eine Energie von  $-5,58 \text{ eV}$ , während das LUMO bei  $-3,97 \text{ eV}$  liegt. Die Bandlücke ( $E_g$ ) liegt mit  $1,85 \text{ eV}$  für Kupfer(II)-Tetraazaporphyrin etwas höher als der von Liao et al. berechneten Wert für CuTAP mit  $1,5 \text{ eV}$ <sup>[74]</sup>, aber niedriger als aus der Berechnung nur durch das Cyclovoltammogramm. Die Vermutung liegt nahe, dass das SOMO in Cu4Dinit HOMO also  $a_{1u}$ -Charakter hat und die Abweichung im Bereich der Fehlertoleranz beider Berechnungen liegt. Obwohl die Oxidation am Kupferion zentriert ist, entsprechen die Berechnungen des vollbesetzten  $a_{1u}$ -Orbitals, was in der Literatur als HOMO bezeichnet wird.

### 3.5. STM

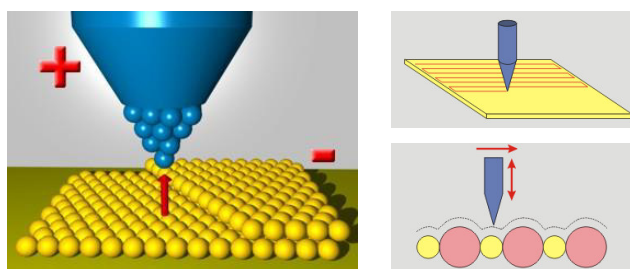


Abbildung 3.10.: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines STM<sup>[75]</sup>

Um genauer in die Oberflächenanalyse zu gehen und zu untersuchen, wie ein Cu4Dinit-Molekül auf der Oberfläche liegt, wie groß es ist und wie groß der Abstand von der Oberfläche zum Kupferion ist, wurde Cu4Dinit wieder auf eine Oberfläche, Wolfram(110), aufgedampft. Es wurden nur so viele Moleküle aufgebracht, dass jedes mit hoher Wahrscheinlichkeit komplett separiert liegt und so genau untersucht werden kann.

Nachdem die optimale Verdampfungstemperatur gefunden war, konnten die Moleküle mit einem Raster-Tunnelmikroskop (STM, scanning tunneling microscope) von Dennis Kloczan, aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H.-J. Elmers an der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz, gescannt und ausgewertet werden. Die Methode eines STM ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Eine Spitze mit einem Durchmesser von  $20\text{-}500 \text{ nm}$  befindet sich in einem Abstand von ca.  $1\text{-}5 \text{ \AA}$

über der Oberfläche. Zwischen Spitze und Oberfläche wird eine geringe elektrische Spannung angelegt ( $U \approx 1 \text{ V}$ ), wodurch dann auf Grund des quantenmechanischen Tunneleffekts Elektronen von der Oberfläche zur Spitze übergehen können und so ein makroskopischer Strom messbar wird (wenige nA).<sup>[75,76]</sup> Der Tunnelstrom ist exponentiell von der Entfernung der Spitze zur Oberfläche abhängig; je näher die Spitze der Oberfläche kommt, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit des Tunnelns, da die Elektroden, also die Spitze und Oberfläche, nur noch durch eine dünne isolierende Schicht voneinander getrennt sind und so die Wellenfunktionen überlappen können. Es gibt zwei verschiedene Messmethoden: Der eine ist der sogenannte „Konstanthöhenmodus“ (CHM), in dem die Spitze in ihrer z-Position konstant gehalten und die Probe in x-y-Richtung abgetastet wird. Wird der Abstand der Spitze zur Probe auf Grund eines Moleküls bzw. Änderung der Topographie oder Elektronendichte kleiner, ändert sich der Tunnelstrom. Die andere Möglichkeit zum Scannen der Oberfläche ist der „Konstantstrommodus“ (CCM) bei dem der Tunnelstrom konstant gehalten wird, indem der Abstand zwischen Probe und Spitze durch Regelung der z-Komponente der Spitzenposition gleich bleibt. Die Änderung der Höhe oder elektronischen Zustände (CHM) bzw. die Änderung des Tunnelstroms (CCM) wird an den Computer übermittelt, der ein Bild in verschiedener Helligkeit abhängig von der z-Position oder des Stroms darstellt.<sup>[76]</sup> In dieser Arbeit wurden die Bilder von Dennis Kloczan im Konstantstrommodus aufgenommen, da dieser Modus im Vergleich zum Konstanthöhenmodus zwar langsamer ist, aber eine wesentlich höhere Auflösung zulässt.

Abbildung 3.11 zeigt ein Bild von einem Cu<sub>4</sub>Dinit Molekül, das bei ca. 360 °C und einem Druck von  $3,2 \times 10^{-8} \text{ mbar}$  30 s auf die Wolframoberfläche aufgedampft wurde. Diese Aufnahme zeigt einen Ausschnitt von  $4,1 \times 4,1 \text{ nm}^2$  und wurde bei einer angelegten Spannung von 0,9 V und bei einem konstanten Tunnelstrom von 0,4 nA gemessen. Auf der rechten Seite in Abbildung 3.11 ist ein dreidimensionales Bild der Topographie des Cu<sub>4</sub>Dinit Moleküls zu sehen, auf dem durch eine Farbskala die 'Scanning tunneling spectroscopy' (STS) abgebildet ist. Der Unterschied zwischen den Bildern ist, dass links die Summe aus der Topographie, also der tatsächlichen Höhe des Moleküls und der Nachregulierung der z-Position auf Grund der unterschiedlichen Elektronendichte abgebildet ist, während Abbildung 3.11 rechts noch zusätzlich die Ableitung  $dI/dU$  (differentielle Leitfähigkeit) und damit die lokale Zustandsdichte zeigt. Abbildung 3.12 soll diesen Unterschied deutlich machen. Für die Spektroskopie wird eine feste Spannung ausgewählt, bei der der Tunnelstrom im Vergleich zur Oberfläche angestiegen ist, das heißt, Spitze und Probe befinden sich in einem Zustand, in dem Elektronen resonant tunneln. Die Spannung wird mit kleiner Spannungsamplitude moduliert, so dass die Ableitung  $dI/dU$  direkt bestimmt, welche Orte die gleiche differentielle Leitfähigkeit haben, also

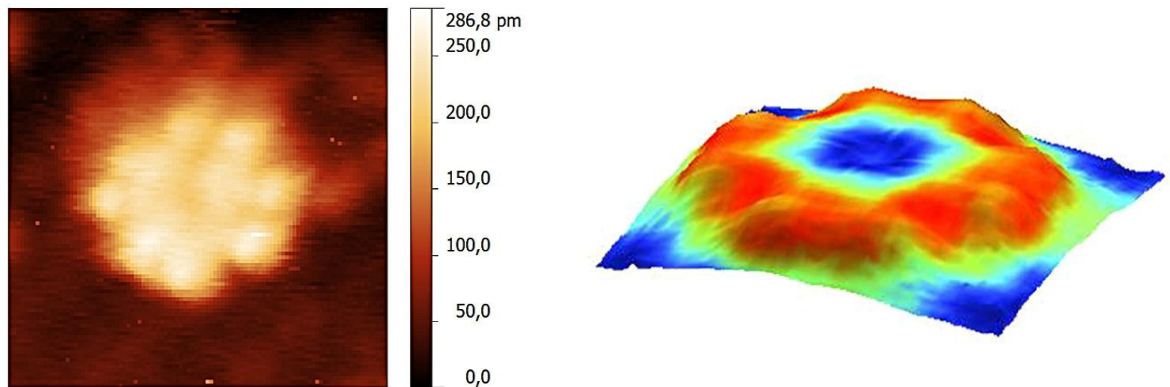


Abbildung 3.11.: STM-Aufnahme  $4,1 \times 4,1 \text{ nm}^2$ , Spannung 0,9 V, Stromstärke 0,4 nA (entnommen aus der Diplomarbeit von D. Kloczan)

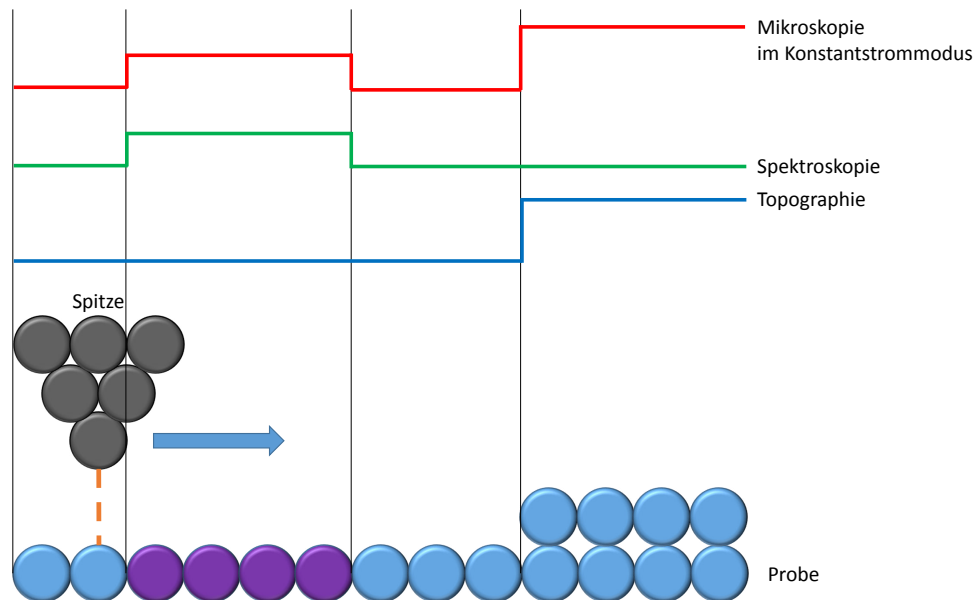


Abbildung 3.12.: Schematische Darstellung von der Funktionsweise eines STM

die gleiche Zustandsdichte, da alle gleich hell erscheinen. Dies ermöglicht eine lokale Abbildung der Molekül-Orbitale. Dementsprechend ist die Farbe des Cu4Dinit Molekül in dem Spektroskopiebild (der Abbildung der differentiellen Tunnelleitfähigkeit  $dI/dU$ ) in der Mitte blau, da eine Spannung gewählt wurde, die einem Zustand entspricht, dessen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen am Phenylring lokalisiert ist (rot). Des Weiteren fällt auf, dass neben dem Cu4Dinit Molekül eine Art Schatten erscheint. Die Ursache für den Schatten ist eine Doppelspitze. Wenn die Spitze, mit der eine Probe gescannt wird, eine Doppelspitze hat, werden

zwei Bilder des gleichen Moleküls auf der Oberfläche versetzt sichtbar. Trotzdem sind die acht Phenyl-Substituenten am Ringsystem gut zu erkennen.

Um zu ermitteln, wie Cu4Dinit auf der Oberfläche liegt, wurden durch die STM-Aufnahme des einzelnen Moleküls zwei Linien durchgelegt, und das Höhenprofil ermittelt. Abbildung 3.13 zeigt rechts den Linienvorlauf und links die dazugehörigen Höhenprofile. Aus diesem ist zu erkennen, dass die Höhe des Moleküls, verglichen mit der Oberfläche des Wolframs, ungefähr 0,20 nm beträgt. Allerdings ist hier auch wieder zu berücksichtigen, dass die Helligkeit und somit die Höhe aus der echten Topographie des Moleküls und der erhöhten Tunnelwahrscheinlichkeit durch andere elektronische Zustände zusammengesetzt ist (siehe Abbildung 3.12).

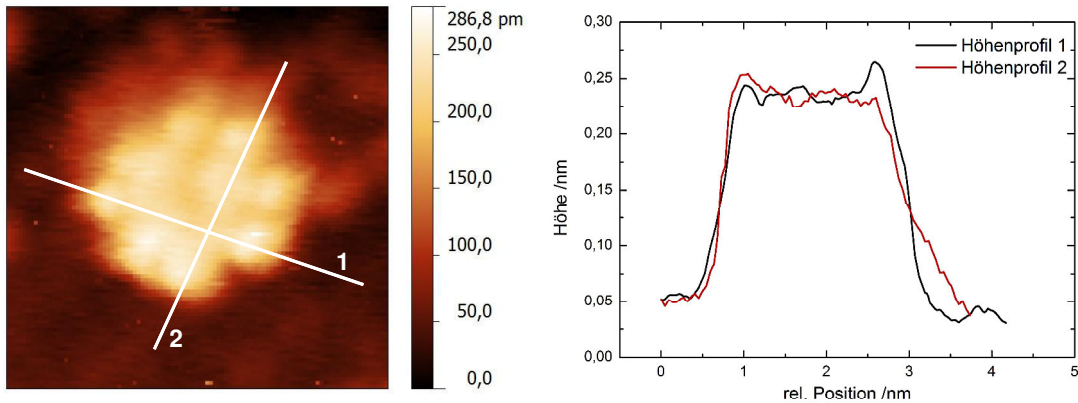


Abbildung 3.13.: STM-Aufnahme  $4,1 \times 4,1 \text{ nm}^2$ , Spannung 0,9 V, Stromstärke 0,4 nA mit zwei Höhenprofilen 1 und 2 die rechts zu sehen sind (entnommen aus der Diplomarbeit von D. Kloczan)

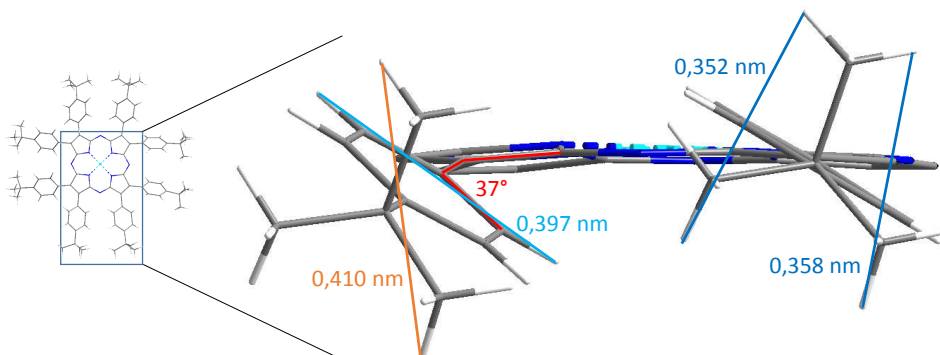


Abbildung 3.14.: Auszug aus der Kristallstruktur von Cu4Dinit im Wire-and-Stick Modell mit eingezeichneten bestimmten Längen und Winkeln

Abbildung 3.14 zeigt einen Auszug aus der Kristallstruktur von Cu4Dinit. Es sind die Wasserstoffatome mit eingezeichnet, da diese für den Abstand des Moleküls zur Oberfläche berücksichtigt werden müssen. Die *tert*-Butyl-Gruppen würden mit ihrer Geometrie, wenn die Phenylringe in der Ebene des Tetraazaporphyrinrings liegen würden mit 0,356 nm die höchste Stelle vorgeben. Wenn die Phenylringe, wie in der Kristallstruktur, um 37° gedreht zur Ringebene auf der Oberfläche liegen würden, hätten sie eine Höhe von  $2 \times (0,5 \times 0,397 \text{ nm}) \times \sin(37^\circ) = 0,239 \text{ nm}$ . Dies ist deutlich höher als die gemessene Höhe im Höhenprofil. Aus diesem Grund wird davon ausgegangen, dass die Phenylringe eine  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung mit der Oberfläche eingehen und dadurch flacher auf dem Wolfram liegen als sie in der Kristallstruktur auskristallisieren. Allerdings sind sie auch nicht parallel, da im äußeren Bereich der Höhenprofile trotzdem noch eine leichte Erhöhung über eine Länge von ca. 0.3 nm festzustellen ist, was auf eine geringe Torsion der Phenylringe, die einen Durchmesser von ca. 0.28 nm haben, zurückgeführt werden kann.

### 3.5.1. Berechnung von HOMO und LUMO mit Hilfe von STS

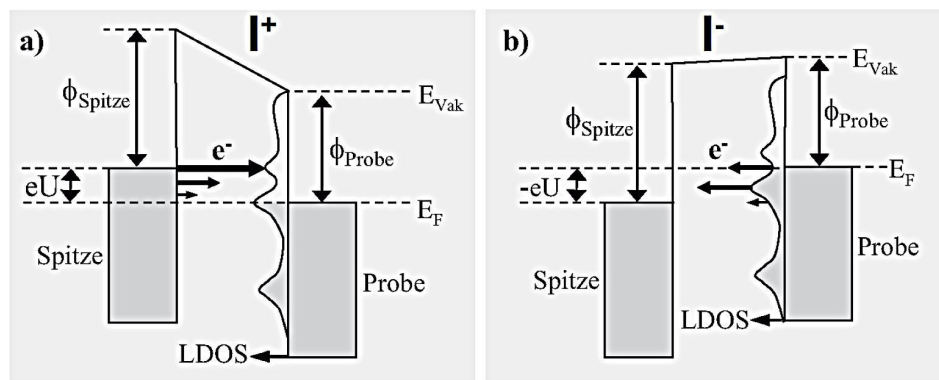


Abbildung 3.15.: Schematische Darstellung der Tunnelwahrscheinlichkeit durch Variation der Spannung zwischen Spitze und Probe<sup>[76]</sup>

Bisher wurde die Spannung zwischen Spitze und Probe konstant gehalten und die Probe gescannt. Mit der ST-Spektroskopie lassen sich aber auch die verschiedenen Energieniveaus der Probe abtasten, indem die Position der Spitze auf der Probe konstant gehalten wird und nun die Spannung variiert. Die Wahrscheinlichkeit des Tunnelns ist an der Fermi-Kante am höchsten, da diese Elektronen die höchste Energie haben und somit am einfachsten durch die Barriere, das Vakuum zwischen Spitze und Probe, tunneln. Zusätzlich kommt es auf die Lage

der Zustände von Spitze und Probe zueinander an; nur wenn zwei Wellenfunktionen überlappen ist ein Tunneln überhaupt möglich.

Durch das Variieren der Spannung wird die Energie der Spitzenniveaus geändert, so dass die Spitze einmal als negative und dann als positive Elektrode fungiert. Ist die Spitze die negative Elektrode, werden die besetzten Zustände der Spitze im Vergleich zu der Fermi-Energie der Probe angehoben und sie können von der Spitze in unbesetzte Zustände der Probe tunneln, vorausgesetzt die Wellenfunktionen der Elektronenzustände überlappen (Abbildung 3.15 (a)). Das Gleiche passiert, wenn die Spannung umgekehrt angelegt ist, also die Spitze positiv und die Probe negativ. Jetzt tunneln Elektronen von der Probe in die Spitze und es ist wiederum eine Änderung der Stromstärke messbar (Abbildung 3.15 (b)). Bei dieser Richtung ist es wichtig, dass die Spitze nicht zu viele eigene Zustände besitzt, im Idealfall nur ein Niveau an der Fermikante, da diese sonst ebenfalls ein Signal ergeben.

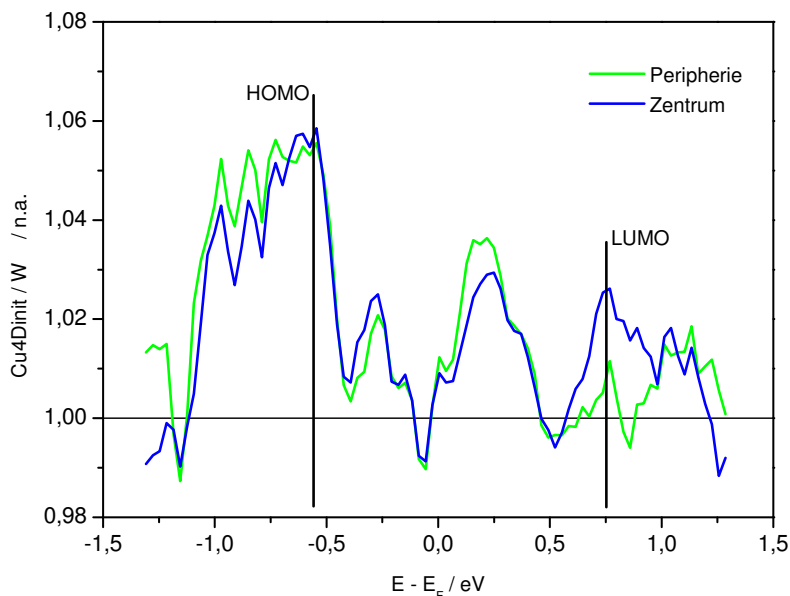


Abbildung 3.16.: Spektren der Peripherie und des Zentrums auf Wolfram normiert (entnommen aus der Diplomarbeit von D. Kloczan)

In dieser Messmethode wird ein Spektrum der Änderung der Stromstärke erhalten, das nach der Spannung abgeleitet wird. So entstehen die Spektren aus Abbildung 3.16 für die Peripherie des Moleküls (grün) und des Zentrums von Cu4Dinit (blau), die auf Wolfram normiert wurden. Der HOMO-Zustand ist das Onset im besetzten Bereich (negative Spannung) bei -0,6 eV, während das LUMO dem Onset bei +0,75 eV im unbesetzten Bereich (positive Spannung) entspricht. Die Differenz LUMO-HOMO beträgt also 1,35 eV und ist damit niedriger als der von

Liao et al. berechnete Wert für ein einfaches Kupfer(II)-Tetraazaporphyrin mit 1,5 eV<sup>[74]</sup>, aber ebenfalls niedriger als der durch CV und UV/Vis berechnete Wert von ca. 1,85 eV. Dies liegt daran, dass sich die energetische Lagen der Molekül-Orbitale auf der Oberfläche ändern, da sie Wechselwirkungen und Hybridisierungen mit der Oberfläche eingehen können und sich dadurch die Lage der Orbitale verschiebt.

### 3.6. SQUID

Zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften von Cu4Dinit wurde die Suszeptibilität des Pulvers im SQUID-Magnetometer (superconducting quantum interference device) gemessen. Diese ist definiert als Proportionalitätsfaktor zwischen der Magnetisierung  $M$  und dem Magnetfeld  $H$ :

$$\chi_V = \frac{M}{H} \quad . \quad (3.5)$$

Um unterschiedliche Suszeptibilitäten vergleichen zu können, wird sie allgemein auf die Stoffmenge bezogen mit der Formel:

$$\chi_{mol} = \frac{M_{mol}\chi_V}{\rho} \quad . \quad (3.6)$$

In Gleichung (3.6) ist  $M_{mol}$  die molare Masse und  $\rho$  die Dichte der Probe. Wenn die Spin-Bahn-Kopplung vernachlässigt werden kann, ergibt sich das magnetische Moment aus:

$$\mu_{mag}^2 = g^2 S(S + 1)\mu_B^2 \quad . \quad (3.7)$$

$g$  ist hier das gyromagnetische Verhältnis,  $\mu_B$  das Bohrsche Magneton. Ist die Probe isotrop ergibt sich aus der Volumensuszeptibilität aus Gleichung (3.5) und der molaren Suszeptibilität (Gleichung (3.6)) über die Massensuszeptibilität  $\chi_g$  für das magnetische Moment:

$$\chi_V = \chi_g \rho \quad , \quad (3.8)$$

$$\chi_{mol} = \chi_g M_{mol} \quad , \quad (3.9)$$

$$\mu_{mag} = MV \quad . \quad (3.10)$$

Der Zusammenhang zwischen dem magnetischen Moment  $\mu_{mag}$  und der molaren Suszeptibilität  $\chi_{mol}$  ist dementsprechend:

$$\chi_{mol} = \frac{\mu_{mag}}{Hm} M_{mol} = \frac{\mu_{mag}m}{HmN_A} = \frac{\mu_{mag}}{HN_A} \quad (3.11)$$

mit  $m$  der Probenmasse in kg und  $N_A$  der Avogadrozahl.

Wird die reziproke magnetische Suszeptibilität gegen die Temperatur aufgetragen, wird das nach Pierre Curie benannte Curie-Gesetz erhalten (Gleichung (3.12)). Dieses stellt einen linearen Zusammenhang zwischen  $\chi^{-1}$  und  $T$  dar:

$$\chi_{mol} = \mu_0 \frac{N_A \mu_{mag}^2}{3kT} = \frac{C}{T} \quad , \quad C = \mu_0 \frac{N_A \mu_{mag}^2}{3k} \quad (3.12)$$

### 3.6.1. Ergebnisse

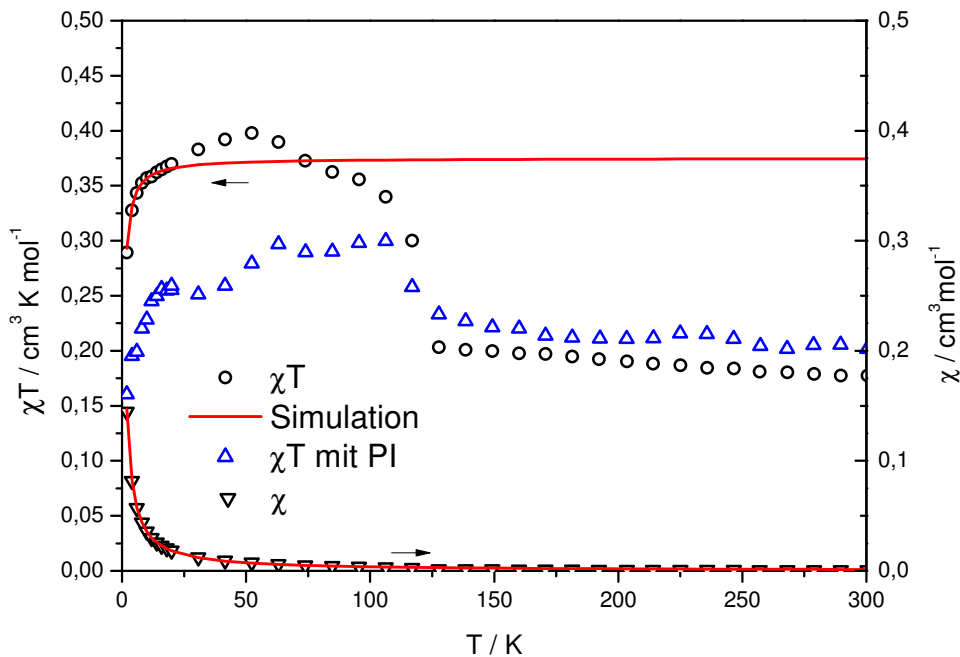


Abbildung 3.17.: Messungen und Simulation der magnetischen Suszeptibilität von Cu4Dinit

In Abbildung 3.17 ist die molare magnetische Suszeptibilität für Cu4Dinit in  $\chi T$  und  $\chi$  gegen die Temperatur im einem Bereich von 2 - 300 K aufgetragen. Es fällt sofort der Sprung bei 120 K auf. Dies ist auf den sehr kleinen Beitrag der Gesamtmagnetisierung der Probe zurückzuführen. Unterhalb von 120 K überwiegt der paramagnetische den diamagnetischen Beitrag

aus der Kapsel, dem Halter und dem Komplex. Folglich wird unterhalb von 120 K ein positives Signal im SQUID-Magnetometer detektiert. Im Gegensatz dazu überwiegt oberhalb von 120 K der diamagnetische Beitrag und eine negative Bruttomagnetisierung wird gemessen. Da bei 120 K beide Beiträge die gleiche Größenordnung haben, wird das zu beobachtende Signal verschwindend gering, so dass kleinste äußere Faktoren einen erheblichen Einfluss haben und ein Sprung resultiert. Um dem entgegen zu wirken wurde die Probe mit einem konstanten paramagnetischen Beitrag ( $\text{FeSO}_4$ ) gemessen. Es zeigte sich aber, dass die Messgenauigkeit nicht hinreichend groß ist, um beide Beiträge sauber voneinander zu trennen und verrechnen zu können, was zu einer großen Streuung führte. Trotz dieses Problems ließen sich die Daten der Cu4Dinit Messung im Tieftemperaturbereich simulieren. Es wurde von einem Spin  $S = 1/2$  und einem g-Wert von 2,0 ausgegangen. Die Simulation läuft bei Temperaturen von 25 K in einen konstanten Wert von  $0,35 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  was nach der Faustformel  $\chi T = (g^2 S(S+1))/8$  einem Spin von  $S = 0,5$  ( $0,357 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ) entspricht. Allerdings tendieren die Messdaten ab einer Temperatur von ca. 16 K gegen 0. Für diese Tendenz ist eine schwache Wechselwirkung durch den Raum verantwortlich, was durch die Packung von Cu4Dinit in Abschnitt 3.2 verursacht wird. Zwei einzelne Cu4Dinit Moleküle sind um ca.  $3,1 \text{ \AA}$  gegeneinander versetzt und liegen mit einem Abstand von  $3,54 \text{ \AA}$  auseinander. Durch diese Nähe und die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen wird eine Wechselwirkung der einzelnen Spins durch den Raum möglich. In der Simulation wurde eine Theta-Weiss-Temperatur von  $-0,5 \text{ K}$  angenommen, die diese Wechselwirkung berücksichtigt.

### 3.7. XAS und XMCD<sup>[77]</sup>

Die Valenzelektronen der verschiedenen atomaren Spezies in Festkörpern generieren einen Großteil der Eigenschaften. So gibt es die teilweise gefüllten Valenzbänder von Metallen oder die nicht oder komplett gefüllten Leitungsbänder in Isolatoren. Mit der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) können die Zustände der Valenzelektronen untersucht werden, indem ein Elektron auf Kern-Niveau (core-level) durch ein Röntgenphoton in die äußere Schale des Atoms angeregt wird und so unbesetzte Valenzelektronenzustände sondiert. Für XAS ist monochrome Röntgenstrahlung variabler Energie notwendig. Daher können die Messungen nur an einem Synchrotron durchgeführt werden. Wenn Röntgenstrahlung auf Materie trifft kann es zu verschiedenen Effekten kommen: Die Strahlung kann gestreut oder von den im Atom vorhandenen Elektronen absorbiert werden. Ist die eingestrahlte Energie größer als die der

Bindungsenergie eines Elektrons nah beim Kern, wird dieses in das Kontinuum angeregt, d.h. das Atom wird ionisiert, und ein Photoelektron mit einer bestimmten kinetischen Energie wurde generiert. Ein Atom mit einem Elektronenloch ist sehr instabil, die Lebenszeit ( $\tau$ ) beträgt ca.  $10^{-15}$  s bzw. 1 fs und bestimmt damit die energetische Unschärfe ( $\Gamma$ ) des Loch-Zustandes.

$$\Gamma\tau \cong \hbar = 10^{-16} \text{ eVs} \quad . \quad (3.13)$$

Das entstandene  $e^-$ -Loch kann durch ein Elektron aus höher liegenden Schalen durch einen Fluoreszenzprozess aufgefüllt werden. Die Energiedifferenz zwischen dem Zustand des Elektrons in der höheren Schale und der Energie des Lochs wird als elektromagnetische Strahlung (Röntgenfluoreszenz) emittiert. Dieser Prozess ist in Abbildung 3.18 lila als Prozess a) dargestellt. Wenn ein Elektron aus der nächst höheren Schale das Loch auffüllt, kann die resultierende Energiedifferenz auch ein drittes Elektron anregen. Dieser sogenannte Auger-Effekt ist in Abbildung 3.18 als blauer Prozess b) zu sehen. Wenn ein Atom jetzt durch die Anregung eines Elektrons der 1s-Schale ionisiert wird, ein 2p-Elektron das so entstandene Loch füllt und durch die emittierte Energie ein weiteres 2p-Elektron anregt, wird dieser Prozess als 1s2p2p-Auger-Prozess bezeichnet. Durch den Zusammenhang der Energien der einzelnen Elektronen zwischen Loch Auffüllen, Emittieren und Anregen, steigt die Wahrscheinlichkeit des Auger-Effektes mit abnehmender Energiedifferenz zwischen den Schalen.

Gängig für die Bezeichnung der Auger-Elektronen-Energien ist die Barkla Notation. Die Elektronen sind nach steigender Energie benannt. Die K-Kante entspricht den 1s-Elektronen,  $L_I$  den 2s-Elektronen,  $L_{II}$  und  $L_{III}$  den 2p-Elektronen<sup>[78]</sup> Die Bezeichnungen sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst. Bei leichten Elementen ist die Wahrscheinlichkeit, Auger-Elektronen zu ge-

Tabelle 3.6.: Barkla Nomenklatur für Core Level Spektren<sup>[77]</sup>

Orbital	Label	Bindungsenergie Ni	Bindungsenergie O
1s	K	8333	543
2s	L <sub>I</sub>	1008	42
2p <sub>1/2</sub>	L <sub>2</sub>	870	Valenz
2p <sub>3/2</sub>	L <sub>3</sub>	853	Valenz
3s	M <sub>1</sub>	111	
3p <sub>1/2</sub>	M <sub>2</sub>	68	
3p <sub>3/2</sub>	M <sub>3</sub>	66	
3d <sub>3/2</sub>	M <sub>4</sub>	Valenz	
3d <sub>5/2</sub>	M <sub>5</sub>	Valenz	

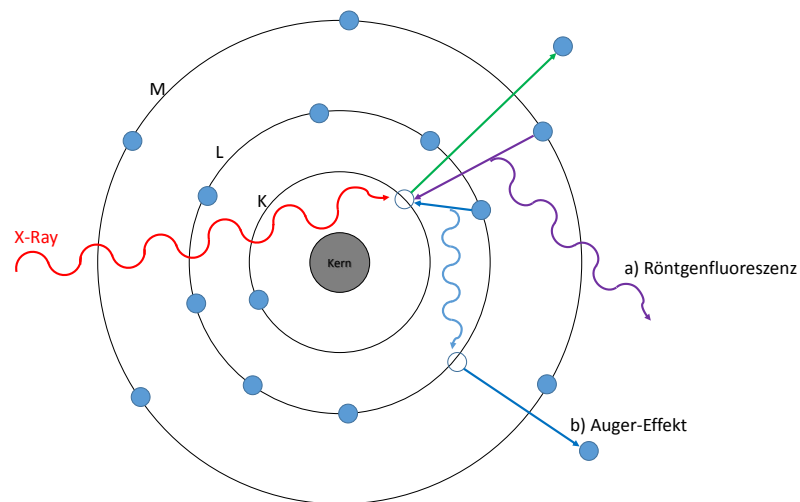


Abbildung 3.18.: Darstellung der möglichen Prozesse in einem Atom bei der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen; grün - Entstehung des Lochs, lila - Röntgenfluoreszenz, blau - Auger-Effekt

nerieren, hoch, da sie leicht auch mehrfach zu ionisieren sind. Daher ist der Anteil der Röntgenfluoreszenz kleiner, während sich dieses für schwere Elemente umkehrt. Bei Zink mit der Ordnungszahl 30, ist das Verhältnis zwischen dem Auger-Effekt und Röntgenfluoreszenz gleich, während bei höheren Ordnungszahlen die Röntgenfluoreszenz überwiegt. Die generierten Löcher werden so lange aus höheren Schalen aufgefüllt, bis das äußerste Loch durch ein geringes Absinken der Energie des Orbitals ausgeglichen wird. Die kinetische Energie des Röntgenphotons, das für die Generierung des Lochs verantwortlich war, teilt sich entsprechend auf das durch Absorption generierte Photoelektron, die kinetische Energie der  $K\alpha$ -Fluoreszenz und die kinetische Energie der Auger-Elektronen auf. Um alle Prozesse zu erfassen, die stattfinden können, wird bei den Messungen am Karlsruhe Institute of Technology bei ANKA in der Beamline WERA die sogenannte 'total-yield'-Methode zur Detektion angewandt. Dabei wird der Probenstrom gemessen, zu dem alle emittierten Elektronen beitragen; es werden also alle generierten Photo- bzw. Auger-Elektronen als Stromstärke detektiert. Die meisten emittierten Elektronen stammen aus Sekundärprozessen des im ersten Schritt angeregten Auger-Elektrons. Die emittierten Elektronen besitzen eine mittlere Energie von einigen Elektronenvolt. Daher stammen sie aus einem oberflächennahem Bereich (25 Å). Die Intensität der emittierten Elektronen ist proportional zur Röntgenabsorption. Aus einer Messung des Probenstroms als Funktion der Photonenenergie der einfallenden Röntgenstrahlung wird hier das Röntgenabsorptionsspektrum erhalten. Die Absorption ist besonders groß, wenn die Photonenenergie mit der Bindungs-

energie eines Zustands relativ zu der Fermi-Energie  $E_F$  übereinstimmt Für diese Photonenenergie wird ein Absorptionsmaximum beobachtet. Wie viele Maxima (Peaks) zu sehen sind, hängt von der Spin-Bahn-Kopplung ab. Diese ist für kernnahe Löcher sehr groß und resultiert normalerweise in mehreren Peaks. Wenn der Bahndrehimpuls  $l$  gleich 0 ist ( $l=0$ , s-Orbital), ist keine Spin-Bahn-Kopplung vorhanden; ist  $l=1$  (p-Orbital), kann der Gesamtdrehimpuls ( $j=l+s$ ) mit dem Spin ( $s$ ) von  $+1/2$  oder  $-1/2$ ,  $j=1/2$  oder  $j=3/2$  sein. Somit sind beide Zustände, der  $p_{1/2}$  und  $p_{3/2}$ , als  $L_2$  und  $L_3$  detektierbar. Das Verhältnis wird durch die Entartung vorgegeben, der magnetischen Quantenzahl  $m_j$ , die die Ausrichtung des Gesamtdrehimpuls'  $j_z$  in z-Richtung beschreibt. Durch die Berechnung  $m_j = -j, -(j-1), \dots, j$  ergibt sich für den Zustand  $p_{1/2}$  eine zweifache Entartung mit  $m_j = -1/2$  und  $1/2$  und entsprechend für  $p_{3/2}$  eine vierfache Entartung mit  $m_j = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2$ . Das gemessene Signal der  $L_3$ -Kante hat dementsprechend die doppelte Intensität der  $L_2$ -Kante.

Für die klassischen Absorptionsspektroskopiemethoden, wie die oben beschriebene UV/vis-Spektroskopie, ist die Polarisation des Lichts nicht von Bedeutung. Es kommt lediglich darauf an, Licht, auch beschrieben als elektromagnetische Transversalwelle, einer bestimmten Wellenlänge für die Messungen zur Verfügung zu haben. Das heißt, bei unpolarisiertem Licht sind die Vektoren des elektrischen Feldes  $E$  senkrecht zur Ausbreitungsrichtung gleichmäßig verteilt. Wird Licht linear polarisiert, schwingt der  $E$ -Feld Vektor in nur eine Richtung. Linear polarisiertes Licht kann auch als Addition von zirkular rechts und zirkular links polarisiertem Licht aufgefasst werden, was schematisch in Abbildung 3.19 dargestellt ist. Bei der Röntgenabsorption wird die Strahlung eines Synchrotrons genutzt. In einem Synchrotron werden Elektronen auf eine bestimmte Energie beschleunigt und dann in einen Speicherring injiziert. Durch Magnete werden die Elektronen auf der Kreisbahn gehalten und bei jeder durch einen Magneten verursachten Änderung der Ausbreitungsrichtung Röntgenstrahlung durch die Bremsenergie erzeugt. Die tangential zur Kreisbahn emittierte Strahlung hat dann die besondere Eigenschaft, dass sie schon linear polarisiert ist. Diese Linearität ist bedingt durch die sehr flache Kreisbahn des Speicherrings.<sup>[79]</sup> Wird die Strahlung in der Ebene des Rings abgeleitet, ist die genutzte Strahlung also horizontal linear polarisiert. Wird die Röntgenstrahlung aber oberhalb oder unterhalb der Ringebene abgeleitet, ist sie links oder rechtsdrehend zirkular polarisiert. Dieser Effekt ist in Abbildung 3.20 schematisch dargestellt.

Mit zirkular polarisiertem Licht ist es möglich, Messungen des Zirkulardichroismus (CD, circular dichroism) durchzuführen. Dies geht sowohl mit Licht im UV/Vis-Bereich, als auch mit Röntgenstrahlung. Der Zirkulardichroismus beschreibt die Differenz  $\Delta\mu$  zwischen der Absorp-

tion von links und rechts zirkular polarisiertem Licht unter der Voraussetzung, dass die Absorptionskoeffizienten ( $\mu$ ) für rechts und links drehendes Licht unterschiedlich sind:

$$\mu_R \neq \mu_L \quad , \quad \Delta\mu = \mu_R - \mu_L \quad . \quad (3.14)$$

Dies ist der Fall, wenn die Absorption der Moleküle von der Orientierung der Symmetrieachse des Moleküls zur Richtung der Polarisation des Lichts abhängig ist. Bei chiralen Molekülen ist die Absorption bei links und rechts drehendem Licht unterschiedlich; es ist dementsprechend immer ein Zirkulardichroismus messbar. In nicht chiralen Molekülen lässt sich eine unterschiedliche Absorption durch das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes provozieren. Der Unterschied

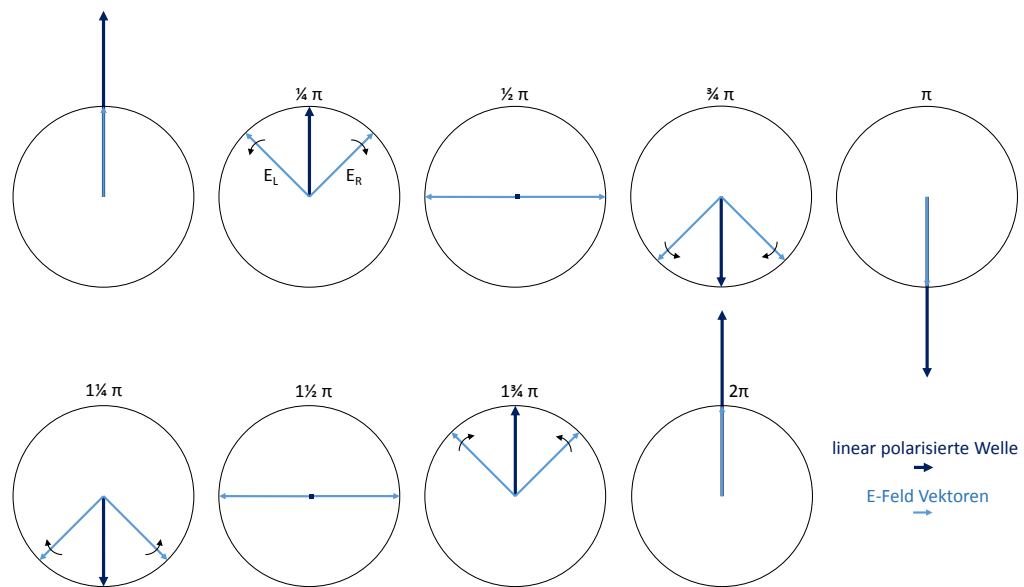


Abbildung 3.19.: Schematische Darstellung von linear polarisiertem Licht als Addition von zirkular recht ( $E_R$ ) und links ( $E_L$ ) polarisierter Strahlung

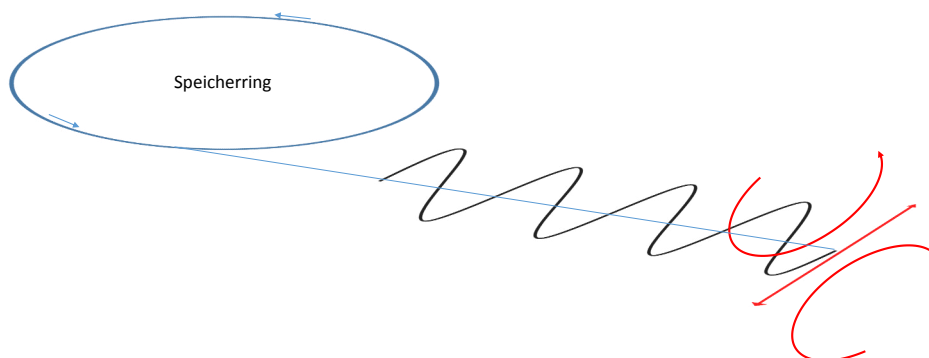


Abbildung 3.20.: Schematische Darstellung zur Entstehung von zirkular polarisiertem Licht im Synchrotron

der Absorption heißt in diesem Fall „magnetischer Zirkulardichroismus“ (MCD, magnetic circular dichroism) oder, mit Röntgenstrahlung, XMCD (x-ray magnetic circular dichroism). Die Definition entspricht der des normalen Dichroismus. Beim XMCD entspricht die Ausbreitung der Röntgenstrahlung, der Wellenvektor der +z Richtung, während das externe Magnetfeld B in -z angelegt wird. Positiv zirkular polarisiertes Licht ist definiert als rechtsdrehende und entsprechend negativ zirkular polarisiertes als linksdrehende Röntgenstrahlung.  $\mu_+$  beschreibt die Röntgenabsorption von positiv (rechts zirkular) polarisiertem Licht. Als XMCD wird die Differenz

$$\Delta\mu \equiv \mu_+(B) - \mu_-(B) \quad , \quad (3.15)$$

bezeichnet. Aus Symmetriegründen (Zeit inversionssymmetrie) gilt  $\mu_+(B) = \mu_-(-B)$ . Daher ist es möglich, den XMCD auch durch Umschalten des Magnetfeldes zu messen:

$$\Delta\mu = \mu_-(-B) - \mu_-(B) = \mu_+(B) - \mu_+(-B) = \mu_-(-B) - \mu_+(-B) \quad . \quad (3.16)$$

Durch das Anlegen eines externen Magnetfeldes wird die sphärische Symmetrie der Atome gebrochen. Am Beispiel des in dieser Arbeit genutzten Kupfer(II)-ions mit der Konfiguration  $2p^63d^9$  soll das Prinzip näher erläutert werden. Die Valenzelektronen-Konfiguration  $3d^9$  lässt nur eine Möglichkeit offen, in die das Kernelektron aus dem 2p-Zustand angeregt werden kann. Durch diese  $3d^{10}$  Elektronenkonfiguration im angeregten Zustand sind keine 3d-3d-Wechselwirkungen vorhanden, sondern nur Spin-Bahn-Kopplungseffekte, Kristallfeldeffekte und die Zeeman Aufspaltung in einem externen Magnetfeld. Im Endzustand liegt die Konfiguration  $2p^53d^{10}$  vor. Es gibt also nur ein Loch, für das die Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt werden muss, ansonsten gibt es keine 2p3d-Wechselwirkungen, keine Kristallfeldeffekte oder weitere 3d-Spin-Bahn-Kopplungen. Wenn kein externes Magnetfeld vorhanden ist, ist die Wahrscheinlichkeit der Anregung eines Elektrons unabhängig von der Spinrichtung, gleich wahrscheinlich. Wird ein externes Magnetfeld angelegt, werden die antiparallel zum externen Magnetfeld ausgerichteten leeren Zustände energetisch günstiger und die parallelen ungünstiger. Durch diese Ausrichtung ist bei Cu(II) die einzige mögliche Anregung die eines Elektrons mit dem Spin  $S = -1/2$ , da alle anderen Zustände besetzt sind und das SOMO, (single occupied molecular orbital) nach den Hundschen Regeln mit einem Elektron  $S = 1/2$  besetzt ist. Die Clebsch-Gordan-Koeffizienten erklären die unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten der Absorption für rechts und links polarisiertes Licht quantenmechanisch. In der Orbital-Vorstellung

für quadratisch planare oder quadratisch pyramidale Koordinationsumgebung ist es so, dass das einzige  $e^-$ -Loch, das in einem Kupfer(II)-ion vorhanden ist, im  $x^2-y^2$ -Orbital liegt und einem negativen Spin entspricht(s.o.). Bei der Berechnung der Wahrscheinlichkeit spielen zwei Faktoren eine Rolle, das Spinnmoment und das Orbitalmoment. Beide Momente setzen sich zum Gesamtdrehimpuls des Zustandes, in dem sich das Elektron befindet, zusammen. Abbildung 3.22 verdeutlicht diesen Effekt. Es ist offensichtlich, dass, wenn zirkular polarisiertes Licht auf ein Elektron trifft, dessen Drehimpuls die gleiche Polarisationsrichtung hat wie das einfallende Licht, die Anregung wahrscheinlicher ist, als wenn der Drehimpuls des Elektrons entgegengesetzt läuft (vgl. auch Abbildung 3.21). Die Dipol-Auswahlregeln einer Photoabsorp-

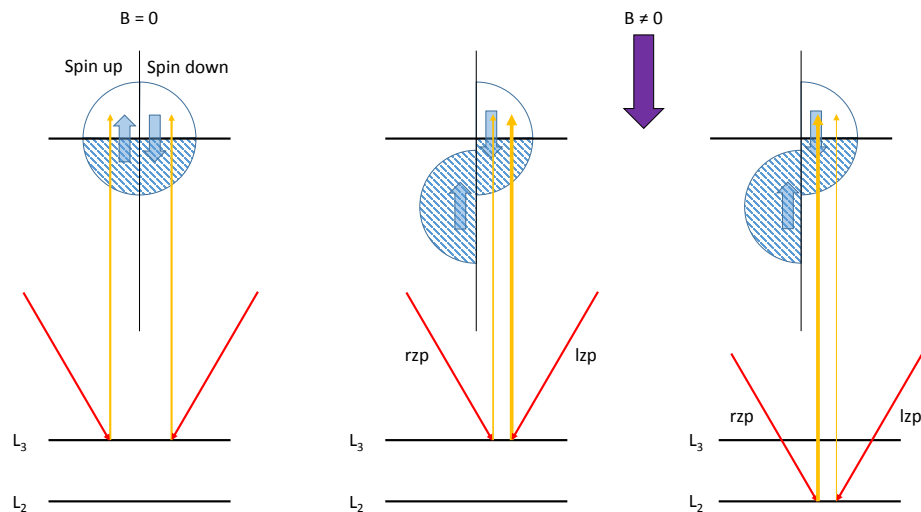


Abbildung 3.21.: Schematische Darstellung der Verschiebung der Zustandsdichten beim Anlegen eines externen Magnetfeldes und das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeit (gelbe Pfeildicke)

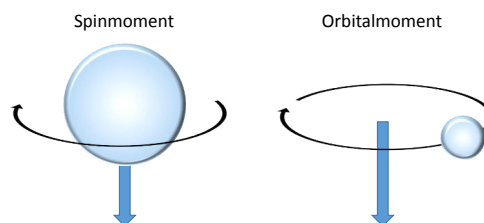


Abbildung 3.22.: Schematische Darstellung des Zustandekommens des Spin- und Bahnmoments

tion sagen aus, dass sich der Spin des angeregten Elektrons nicht ändert ( $\Delta m_s = 0$ ) und dass sich die Parität um den Drehimpuls des Photons ändert ( $\Delta m_l = \pm 1$ ). Bei einem freien  $\text{Cu}^{2+}$ -ion ist auf Grund der Dipol-Auswahlregel ( $\Delta J = +1, 0, -1$ ) nur ein Übergang an der  $L_3$ -Kante zu sehen bzw. die Intensität der Absorption an der  $L_2$ -Kante nur sehr klein. Dies ändert sich, wenn ein Kristallfeld auf das Kupfer(II)-ion einwirkt. Die Intensitäten, sprich Wahrscheinlichkeiten der Übergänge, können sich soweit ändern, dass die Differenz, also der XMCD-Effekt, für beide Kanten gleich groß ist.

### 3.7.1. Summenregeln

Mit den Summenregeln, die die oben beschriebenen Dipolauswahlregeln berücksichtigen, können nach Thole et al. (1992)<sup>[80]</sup> und Carra et al. (1993)<sup>[81]</sup> das magnetische Bahnmoment  $\mu_{orb}$  und das magnetische Spinnmoment  $\mu_{spin}$ , und dementsprechend das gesamte magnetische Moment des Kupfers, aus den Spektren berechnet werden. Die hier genannten Summenregeln gelten nur für  $2p \rightarrow 3d$ -Übergänge für Übergangsmetalle.

Das magnetische Bahnmoment eines isotropen Pulverspektrums, für das  $\mu^0 = 1/2(\mu_+ + \mu_-)$  gilt, wird berechnet nach Gleichung (3.17):

$$\mu_{orb} = -\frac{4 \int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) dE}{3 \int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-) dE} n_h \mu_B = -\frac{2(A+B)}{I^{ISO}} n_h \mu_B \quad , \quad (3.17)$$

$$I^{ISO} = I^+ + I^- + I^0 = \frac{3}{2} \int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) dE \quad , \quad (3.18)$$

$$A = \int_{L_3} (\mu_+ - \mu_-) dE \quad , \quad B = \int_{L_2} (\mu_+ - \mu_-) dE \quad , \quad (3.19)$$

wobei  $n_h$  die Zahl der leeren 3d-Zustände ist,  $I^{ISO}$  ist das Integral der Röntgenabsorption nach dem Abzug des Untergrunds, während A und B die Integrale des XMCD-Effekts sind; A über der  $L_3$ -Kante, B über  $L_3$  und  $L_2$ .

Nach Gleichung (3.20) wird das magnetische Spinnmoment berechnet:

$$\mu_{spin} = -\frac{6 \int_{L_3} (\mu_+ - \mu_-) dE - 4 \int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) dE}{\int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-) dE} n_h \mu_B \left( 1 + \frac{7\langle T \rangle}{2\langle S \rangle} \right)^{-1} = -\frac{3A - 6B}{I^{ISO}} n_h \mu_B \quad . \quad (3.20)$$

$\langle T \rangle$  ist hier die Spin-Quadrupol-Aufspaltung und  $\langle S \rangle$  das Spinnmoment.  $\langle T \rangle$  muss entweder gleich Null (im isotropen Fall) oder bekannt sein. In den meisten isotropen Fällen muss der letzte Term nicht berücksichtigt werden, da nach Wu et al.<sup>[82,83]</sup> dieser vernachlässigbar klein ist, während bei stark anisotropen Molekülen, die hier untersucht werden  $\langle T \rangle$  miteingerechnet werden muss.

Die Brillouin-Funktion, mit der quantenmechanisch ein Paramagnet beschrieben wird, kann auf Grund der experimentellen Bedingungen der XMCD-Messungen linearisiert werden:

$$\frac{\chi_T}{\mu_0} = \frac{\mu_B^2}{k_B T} \quad (3.21)$$

Mit der Voraussetzung aus Gleichung (3.21) ist es möglich, das induzierte magnetische Moment der Probe, abhängig von dem Winkel  $\theta$ , in dem sich das Molekül zum einfallenden Röntgenstrahl befindet und dem Magnetfeld  $H$  zu berechnen.

$$\mu_{sum}(\theta, H) = \chi_T H \quad (3.22)$$

Die Summenregeln sind nur anwendbar, wenn folgende Voraussetzungen erfüllt sind:

- Die  $L_3$  und  $L_2$ -Kante müssen klar voneinander getrennt vorliegen, sonst ist eine genau separierte Integration der einzelnen Signale nicht möglich
- Die Zahl der  $e^-$ -Löcher in den Schalen, in die eine Anregung stattfinden kann, muss bekannt sein
- Der  $2p_{3/2^-}$  und  $2p_{1/2^-}$ -Zustand müssen klar definiert, ohne Mischungen mit anderen Zuständen, vorliegen

### 3.7.2. Ergebnisse

Cu4Dinit wurde auf eine Magnetit Oberfläche in einem Ultrahochvakuum aufgedampft (siehe Abbildung 3.23). Magnetit ist ein Ferrimagnet, der auf einem Träger aus Magnesiumoxid (MgO(100)) befestigt ist. Als Oxid ist die Oberfläche auch an Luft stabil, was den Transport an das Synchrotron unter Umgebungsbedingungen erlaubt. Der Bedeckungsgrad entsprach einer halben Monolage (ML),  $0,5 \pm 0,2$  ML. Die Probe wurde senkrecht zum einfallenden Röntgenstrahl und in einem Winkel von  $55^\circ$ , im sogenannten 'magic angle', zum externen Magnetfeld

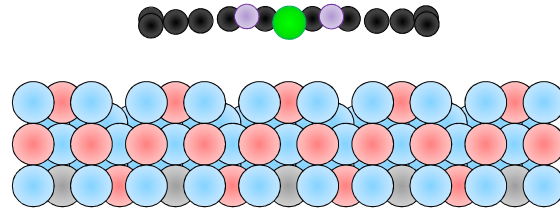


Abbildung 3.23.: Schematische Darstellung von Cu<sub>4</sub>Dinit auf Magentit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(100)/MgO(100))

(H) gemessen. Abbildung 3.24 zeigt eine schematische Darstellung, die die Messweise verdeutlichen soll. Außerdem wurde eine Pulverprobe auf eine Oberfläche aufgebracht, um die Ergebnisse mit denen der Monolage zu vergleichen. Die Pulverprobe wurde nur senkrecht zum Magnetfeld gemessen, da die Moleküle in dem Pulver zufällig orientiert sind. Die Monolage-Probe wurde ebenfalls senkrecht zu einem externen Magnetfeld (H) von 1,2 Tesla gemessen. Auf diese Art konnte der Spin im Kupfer(II)-ion parallel ausgerichtet und die Wechselwirkungen mit der Oberfläche untersucht werden. Im 'magic angle', der auch ein Pulverspektrum simuliert, wurde die Monolage in einem Magnetfeld von 4,5 T untersucht, da so ein Vergleich zum Pulverspektrum gezogen werden konnte. Magnetit wurde auch auf Grund der besonderen Eigenschaft der remanenten Magnetisierung als Träger ausgewählt. Wenn erst ein Magnetfeld angelegt und nach kurzer Zeit wieder abgeschaltet wird, bleibt eine Restmagnetisierung (Remanenz) erhalten. Dieser Zustand wurde provoziert und entsprechend die Röntgenabsorption von links und

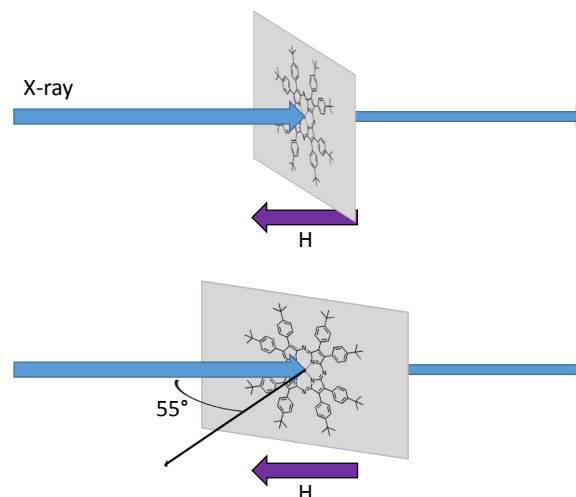


Abbildung 3.24.: Schematische Darstellung der Geometrie zur Messung des XMCD mit externem Magnetfeld (H); oben - senkrecht, unten - 'magic angle'

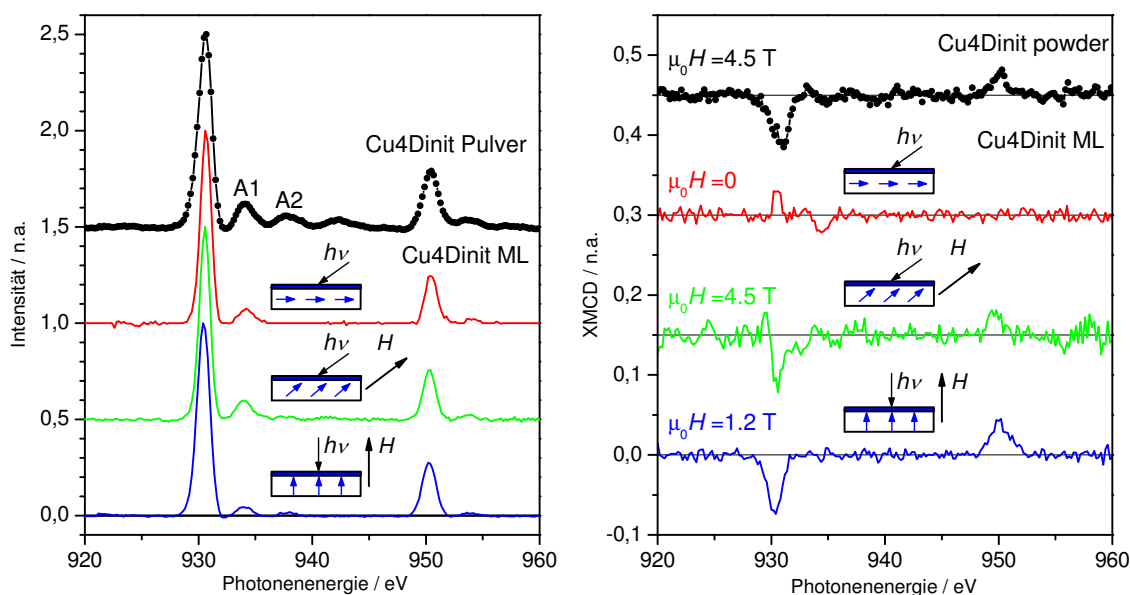


Abbildung 3.25.: Messungen der Röntgenabsorptionsspektren (links) und des XMCD (rechts) von Cu4Dinit; von oben nach unten: Pulverprobe, ML auf remanenter Magnetisierung des Magnetit, ML im Winkel von  $55^\circ$  in einem Magnetfeld von 4,5 T, ML senkrecht zum externen Magnetfeld  $H = 1,2 \text{ T}$ <sup>[84]</sup>

rechts polarisierten Röntgenstrahlen bei  $55^\circ$  gemessen. Die aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 3.25 zu sehen.

In den Spektren der Röntgenabsorption sind die für Kupfer(II)-Phthalocyanine typischen Absorptionskanten bei 931 eV für die  $L_3$ -Kante bzw. den Übergang von  $2p_{3/2}$  in den 3d-Zustand und für den  $2p_{1/2}$  in den 3d-Zustand bei 951 eV zu sehen.<sup>[85–87]</sup> Weitere zwei Signale sind von der  $L_3$ -Kante 3,5 eV (A1) und 7,3 eV (A2) entfernt. Carniato et al.<sup>[86]</sup> ordnet diese Absorptionen Übergänge in  $e_g$  ( $\pi^*$ ) Orbitale mit  $d_{xz,yz}$  Charakter (A1) zu sowie in das  $a_{1g}$  ( $3d_{z^2}$ ) Orbital (A2). Dagegen weist Cook et al.<sup>[87]</sup> die beiden Satelliten und einen zusätzlichen dritten nach 11 eV der Mischung von Kupfer 3d, 4s und Stickstoff 2p-Zuständen zu. Charge-Transfer-Effekte können ebenfalls ein zusätzliches Signal nach 35 eV entstehen lassen, wie Berechnungen von Stepanow zeigen<sup>[88]</sup>.

Das effektive Spinmoment und Orbitalmoment wurden nach den Gleichungen (3.23) und (3.24) berechnet, die zusätzlich zu den in der Theorie beschriebenen Gleichungen noch den Grad der Polarisation  $P$  enthalten:

$$\mu_{spin}^{eff} = \mu_{spin} + 7\langle T \rangle \mu_B = -\frac{3A - 6B}{ISO} \frac{n_h \mu_B}{P}, \quad (3.23)$$

$$\mu_{orb} = -\frac{A + B}{ISO} \frac{2n_h \mu_B}{P} \quad (3.24)$$

Da hier flache Moleküle auf einer Oberfläche aufgedampft wurden und sie dadurch eine hohe Anisotropie haben, ist  $I^0$  bei senkrechtem Lichteinfall gleich Null und für den Lichteinfall im magischen Winkel (wie beim Pulver)  $I^0 = (I^+ + I^-)/2$ . Würde das Licht parallel zur Oberfläche einfallen, würde wieder  $I^0 = 0$  gelten. Aus Gleichung (3.23) ergibt sich dann für das Spinnmoment:

$$\mu_{spin} = \frac{\mu_{spin}^{eff}}{1 + 7\langle T \rangle \mu_B / \mu_{spin}} \quad (3.25)$$

Wenn über alle Richtungen gemittelt wird, ist die Spin-Quadrupolaufspaltung  $\langle T \rangle = 0$ . Das gilt auch für die flach auf der Oberfläche liegenden Moleküle, wenn der Röntgenstrahl  $55^\circ$  zur Oberflächennormalen einfällt (magic angle). Für die Einstrahlung im normalen Winkel entspricht  $7\langle T \rangle \mu_B = 1,88 \mu_{spin}$  bei senkrechter und  $-0,95 \mu_{spin}$  bei paralleler Magnetisierung von Kupfer(II)-Phthalocyanin, ermittelt durch Stepanow et al.<sup>[88]</sup>.

Die Ergebnisse, die nach diesen Formeln aus den Spektren in Abbildung 3.26 berechnet wurden, sind in Tabelle 3.7 zusammengefasst.

Tabelle 3.7.: Ergebnisse der Berechnungen der Spin- und Bahnmomente für Cu4Dinit

	$\theta$ / °	$\mu_0 H$ / T	$\mu_{spin}^{eff}$ / $\mu_B$	$\mu_{spin}$ / $\mu_B$	$\mu_{orb}$ / $\mu_B$	$\mu_{sum}$ / $\mu_B$
Pulver	-	4,5	0,14(1)	0,14(1)	0,01(1)	0,15(1)
Monolage	55	0	0,00(1)	0,0(1)	0,00(1)	0,0(1)
Monolage	55	4,5	0,12(1)	0,12(1)	0,01(1)	0,13(1)
Monolage	0	1,2	0,26(2)	0,09(1)	0,02(1)	0,11(1)

Für die Messung am Pulver wird das Verhalten ungekoppelter Spins mit dem Wert  $S = 1/2$  ( $1 \mu_B$ ) erwartet. Die Suszeptibilität wird durch einen Paramagneten beschrieben. Mit dem Gesamtdrehimpuls  $j = 1/2$  wird nach Gleichung (3.26) ein Wert von  $\mu_T = 0,15 \mu_B$  errechnet, wenn das magnetische Feld bei 4,5 T liegt und die Temperatur 20 K beträgt:

$$\frac{\mu_T}{\mu_B} = \tanh \frac{\mu_B \mu_0 H}{k_B T} \quad (3.26)$$

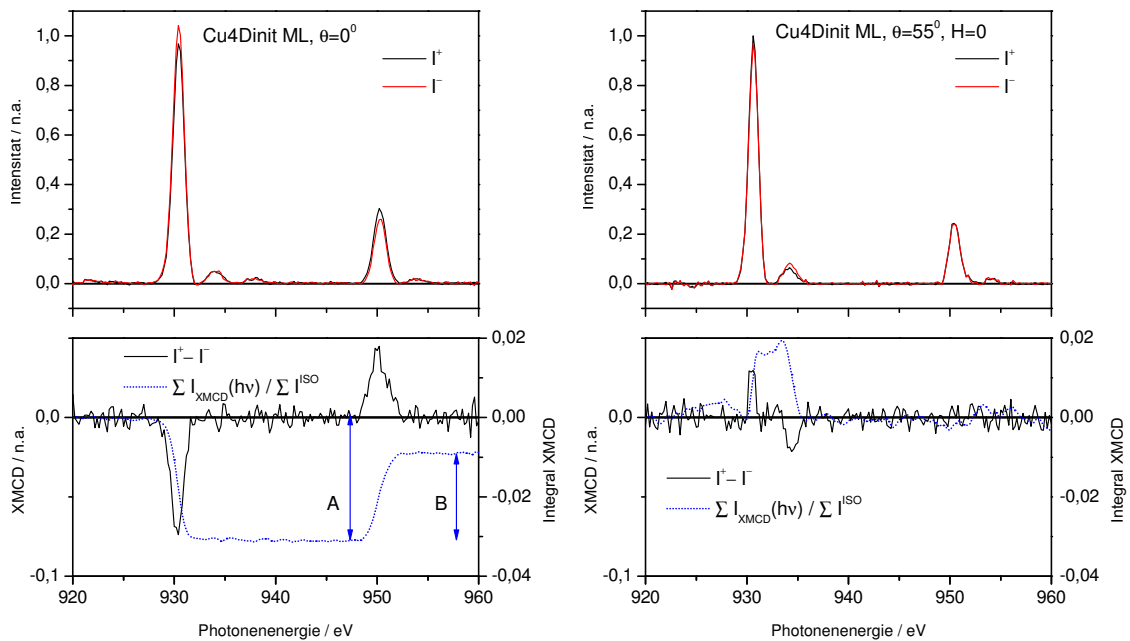


Abbildung 3.26.: Röntgenabsorptionsspektren (oben), XMCD und die Integrale über die XMCD-Signale (unten) von Cu4Dinit Monolayer (ML) (rot - Magnetfeld in Strahlrichtung ( $H^+$ ) und rechts zirkular polarisiertes Licht ( $P^+$ ) wobei  $H^+$  und  $P^+$  zusammen der Intensität  $I^+$  entsprechen, schwarz -  $H^-$  und  $P^-$  entsprechen der Intensität  $I^-$ ) links -  $\theta = 0^\circ$ ,  $H = \pm 1,2$  T; rechts -  $\theta = 55^\circ$ ,  $H = \text{Remanenz}$ <sup>[84]</sup>

Der berechnete Wert von  $0,15 \mu_B$  stimmt mit dem aus den Spektren ermittelten  $\mu_{sum}$  für die Pulverprobe überein. Das gemessene magnetische Moment durch das SQUID bei 1 T mit einem  $\chi T$ -Wert von  $0,375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  entspricht dem Wert  $\mu_{sum}^{eff} = 1 \mu_B$  ( $\mu_{sum}^{eff} = \mu_{eff} / \sqrt{3}$ ). Hier wird  $\mu_T = 0,0336 \mu_B$  berechnet, was genau einem Faktor von 4,5 entspricht, also dem Unterschied der jeweiligen Magnetfelder. Dadurch wird die Annahme eines ungekoppelten Spins mit  $S = 1/2$  und damit die gemessenen  $\mu_{sum} = 0,15 \mu_B$  bei 4,5 T bestätigt.

Dass der Magnetit tatsächlich eine remanente Magnetisierung 'in-plane' beibehält zeigt Abbildung 3.27, in der die Eisenabsorptionskante direkt vor der Aufnahme der Kupferspektren gemessen wurde. Durch die Summenregeln wird eine um 30 % kleinere Magnetisierung nachgewiesen wie für eine gesättigte Magnetisierung.<sup>[89]</sup> In Abbildung 3.27 sind zwei Arten der Magnetisierung von Magnetit dargestellt. Zum einen wurde ein Magnetfeld von 1,2 T senkrecht zur Magnetitebene angelegt, um die Magnetisierung entlang der Oberflächennormalen zu sättigen. Zum anderen wurde ein externes Magnetfeld von 1 T im 'magic angle' von  $55^\circ$  zur Oberflächennormalen angelegt und vor der Messung wieder ausgeschaltet, um die remanente Magnetisierung in-plane zu messen. Es wurden jeweils zwei Spektren mit entgegengesetztem

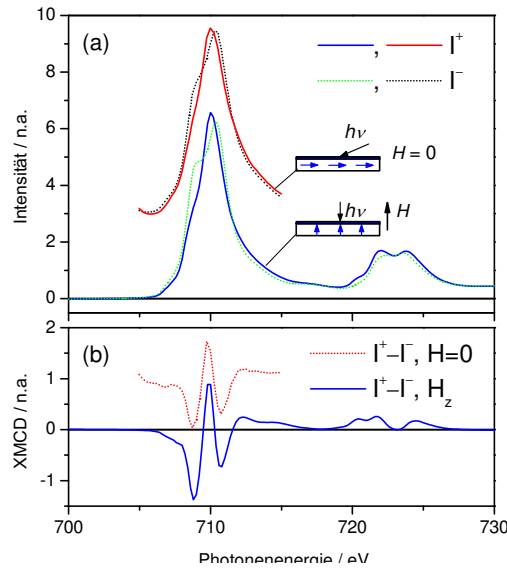


Abbildung 3.27.: Röntgenabsorptionsspektren mit rechts zirkular polarisiertem Licht (oben) und XMCD (unten) von Eisen in Magnetit; durchgezogene Linie und gepunktete Linie für paralleles ( $H^+$ ) und antiparalleles ( $H^-$ ) externes magnetisches Feld senkrecht zur Oberflächennormalen (blau/grün) und in Remanenz ( $H_z$ ) bei  $55^\circ$  (rot/schwarz)

externen Magnetfeld aufgenommen. Der aus den Spektren ermittelte XMCD zeigt im remanenten Fall etwas kleinere Werte als für den XMCD, der aus den Messungen der senkrechten Magnetisierung ermittelt wurde. Dies kommt teilweise durch den Winkel von  $35^\circ$  zwischen dem einfallenden Röntgenstrahl und der Richtung der remanenten Magnetisierung zustande, da die auf den Röntgenstrahl projizierte Magnetisierungskomponente entsprechend kleiner ist, aber auch durch die Tatsache, dass die remanente Magnetisierung kleiner ist als in der Sättigung durch die Bildung von magnetischen Domänen.

Für die Monolagen im Winkel von  $\theta = 0^\circ$  wird nach Gleichungen (3.22) und (3.26) ein induziertes magnetisches Moment von  $\mu_{sum} = 0,04 \mu_B$  erwartet. Der gemessene Wert liegt jedoch bei  $\mu_{sum} = 0,11 \mu_B$ , also fast das Dreifache des berechneten Wertes. Im Gegensatz dazu ist der theoretische Wert bei  $55^\circ$ , unter der Berücksichtigung der Projektion des Moments in die Ebene  $0,22 \mu_B$  und der gemessene  $0,13 \mu_B$ , also kleiner<sup>[84]</sup>. Dieser Unterschied zu den erwarteten Momenten ist auf die Kopplung des Kupfer(II)-Spins mit der Magnetit-Oberfläche zurückzuführen. Bei einer Magnetisierung des Magnetits 'out-of-plane', senkrecht zum Molekül, richtet sich der Spin parallel zur Richtung der Magnetisierung aus. Der Spin des Kupfers koppelt ferromagnetisch mit der Oberfläche, das induzierte magnetische Moment des Kupfers wird vergrößert. Liegt die Richtung der Magnetisierung 'in-plane', in der Ebene des Magnetits, koppelt der Spin

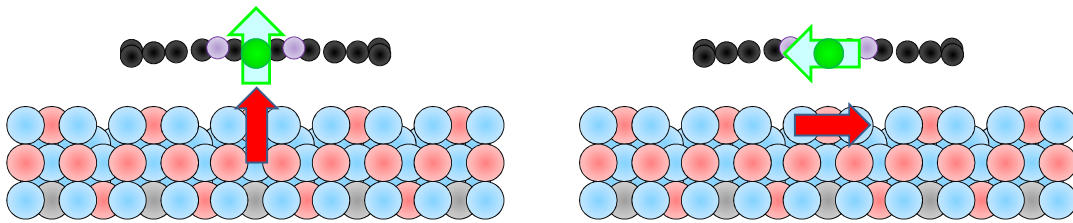


Abbildung 3.28.: Schematische Darstellung der Kopplungen zwischen dem Elektronenspin des Kupferions und dem Magnetit, links - Magnetisierung out-of-plane führt zu ferromagnetisch, rechts - Magnetisierung in-plane führt zu antiferromagnetischer Kopplung

des Kupfers antiferromagnetisch, entsprechend antiparallel zur Magnetisierung des Magnetits. Dadurch wird das induzierte Moment verkleinert. In Abbildung 3.28 sind die Magnetisierungen in den unterschiedlichen Anordnungen qualitativ dargestellt.

Wie in Abbildung 3.25 zu sehen ist, ist der XMCD im remanenten Fall fast nicht mehr messbar. Wird das externe Magnetfeld abgeschaltet und eine Röntgenabsorptionsmessung nur mit der Remanenz des Magnetit als Magnetisierung gemessen, ist der effektive Spinmoment Null. Dies liegt daran, dass der magnetische Dipoloperator antiparallel zum Spinmoment ist und sich die beiden gegenseitig fast aufheben. Trotzdem ist ein kleines XMCD-Signal detektierbar und hat ein entgegengesetztes Vorzeichen im Vergleich zu den anderen Messungen. Sipr et al. stellten fest, dass, im Gegensatz zum Integral, der spektrale Verlauf von  $\langle T \rangle$  das Spinmoment unterschiedlich sein kann und sich beide Anteile nicht unbedingt aufheben müssen<sup>[90]</sup>. Dadurch wird das entgegengesetzte Vorzeichen des XMCD einer antiferromagnetischen Kopplung zugesprochen, da ein negatives Vorzeichen einer ferromagnetischen Kopplung entsprach.

Der Hamiltonian, der die Kopplung in Abhängigkeit der Spinrichtung beschreibt, kann durch Gleichung (3.27) ausgedrückt werden:

$$H = -J_{\perp} \sum_{\langle i,j \rangle} S_{z,i} S_{z,j} - J_{\parallel} \sum_{\langle i,j \rangle} (S_{x,i} S_{x,j} + S_{y,i} S_{y,j}) \quad . \quad (3.27)$$

Mit  $S_j = 2$  für Eisen und  $S_j = 1/2$  für Kupfer ergeben sich für die jeweiligen Kopplungskonstanten  $J_{\perp} = 0,12$  meV und  $J_{\parallel} = -0,11$  meV. Wenn in Gleichung (3.27)  $J_{\perp} = -2J_{\parallel}$  eingesetzt wird, entspricht die resultierende Formel dem Hamiltonian der Austauschwechselwirkung zwischen zwei Dipolen ( $H = -2 \sum_{\langle i,j \rangle} J_{i,j} S_i S_j$ ). Wird nun davon ausgegangen, dass beide Dipole  $2 \text{ \AA}$  von-

einander entfernt sind und Werte für die senkrechte und parallele Kopplung berechnet werden, ergibt sich  $J_{\perp} = 0,05 \text{ meV}$  und  $J_{\parallel} = -0,025 \text{ meV}$ . Diese große Abweichung zeigt, dass die hier gemessene Wechselwirkung nicht durch eine einfache Dipolwechselwirkung beschrieben werden kann, sondern dass die Wechselwirkung anisotrop ist und von der Richtung der Magnetisierung abhängt. Nach Goodenough, Kanamoori und Anderson liegt wahrscheinlich eine Konkurrenz zwischen einem ferromagnetischen Superaustausch vom Eisenion des Magnetits über das Stickstoffatom des Tetraazaporphyrins zum Kupfer(II)-ion  $\text{Fe}-\text{N}-\text{Cu}$  und einem antiferromagnetischen Superaustausch vom Eisenion über das Sauerstoffatom des Magnetits zum Kupfer(II)-ion  $\text{Fe}-\text{O}-\text{Cu}$  vor.<sup>[91,92]</sup> Diese Austauschwege werden durch die Stärke der Spin-Bahn-Kopplung, die für  $e^{-}$ -Löcher sehr groß ist, beeinflusst.<sup>[93]</sup> Wenn die anisotrope Kopplung bei magnetischen Wechselwirkungen dominiert, muss das normale Heisenbergmodell, das den normalen Austausch beschreibt, modifiziert werden. Aber durch die Entdeckung der anisotropen Wechselwirkung, abhängig von der Richtung der Magnetisierung, kann die Spinrichtung des Kupferions, bzw. wahrscheinlich auch die in molekularen Magneten, beeinflusst werden, deren Charakter ebenfalls eine starke Anisotropie bedingt.

## 4. Einführung einer für Rutheniumionen spezifischen Koordinationsmöglichkeit

Ziel dieser Arbeit ist es, ein System zu entwickeln, in dem durch Licht ein Elektronentransfer induziert werden kann. In der Literatur ist dies bereits durch ein Bis(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)-Derivat etabliert (vgl. Abschnitt 2.2). Aus diesem Grund wurde nach einer Koordinationsmöglichkeit gesucht, die in das Tetraazaporphyringerüst Cu4Dinit aus Kapitel 3 synthetisiert werden kann, aber spezifisch für Rutheniumionen ist, so dass das Kupfer(II)-ion aus dem Zentrum des Makrozyklus nicht verdrängt und das in der Reaktion im Überschuss eingesetzte Kupfer(II)-acetat die Koordinationsmöglichkeiten nicht blockieren kann. Da die Komplexbildungskonstante für Rutheniumionen mit 2,2'-Bipyridin und 1,10-Phenanthrolin sehr hoch ist und dadurch sogar Anwendung in der Metallierung von DNA findet<sup>[94]</sup>, wurde die Selektivität für eine 1,10-Phenanthrolin-Koordinationsmöglichkeit untersucht. Dazu wurde der Ligand Tetrapyrido[3,2-a:2',3'-c:3",2"-h:2'''3''']phenazin (Tetrapyridophenazin; Tpphz) synthetisiert, der durch ein größeres konjugiertes  $\pi$ -System die Planarität und Konjugation der Tetraazaporphyrine abbilden soll und zwei 1,10-Phenanthrolin-Bindungstaschen zur Koordination besitzt.<sup>[95]</sup>

### 4.1. Synthese

In der ersten Stufe wurde aus 1,10-Phenanthrolin mit Kaliumbromid in konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion (phenox) hergestellt.<sup>[96]</sup> Aus Phenox wurde nach Bodige et al. durch zwölf Stunden Sieden mit Bariumcarbonat und Hydroxylaminhydrochlorid in Ethanol 1,10-phenanthrolin-5,6-dioxim (Phendioxim) hergestellt. Durch Zutropfen von Hydrazinhydrat in eine siedende Suspension aus Phendioxim mit Palladium auf Aktivkohle wurde danach 5,6-diamino-1,10-phenanthrolin (Phendiamin) synthetisiert.<sup>[97]</sup> Tpphz entstand durch die Kondensationsreaktion von Phenox mit Phendiamin in wenig Essigsäure während einer dreißigminütigen Mikrowellenreaktion bei 120 °C. Die resultierende Suspension wird mit Methanol verdünnt und filtriert. Aus dem Filtrat konnten durch langsames Einengen Kristalle erhalten werden, die röntgenkristallographisch untersucht werden konnten. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

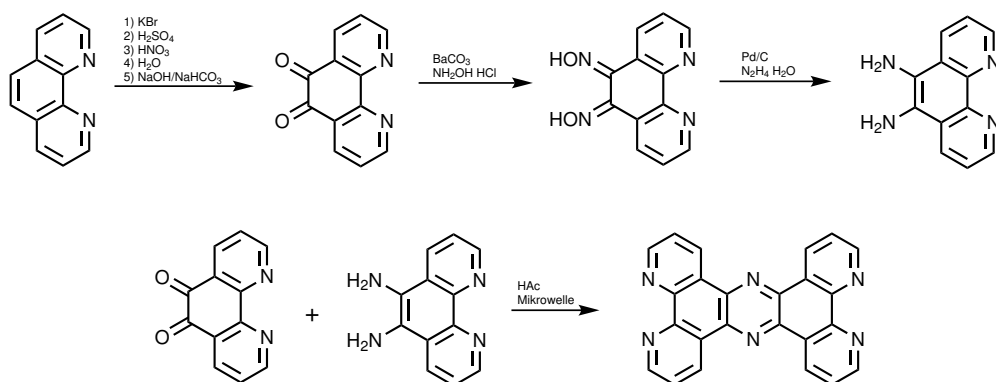


Abbildung 4.1.: Synthese von Tpphz

Das Rutheniumion sollte in Form von Bis(2,2'-bipyridin)ruthenium(II) koordinieren. Dazu wurde der Prekursor Bis(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)-chlorid aus Ruthenium(III)-chlorid, 2,2'-Bipyridin und Lithiumchlorid in Methanol synthetisiert<sup>[98]</sup>, um ihn dann mit Tpphz in Methanol zum Sieden zu erhitzen. Aus der Lösung fiel ein orangebrauner Niederschlag aus, der sich in Dimethylformamid löste und mit Zugabe von Natriumtetrafluorborat und Diffusion von Toluol in die Lösung orangefarbene Kristalle ergab. Die genaue Syntheseabfolge ist in Abbildung 4.2 zu sehen.

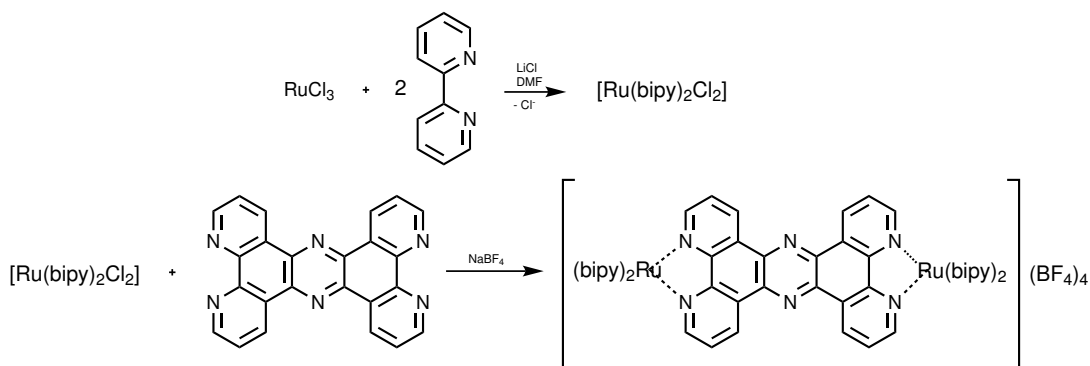


Abbildung 4.2.: Synthese von Bis(2,2'-bipyridin)ruthenium(II) und  $[Ru_2tpphz](BF_4)_4$

Um zu untersuchen, wie sich Kupfer(II)-ionen verhalten, wenn sie die Möglichkeit zur Koordination in einer Phenanthrolintasche erhalten, wurde ebenfalls versucht, Komplexe von Tpphz mit Kupfer(II)-ionen zu kristallisieren. Dazu wurden verschiedene Capping-liganden synthetisiert, die zwei bis drei Koordinationsstellen des Kupferions absättigen sollten, damit das Kupfer(II)-ion die bevorzugten Koordinations quadratisch-planar oder quadratisch-pyramidal zusammen mit Tpphz eingehen kann. Dazu wurden die in Abbildung 4.3 dargestellten Schiffchen Basen aus dem jeweiligen Amin und Aldehyd in Methanol synthetisiert. Für die Kom-

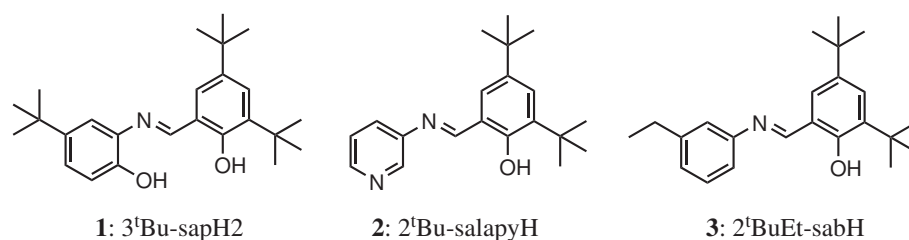


Abbildung 4.3.: Die capping-Liganden von links nach rechts 2,4-Di-tert-butyl-6-[(5-tert-butyl-2-hydroxy-phenylimino)-methyl]-phenol, 2,4-Di-tert-butyl-6-(pyridin-3-yl-iminomethyl)-phenol und 2,4-Di-tert-butyl-6-[(3-ethyl-phenylimino)-methyl]-phenol

plexsynthese mit Kupfer(II)acetat wurde Tpphz mit zwei Äquivalenten Kupfersalz in siedendem Methanol zusammengegeben und nach dreißigminütigem Rühren der in Methanol gelöste Capping-Ligand **1** bzw. **2** zugetropft. Nachdem der ausgefallene Feststoff filtriert wurde und zu den Filtraten verschiedene Gegenionen gegeben wurden, sind aus dem Filtrat mit dem Capping-Liganden **1** ohne zusätzliche Gegenionen und mit Capping-Ligand **2** mit Natriumthiocyanat durch langsames Einengen des Lösungsmittels Kristalle gewachsen. Ligand **3** wurde in situ in siedendem Methanol hergestellt und die Lösung zu der Mischung aus Kupfersalz und Tpphz zugetropft, ohne den Capping-Ligand vorher zu isolieren. Aber auch hier konnten aus dem Filtrat Kristalle erhalten werden, die röntgenkristallographisch untersucht wurden. Die Resultate dieser Reaktionen sind in Abbildung 4.4 zusammengefasst.

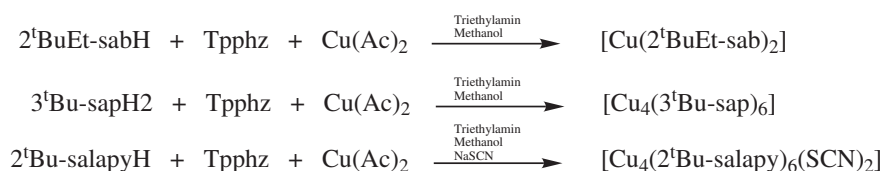


Abbildung 4.4.: Synthese und Ergebnis der Reaktionen der Capping-Liganden mit Kupfer(II)acetat und Tpphz

Es wird klar, dass die Kupfer(II)-ionen nicht an Tpphz koordiniert sind, da die Affinität und dementsprechend die Komplexbildungskonstante zu den Capping-Liganden größer ist als zu Tpphz. Die Phenanthrolintasche ist dadurch gut für die Koordination von Rutheniumionen in der Peripherie eines Makrozyklus wie Tetraazaporphyrinen geeignet, da die Affinität von Rutheniumionen zu Tpphz größer ist, als von Kupferionen. Die in diesem Zusammenhang entstanden Kupferkomplexe mit den jeweiligen Capping-Liganden weisen die interessante magnetische Eigenschaften auf und werden in diesem Kapitel diskutiert.

## 4.2. Kristallstrukturen

### 4.2.1. Tpphz

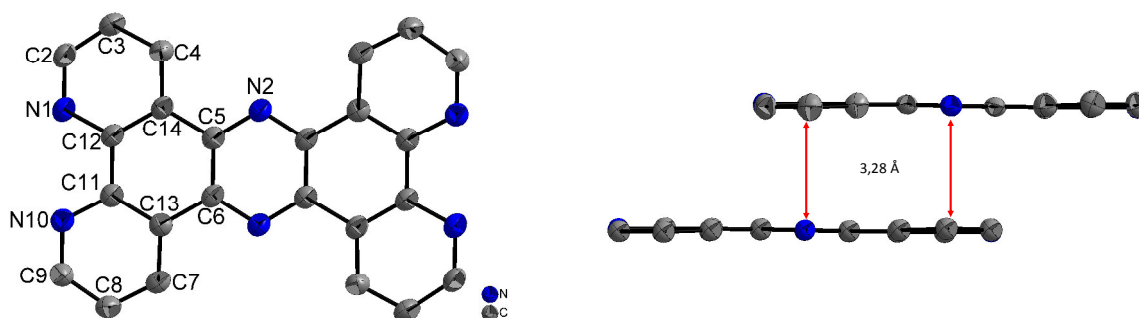


Abbildung 4.5.: Darstellung eines Moleküls Tpphz (links) und eingezeichneter  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung (rechts) mit anisotropen Auslenkungsparametern; auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde für eine bessere Übersicht verzichtet

Tpphz kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P 2_1/n$  mit einem Molekül Essigsäure. In der Elementarzelle sind vier Moleküle Tpphz lokalisiert, wobei jeweils zwei übereinander liegen und sich mit einem Abstand von ca. 3,38 Å im Bereich der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung befinden (vgl. Abbildung 4.5). Das andere Paar liegt nahezu senkrecht über dem ersten Paar Tpphz.

Tabelle 4.1.: Bindungslängen in Tpphz

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
N1 - C2	1,325 (3)	C9 - N10	1,325 (3)	C5 - C6	1,419 (3)
C2 - C3	1,392 (3)	C9 - C8	1,395 (3)	C11 - C12	1,462 (3)
C3 - C4	1,372 (3)	C8 - C7	1,371 (3)	N2 - C5	1,338 (2)
C4 - C14	1,397 (3)	C7 - C13	1,399 (3)		
C14 - C12	1,401 (3)	C13 - C11	1,405 (3)		
N1 - C12	1,354 (2)	C11 - N10	1,358 (3)		

In Tabelle 4.1 sind die Bindungslängen von Tpphz aufgelistet. Sie entsprechen alle den für Phenanthrolin typischen Bindungslängen, auch mit der etwas längeren Bindung zwischen C14-C12 und C13-C11 mit über 1,4 Å und den deutlichen Verlängerungen der Bindungen C5-C6 und C11-C12 1,419 Å, 1,462 Å.<sup>[69]</sup> Die unterschiedlichen Bindungslängen kommen durch die hohe Sterik und das konjugierte  $\pi$ -Elektronensystem des Liganden zustande. Durch die zusätzlichen Elektronen der Stickstoffatome in den äußeren und dem mittleren Ring ist hier die

Coulomb-Anziehung höher und die Bindungslängen kürzer als in dem Ring ohne Stickstoffatom.

#### 4.2.2. $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$

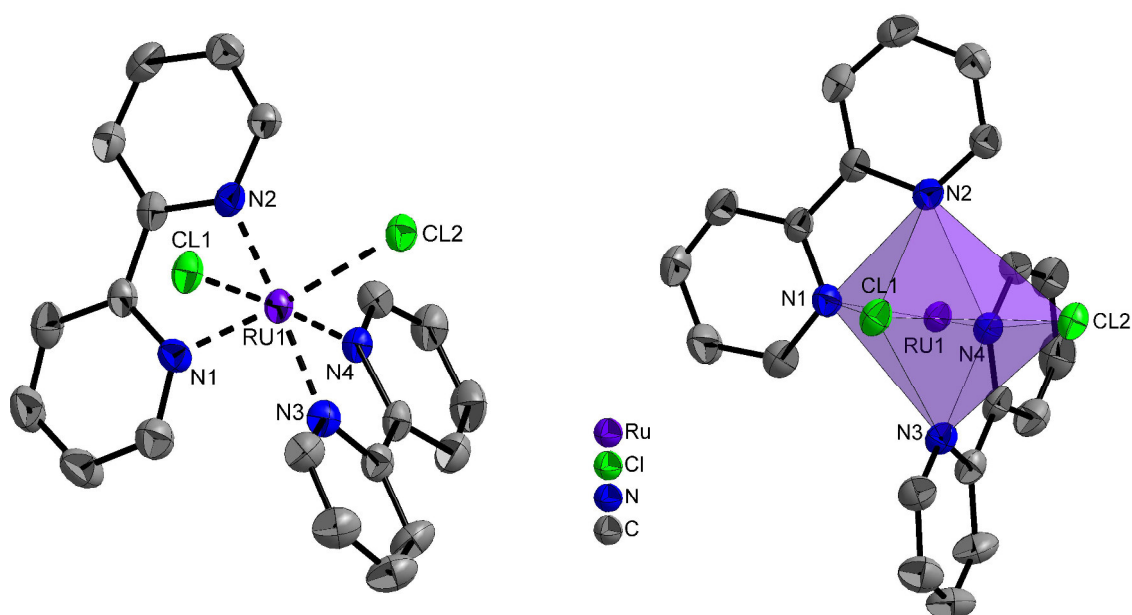


Abbildung 4.6.: Darstellung eines Moleküls  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$  mit anisotropen Auslenkungsparametern; rechts - mit Koordinationspolyeder; auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde für eine bessere Übersicht verzichtet

$[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$  kristallisiert mit einem Molekül Acetonitril in der monoklinen Raumgruppe  $C_{12}/c_1$ . Die in Abbildung 4.6 zu sehende kristallisierte Konfiguration entspricht der rechtshelikalen  $\Delta$ -Konfiguration. Das Ruthenium(II)-ion ist verzerrt oktaedrisch von den beiden Chlorid-Liganden und den vier Stickstoffatomen der zwei 2,2'-Bipyridin-Liganden umgeben (siehe Abbildung 4.6 rechts). Dabei sind die Chloridionen  $0,4 \text{ \AA}$  weiter entfernt als die Stickstoffatome der 2,2'-Bipyridine, was mit der Struktur von Al-Noaimi übereinstimmt, der *cis*- $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$  aus Dichlormethan 2007 kristallisierte.<sup>[99]</sup> Die Stickstoffatome der Bipyridin-Liganden, die gegenüber eines Chloridions liegen (N1 und N4), haben zum Ruthenium(II)-ion (Ru1) eine etwas kürzere Bindungslänge ( $2,02 \text{ \AA}$ ) als die beiden anderen N2 und N3 ( $2,05 \text{ \AA}$ ). Auch diese Tatsache wird durch Al-Noaimi beschrieben (vergleiche Tabelle 4.2).

Die Bindungswinkel, die in Tabelle 4.3 aufgelistet sind, zeigen, dass die Winkel der Stickstoffatome der 2,2'-Bipyridine über das Ruthenium(II)-ion jeweils kleiner sind als die für einen idealen Oktaeder üblichen  $90^\circ$ . Dies ist durch den Abstand der Stickstoffatome im Bipyridin be-

dingt, das sterisch anspruchsvoll und steif ist. Die Winkel zwischen den beiden Bipyridinen ist dementsprechend größer als 90° mit 97,5°. Diese Winkel beeinflussen wiederum die Winkel zu den Chloridionen. N1-Cl1-N2 bzw. N3-Cl2-N4, die einen Winkel von einem Stickstoffatom eines Bipyridins über das Rutheniumion zu einem Chloridion aufspannen, liegen bei jeweils 87°, während die Winkel zu dem anderen Bipyridin größer sind (N3-Ru1-Cl1 95,5°; N2-Ru1-Cl2 95,4°). Die Achsen des Oktaeders N3-Ru1-N2, N1-Ru1-Cl2 und Cl1-Ru1-N4 unterstreichen mit 174° die Verzerrung deutlich.

Tabelle 4.2.: Ausgewählte Bindungslängen von  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$  und Vergleich mit der Literatur<sup>[99]</sup>

Bindung	Länge / Å	
	$[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$	$[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]^{[99]}$
Ru1 - N1	2,023 (6)	2,031 (3)
Ru1 - N2	2,054 (6)	2,052 (2)
Ru1 - N3	2,045 (6)	2,052 (2)
Ru1 - N4	2,017 (5)	2,031 (3)
Ru1 - Cl1	2,431 (7)	2,4179 (9)
Ru1 - Cl2	2,442 (8)	2,4179 (9)

Tabelle 4.3.: Ausgewählte Bindungswinkel von  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$  und Vergleich mit der Literatur<sup>[99]</sup>

Winkel	Winkel / °	
	$[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$	$[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]^{[99]}$
N4 - Ru1 - N1	92,6 (2)	91,08 (15)
N4 - Ru1 - N3	78,8 (2)	79,47 (11)
N1 - Ru1 - N3	97,0 (2)	99,59 (11)
N4 - Ru1 - N2	98,1 (2)	99,59 (11)
N1 - Ru1 - N2	78,7 (2)	79,47 (11)
N3 - Ru1 - N2	174,6 (2)	178,68 (19)
N4 - Ru1 - Cl1	174,3 (7)	174,38 (8)
N1 - Ru1 - Cl1	87,9 (7)	88,07 (7)
N3 - Ru1 - Cl1	95,5 (6)	95,19 (8)
N2 - Ru1 - Cl1	87,5 (5)	85,72 (8)
N4 - Ru1 - Cl2	87,3 (6)	88,07 (7)
N1 - Ru1 - Cl2	174,0 (8)	174,38 (8)
N3 - Ru1 - Cl2	88,8 (6)	85,72 (8)
N2 - Ru1 - Cl2	95,4 (7)	95,19 (8)
Cl1 - Ru1 - Cl2	92,87 (6)	93,31 (5)

#### 4.2.3. $[(\text{Ru}(\text{bipy})_2)_2\text{Tpphz}](\text{BF}_4)_4$

Der zweikernige Rutheniumkomplex  $[(\text{Ru}(\text{bipy})_2)_2\text{Tpphz}](\text{BF}_4)_4$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P 2<sub>1</sub>/c mit vier DMF Molekülen. Abbildung 4.7 zeigt einen Ausschnitt der Kristall-

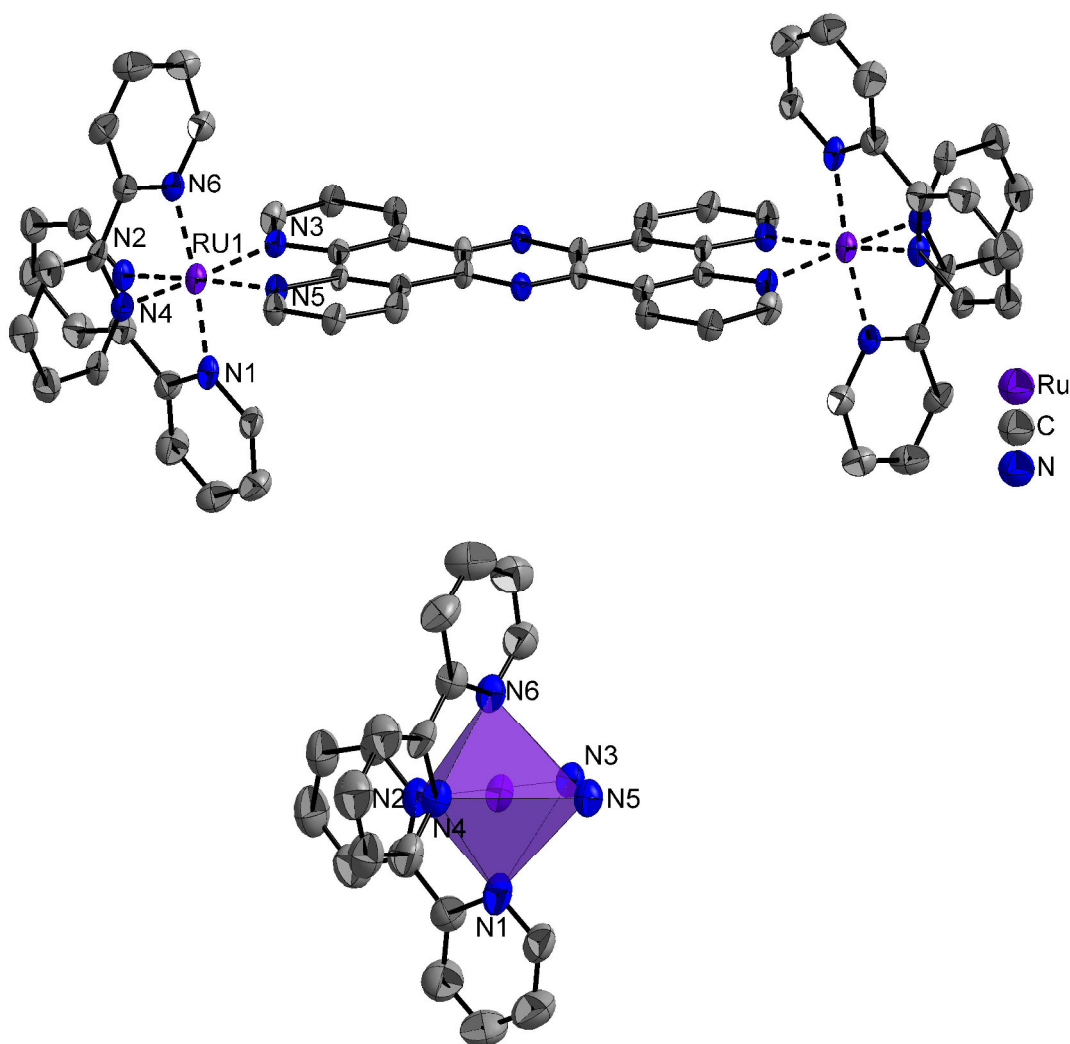


Abbildung 4.7.: Darstellung eines Moleküls  $\Lambda\text{-}\Lambda\text{-}[(\text{Ru}(\text{bipy})_2)_2\text{Tpphz}]^{4+}$  mit anisotropen Auslenkungsparametern; unten - mit Koordinationspolyeder - die Ellipsoide entsprechen oben einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %, unten 50 %, auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde für eine bessere Übersicht verzichtet

struktur ohne Gegenionen und Wasserstoffatome. Der Komplex kristallisiert in der  $\lambda\text{-}\lambda\text{-}$ Konfiguration. Die Bindungslängen, die in Tabelle 4.4 aufgelistet sind, weichen geringfügig von dem zweikernigen Rutheniumkomplex von Herold mit Hexafluorophosphat als Gegenion ab.<sup>[100]</sup> So sind die Ruthenium-bipy Bindungen etwas kürzer (ca. 2,047 Å), während sie mit Hexafluorophosphat 2,061 Å für Ru2 bzw. 2,052 Å für Ru1 betragen. Kristallisiert der zweikernige Komplex mit Nitrat als Gegenion, schwanken die Längen zwischen 2,028 und 2,13 Å.<sup>[95]</sup> Die Bisswinkel der Bipyridine entsprechen mit N1-Ru1-N4 bzw. N2-Ru1-N6 96,9° und 97,1° denen in der Literatur bekannten Bisswinkel (Herold 97,6° / 95,8°). Der Bisswinkel des Tpphz N5-RU1-N3 79,6° ist ebenfalls identisch (Herold 79,6° / 79,3°; Bolger 77,8°-79,8°). Trotz der etwas höhe-

Tabelle 4.4.: Ausgewählte Bindungslängen von  $[(Ru(bipy)_2)_2Tpphz](BF_4)_4$  und Vergleich mit  $[(Ru(bipy)_2)_2Tpphz](PF_6)_4^{[100]}$ 

Bindung	Länge / Å	
	$[(Ru(bipy)_2)_2Tpphz](BF_4)_4$	$[(Ru(bipy)_2)_2Tpphz](PF_6)_4$
Ru1 - N1	2,049 (8)	2,067 (8) / 2,051 (7)
Ru1 - N2	2,060 (7)	2,062 (8) / 2,057 (7)
Ru1 - N4	2,033 (8)	2,064 (7) / 2,049 (7)
Ru1 - N6	2,047 (8)	2,054 (8) / 2,053 (7)
Ru1 - N3	2,071 (7)	2,055 (7) / 2,061 (6)
Ru1 - N5	2,055 (7)	2,080 (7) / 2,062 (7)

 Tabelle 4.5.: Ausgewählte Bindungswinkel von  $[(Ru(bipy)_2)_2Tpphz](BF_4)_4$  und Vergleich mit  $[(Ru(bipy)_2)_2Tpphz](PF_6)_4^{[100]}$ 

Winkel	Winkel / °	
	$[(Ru(bipy)_2)_2Tpphz](BF_4)_4$	$[(Ru(bipy)_2)_2Tpphz](PF_6)_4$
N4 - Ru1 - N6	78,6 (3)	79,2 (3) / 78,6 (3)
N4 - Ru1 - N1	96,9 (3)	97,6 (3) / 95,8 (3)
N6 - Ru1 - N1	173,9 (3)	172,4 (3) / 173,9 (3)
N4 - Ru1 - N5	95,8 (3)	96,5 (3) / 96,3 (3)
N6 - Ru1 - N5	89,2 (3)	90,0 (3) / 85,7 (3)
N1 - Ru1 - N5	95,3 (3)	97,2 (3) / 97,3 (3)
N4 - Ru1 - N2	89,8 (3)	88,7 (3) / 88,7 (3)
N6 - Ru1 - N2	97,1 (3)	94,1 (3) / 98,6 (3)
N1 - Ru1 - N2	78,7 (3)	78,9 (3) / 78,8 (3)
N5 - Ru1 - N2	172,3 (3)	173,9 (3) / 174,0 (3)
N4 - Ru1 - N3	173,5 (3)	174,4(3) / 174,6 (3)
N6 - Ru1 - N3	96,6 (3)	96,6 (3) / 97,9 (3)
N1 - Ru1 - N3	88,2 (3)	87,0 (3) / 87,9 (3)
N5 - Ru1 - N3	79,6 (3)	79,6 (3) / 79,3 (2)
N2 - Ru1 - N3	95,3 (3)	95,4 (3) / 95,9 (2)

ren Symmetrie in  $[(Ru(bipy)_2)_2Tpphz](BF_4)_4$ , das im Gegensatz zu  $[(Ru(bipy)_2)_2Tpphz](PF_6)_4$  ein Inversionszentrum enthält, ist das Ruthenium(II)-ion verzerrt oktaedrisch von den Liganden umgeben, was auf die festen Winkel der zweizähligen Chelatliganden zurückzuführen ist.

#### 4.2.4. $[Cu(2^tBuEt-sab)_2]$

Mit dem zweizähligen Ligand  $2^tBu-Etbzph$ , der ein Stickstoff- und ein Sauerstoffatom als Koordinationsstellen aufweist, entsteht eine einkernige Verbindung mit Cu(II), die in Abbildung 4.8 dargestellt ist. Zwei Liganden umschließen das Kupferion tetraedrisch. Die Verbindung kristal-

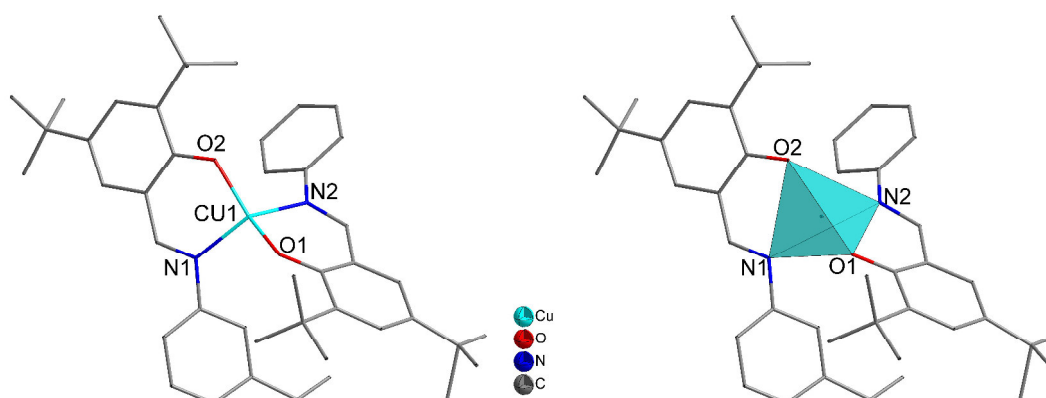

 Abbildung 4.8.: 'Wire and Stick'-Darstellung eines Moleküls  $[\text{Cu}(2^t\text{BuEt-sab})_2]$  (links) mit Polyeder (rechts)

 Tabelle 4.6.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{Cu}(2^t\text{BuEt-sab})_2]$ 

Bindung	Länge / Å	Winkel	Winkel / °
Cu1 - O1	1,9 (5)	O1 - Cu1 - O2	145 (10)
Cu1 - O2	1,9 (5)	O1 - Cu1 - N2	95 (10)
Cu1 - N2	2,0 (6)	O2 - Cu1 - N2	100 (10)
Cu1 - N1	2,0 (7)	O1 - Cu1 - N1	101 (10)
		O2 - Cu1 - N1	95 (10)
		N2 - Cu1 - N1	126 (10)

lisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Der Datensatz war allerdings schlecht, so dass nur eine Verfeinerung mit dem Programm Schelxl-97 durchgeführt werden konnte. Dadurch sind die in Tabelle 4.6 zusammengefassten Bindungslängen und -winkel mit einem verhältnismäßig großen Fehler behaftet. Trotzdem lässt sich die etwas kürzere Cu1-O1 bzw. Cu1-O2 Bindung mit 1,9 Å im Vergleich zur Kupfer-Stickstoffbindung (Cu1-N1, Cu2-N2) mit 2,0 Å erkennen und entspricht so den von Barnajee et al. gefundenen Messwerten für den einkernigen Kupferkomplex Bis-(N-3-acetophenylsalicylaldiminato)Kupfer(II) (Cu-O: 2,02 Å, Cu-N: 1,91 Å).<sup>[101]</sup> Die Koordinationsumgebung des Kupferions ist verzerrt tetraedrisch, da die Winkel hier, genauso wie in der Literatur, von denen des idealen Tetraeders (109,5°) abweichen. Normalerweise bevorzugt ein Kupfer(II)-ion die quadratisch pyramidale bzw. quadratisch planare Umgebung. Aber auf Grund der Planarität und Sterik der Schiffischen Basen Liganden, wird das Kupferion in eine eher tetraedrische Umgebung gezwungen.<sup>[102]</sup>

#### 4.2.5. $[\text{Cu}_4(3^t\text{Bu-sap})_6]$

Der dreizählige Ligand  $3^t\text{Bu-sapH}_2$  führt mit Kupfer(II)-acetat zu einem vierkernigen Kupferkomplex, der in der tetragonalen Raumgruppe  $I 4_1/a$  kristallisiert. Ein Kupfer(II)-ion wird von den zwei Sauerstoffatomen (O1, O2) und dem Stickstoffatom (N1) des Capping-Liganden in einer Ebene umgeben, während wiederum ein Sauerstoffatom (O1i) des nächsten Liganden die quadratisch planare Umgebung des Kupferions komplettiert. So sind die vier Kupfer(II)-ionen untereinander über eine Sauerstoffbrücke (O1) verknüpft und bilden so eine Kubanstruktur, da auf einer Seite die Ionen so weit auseinander sind, dass keine Bindung entstehen kann (2,964 Å). Die genaue Koordinationsumgebung des vierkernigen Komplexes ist in Abbildung 4.9 rechts dargestellt.

Eine ähnliche Struktur wurde von Constable et al. mit einem Zink(II)-ion als Metallion realisiert. Der Ligand enthält zusätzlich noch eine Ethoxy-Gruppe in ortho-Position zu einem Phenol, dadurch entstehen zwei Kubanstrukturen nebeneinander, die sich eine Seite teilen.<sup>[103]</sup> Von der Grundstruktur ist sie aber zu  $[\text{Cu}_4(3^t\text{Bu-sap})_6]$  identisch. Die Bindungslängen zwischen den Zinkionen und den Sauerstoffatomen sind mit 2,015 Å länger als in dem Kupferkomplex (Cu1-O1

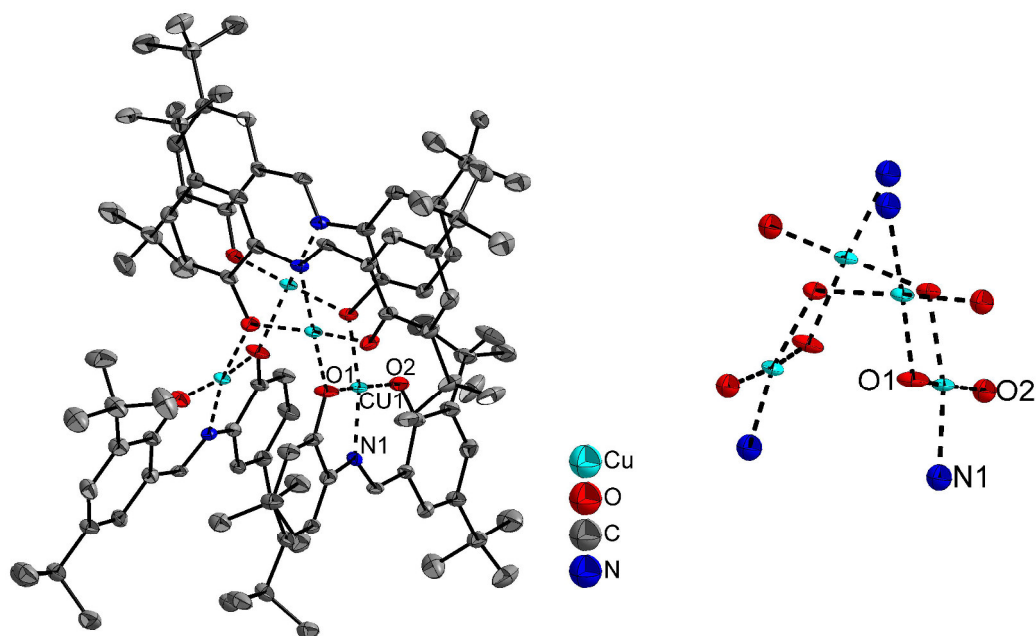


Abbildung 4.9.: Darstellung eines Moleküls  $[\text{Cu}_4(3^t\text{Bu-sap})_6]$  mit anisotropen Auslenkungsparametern (links) und die direkte quadratisch planare Umgebung der Kupfer(II)-ionen (rechts), die Aufenthaltswahrscheinlichkeit beträgt 30%, auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde für eine bessere Übersicht verzichtet

Tabelle 4.7.: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{Cu}_4(3^t\text{Bu-sap})_6]$ 

Bindung	Länge / Å	Winkel	Winkel / °
Cu1 - O2	1,872 (8)	O2 - Cu1 - O1	172,1 (4)
Cu1 - O1	1,926 (8)	O2 - Cu1 - N1	94,9 (3)
Cu1 - N1	1,931 (8)	O1 - Cu1 - N1	84,9 (3)
Cu1 - O1i	1,972 (7)	O2 - Cu1 - O1i	92,6 (3)
		O1 - Cu1 - O1i	88,9 (4)
		N1 - Cu1 - O1i	168,1 (3)

1,926 Å, Cu1-O2 1,872 Å, vgl. Tabelle 4.7). Ebenso verhält es sich mit den Bindungen zu dem Stickstoffatom der Schiffschen Base mit Cu1-N1 1,931 Å, während der Abstand in der Literatur 2,048 Å beträgt. Das Kupfer(II)-ion hat im Gegensatz zu dem Zink(II)-ion mit  $d^{10}$  eine  $d^9$ -Konfiguration und somit eine stärkere Anziehung zu den Donoratomen. Außerdem ist ein Zink(II)-ion etwas größer im Durchmesser und somit sind die Bindungen ebenfalls etwas länger. Die Bindung Cu1-O2 ist die kürzeste, da der Ligand mit N1-Cu1-O2 einen Sechsring zur Koordination bilden kann, während für N1-Cu2-O2 ein Fünfring entsteht. Dies spiegelt sich auch in den Winkeln in Tabelle 4.7 wider, da der Winkel O2-Cu1-N1 mit 94,9° größer ist als O1-Cu1-N1 mit 84,9°. Die Umgebung des Kupferions ist entsprechend verzerrt und die Achsen über das Kupferion mit O2-Cu1-O1 172,1° und N1-Cu1-O1i 168,1° ungleich 180°.

#### 4.2.6. $[\text{Cu}_4(2^t\text{Bu-salapy})_6(\text{SCN})_2]$

 Tabelle 4.8.: Ausgewählte Bindungslängen von  $[\text{Cu}_4(2^t\text{Bu-salapy})_6(\text{SCN})_2]$  und Vergleich mit der Literatur<sup>[104,105]</sup>

Bindung	Länge / Å	
	$[\text{Cu}_4(2^t\text{Bu-salapy})_6(\text{SCN})_2]$	$[\text{Cu}(\text{salapy})_2]_n$
Cu1 - O1	1,880 (8)	1,897 (2) <sup>[105]</sup>
Cu1 - O3	1,913 (9)	1,891 (3) <sup>[105]</sup>
Cu1 - N2	1,966 (12)	1,994 (3) <sup>[105]</sup>
Cu1 - N4	1,990 (11)	1,986 (3) <sup>[105]</sup>
Cu2 - O6	1,918 (8)	1,900 <sup>[104]</sup>
Cu2 - N7	1,960 (12)	2,021 <sup>[104]</sup>
Cu2 - N8	2,026 (11)	2,021 <sup>[104]</sup>
Cu2 - N5	2,093 (11)	2,021 <sup>[104]</sup>
Cu2 - N9	2,329 (10)	2,693 <sup>[104]</sup>

In der Literatur wurde von Noro et al. 2000 das erste Mal eine zweidimensionale Struktur mit dem Liganden salapyH und einem Übergangsmetall synthetisiert,<sup>[104]</sup> während Dong et al. mit halogeniertem salapyH nur einkernige Komplexe erhielt.<sup>[105,106]</sup> In dieser Arbeit konn-

te ein vierkerniger Kupferkomplex synthetisiert werden, der in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  kristallisiert. Eine 'Wire and Stick'-Darstellung ist in Abbildung 4.10 zu sehen. Im Gegensatz zu den in der Literatur bekannten Komplexen, die durch die Koordination der, durch Depro-

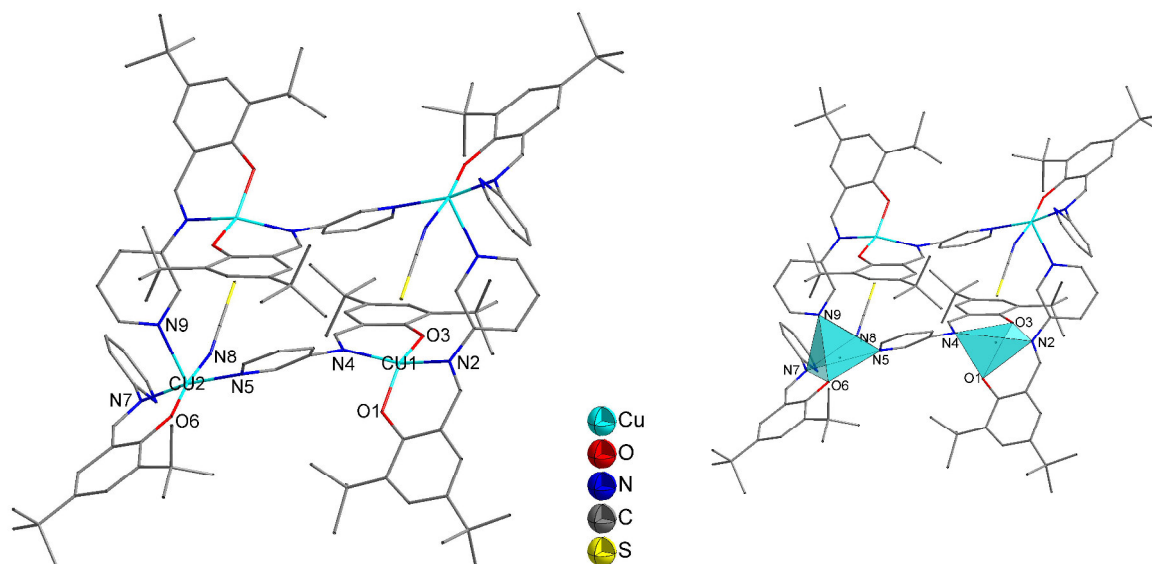


Abbildung 4.10.: 'Wire and Stick'-Darstellung eines Moleküls  $[\text{Cu}_4(2^t\text{Bu-salapy})_6(\text{SCN})_2]$ , auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde für eine bessere Übersicht verzichtet

Tabelle 4.9.: Ausgewählte Bindungswinkel von  $[\text{Cu}_4(2^t\text{Bu-salapy})_6(\text{SCN})_2]$  und Vergleich mit der Literatur<sup>[104,105]</sup>

Winkel	Winkel / °	
	$[\text{Cu}_4(2^t\text{Bu-salapy})_6(\text{SCN})_2]$	$[\text{Cu}(\text{salapy})_2]_n$
O1 - Cu1 - O3	149,3 (4)	159,31 (12) <sup>[105]</sup>
O1 - Cu1 - N2	94,5 (5)	92,73 (13) <sup>[105]</sup>
O3 - Cu1 - N2	93,0 (4)	90,91 (13) <sup>[105]</sup>
O1 - Cu1 - N4	90,3 (4)	89,99 (13) <sup>[105]</sup>
O3 - Cu1 - N4	94,8 (4)	93,27 (13)
N2 - Cu1 - N4	156,0 (5)	160,68 (13) <sup>[105]</sup>
O6 - Cu2 - N7	92,0 (5)	90 <sup>[104]</sup>
O6 - Cu2 - N8	172,8 (5)	180 <sup>[104]</sup>
N7 - Cu2 - N8	90,4 (5)	90 <sup>[104]</sup>
O6 - Cu2 - N5	88,1 (4)	90 <sup>[104]</sup>
N7 - Cu2 - N5	169,5 (5)	180 <sup>[104]</sup>
N8 - Cu2 - N5	88,3 (5)	90 <sup>[104]</sup>
O6 - Cu2 - N9	96,8 (4)	
N7 - Cu2 - N9	95,7 (4)	
N8 - Cu2 - N9	89,7 (4)	
N5 - Cu2 - N9	94,7 (4)	

tonierung der Phenole, negativen Schiffchen Basen Capping-Liganden neutral sind, wird bei  $[\text{Cu}_4(2^t\text{Bu-salapy})_6(\text{SCN})_2]$  die zweifach positive Ladung durch zwei Thiocyanate ausgeglichen, die mit dem Stickstoffatom an zwei der Kupfer(II)-ionen koordinieren. In der eindimensionalen Struktur von Noro et al. ist das Kupferion quadratisch pyramidal umgeben, während es bei Dong et al. in den Einkernen verzerrt quadratisch planar umgeben ist. In dem hier diskutierten vierkernigen Komplex sind, durch das Inversionszentrum, zwei Kupferionen quadratisch pyramidal und zwei verzerrt quadratisch planar umgeben. Das pyramidale Kupferion ( $\text{Cu}_2$ ) nutzt das Stickstoffatom der Schiffchen Base (N7) und das Phenolsauerstoffatom (O6) eines Liganden, während die Pyridinfunktionalität bei diesem Liganden nicht koordiniert. Zwei weitere Koordinationsstellen des  $\text{Cu}_2$  werden von den Pyridinstickstoffatomen (N5 und N9) von weiteren  $2^t\text{Bu-salapy}$ -Liganden abgesättigt, wobei  $\text{Cu}_2\text{-N}_9$  die Jahn-Teller-Achse bildet ( $\text{Cu}_2\text{-N}_9$  2,329 Å). Die offene Koordinationsstelle in der Ebene wird durch ein Thiocyanat (N8) besetzt. Ähnlich wie bei Noro et al. ist die Bindung zu dem Sauerstoffatom ( $\text{Cu}_2\text{-O}_6$  1,918) kürzer als zu den Stickstoffatomen ( $\text{Cu}_2\text{-N}$  ca. 2,0 Å). Die quadratisch pyramidale Umgebung in  $[\text{Cu}_4(2^t\text{Bu-salapy})_6(\text{SCN})_2]$  ist etwas verzerrt. Während N7-Cu2-N8 noch nahezu einen Winkel von  $90^\circ$  bilden, weichen die anderen Winkel stärker von  $90^\circ$  und die Diagonalen von  $180^\circ$  ab (vgl. Tabelle 4.9).

Die verzerrte quadratisch planare Koordinationsumgebung hat im Schnitt etwas kürzere Bindungslängen als die quadratisch pyramidale. Die Bindungen zum Sauerstoffatom sind, in Übereinstimmung mit der Literatur, kürzer als die zu den Stickstoffatomen ( $\text{Cu}_1\text{-O}$  ca. 1,9 Å,  $\text{Cu}_1\text{-N}$  ca. 1,975 Å; vgl. Tabelle 4.8). Die Winkel der Donoratome der Liganden über das Kupferion weichen von den idealen  $90^\circ$  stärker ab als bei Dong et al. was durch eine stärkere Verzerrung der Ebene durch die Planarität des Liganden und dem damit verbundenen sterischen Anspruch verursacht wird.

## 4.3. SQUID

### 4.3.1. $[\text{Cu}(2^t\text{BuEt-sab})_2]$

Abbildung 4.11 zeigt die Messung der magnetischen Suszeptibilität, die bei 1 T in einem Bereich von 2–300 K gemessen wurde. Bei hohen Temperaturen entspricht der  $\chi T$ -Wert mit  $0,443 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  dem Wert für einen ungekoppelten Spin mit  $S = 1/2$  und einem g-Wert von

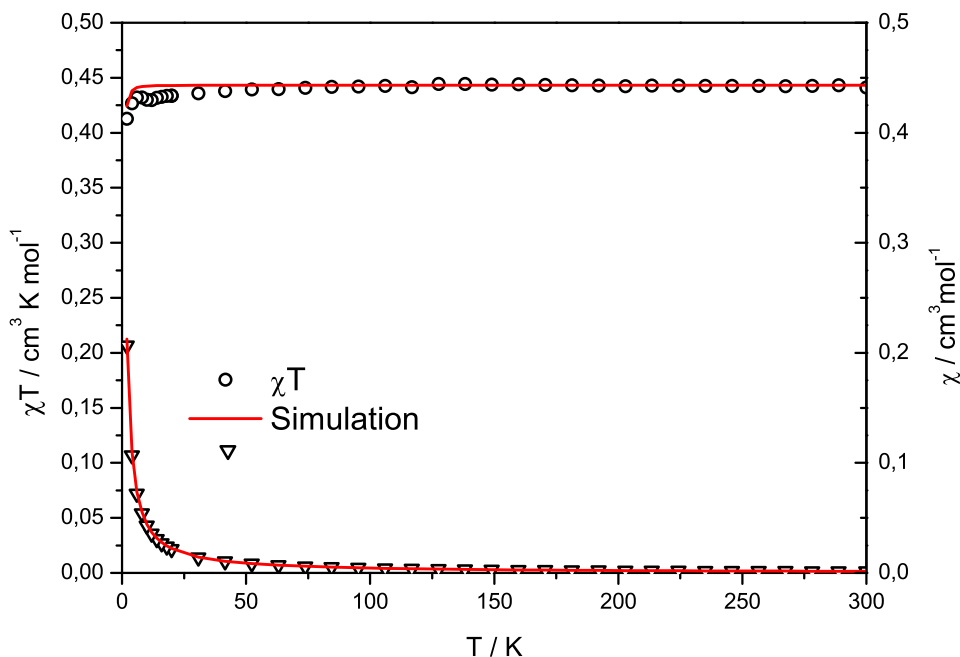


Abbildung 4.11.: Messung der magnetischen Suszeptibilität von  $[\text{Cu}(\text{2}^t\text{BuEt-sab})_2]$  in einem Temperaturbereich von 2–300 K bei 1 T

$g = 2,174$  für das Kupfer(II)-ion. Im Tieftemperaturbereich ist die Streuung der Messpunkte etwas größer, aber trotzdem ist noch ein Absinken der Messpunkte zu erkennen, was auf Sättigungseffekte durch die Besetzung des Grundzustandes zurückzuführen ist. Für die Simulation wurde außerdem ein temperaturunabhängiger Paramagnetismus von  $100 \times 10^{-6}$  emu angenommen.

#### 4.3.2. $[\text{Cu}_4(\text{3}^t\text{Bu-sap})_6]$

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität von  $[\text{Cu}_4(\text{3}^t\text{Bu-sap})_6]$  wurde ebenfalls bei 1 T in einem Temperaturbereich von 2–300 K durchgeführt. Abbildung 4.12 zeigt die  $\chi T$ -Werte, die gegen die Temperatur aufgetragen wurden. Der Verlauf der Kurve zeigt deutlich eine antiferromagnetische Kopplung. Das Kopplungsschema der vier Kupferionen ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Auf Grund der Kubanstruktur des vierkernigen Kupferkomplexes, in der die Kupferionen über jeweils ein Sauerstoffatom zu den jeweils nächsten Kupferionen verbrückt sind, gibt es vier mögliche Kopplungswege. So existiert ein Kopplungsweg zwischen  $\text{Cu}_1$  und  $\text{Cu}_2$ ,  $\text{Cu}_1$  und  $\text{Cu}_3$ ,  $\text{Cu}_4$  und  $\text{Cu}_3$  und  $\text{Cu}_4$  und  $\text{Cu}_2$ . Diese sind durch die vorhandene Symmetrie gleich  $J = J_{12} = J_{13} = J_{24} = J_{34}$ . Mit einem Wert von  $J = -34 \text{ cm}^{-1}$ , einem  $g$ -Wert von 2,36 für die

Kupfer(II)-ionen und einem temperaturunabhängigen Paramagnetismus von  $698,4 \times 10^{-6}$  emu lassen sich die Messwerte gut simulieren, allerdings muss ebenfalls eine Verunreinigung durch Kupfer(II)oxid von 7% angenommen werden.

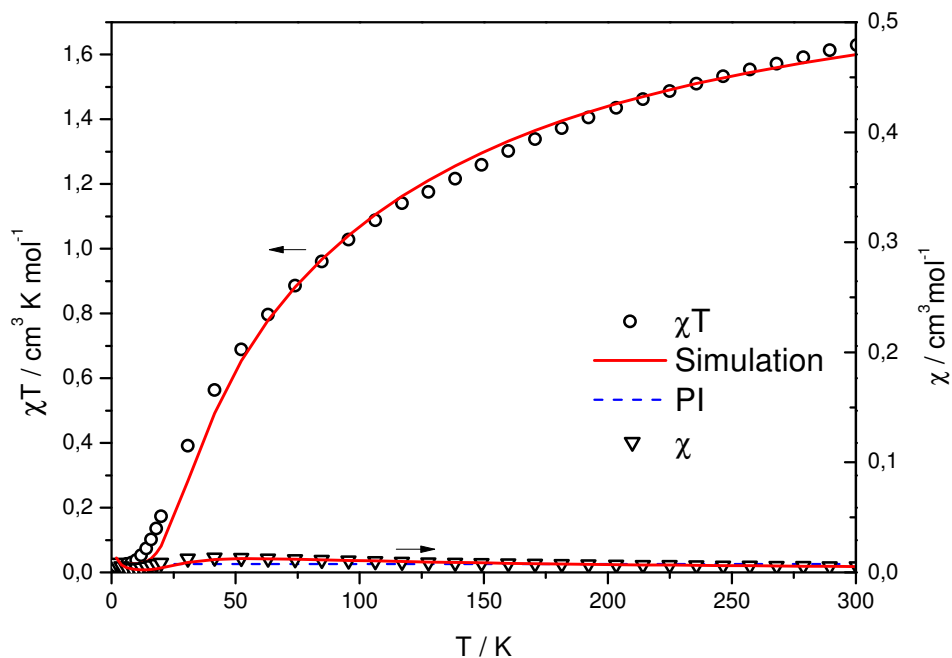


Abbildung 4.12.: Messung der magnetischen Suszeptibilität von  $[\text{Cu}_4(3^t\text{Bu-sap})_6]$  in einem Temperaturbereich von 2–300 K bei 1 T

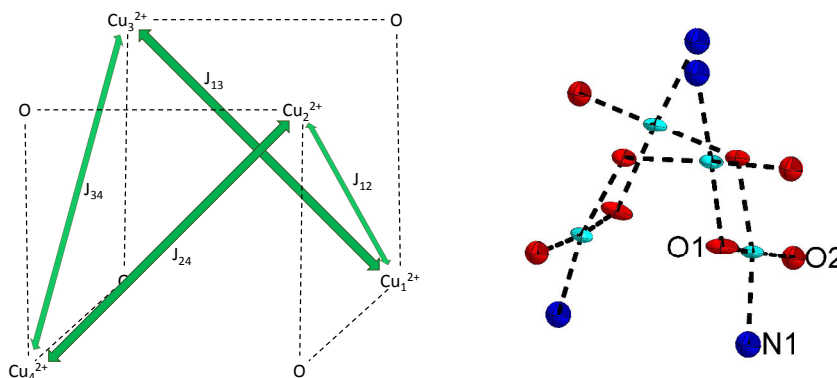


Abbildung 4.13.: links - Kopplungsschema von  $[\text{Cu}_4(3^t\text{Bu-sap})_6]$ ; rechts - Auszug aus der Kristallstruktur

4.3.3.  $[\text{Cu}_4(2^t\text{Bu-salapy})_6(\text{SCN})_2]$

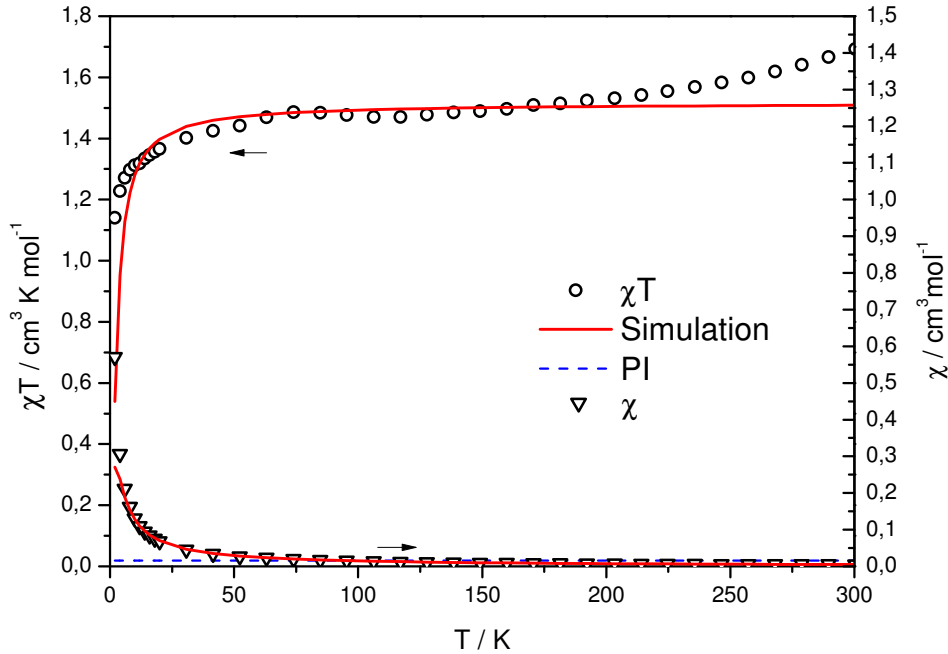


Abbildung 4.14.: Messung der magnetischen Suszeptibilität von  $[\text{Cu}_4(2^t\text{Bu-salapy})_6(\text{SCN})_2]$  in einem Temperaturbereich von 2–300 K bei 1 T

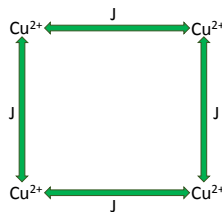


Abbildung 4.15.: Kopplungsschema von  $[\text{Cu}_4(2^t\text{Bu-salapy})_6(\text{SCN})_2]$

Wie die vorherigen Messungen, wurde auch die magnetische Suszeptibilität für  $[\text{Cu}_4(2^t\text{Bu-salapy})_6(\text{SCN})_2]$ , gezeigt in Abbildung 4.14, bei 1 T in einem Bereich von 2–300 K gemessen. Die Abweichungen im hohen Temperaturbereich von der Simulation für einen vierkernigen Kupferkomplex mit einem g-Wert von 2,05 für alle Kupferionen beruhen auf Kupferoxid, das sich noch in der Probe befindet und somit einen weiteren Beitrag auf die Messwerte addiert. Bei ca. 150 K zeigen die Daten einen  $\chi T$ -Wert von  $1,501 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , was vier ungekoppelten Spins mit  $S = 1/2$  unter der Annahme des oben genannten g-Wertes, entspricht. Für die Simulation wurde weiterhin ein temperaturunabhängiger Paramagnetismus von  $200 \times 10^{-6} \text{ emu}$  angenommen und eine paramagnetische Verunreinigung (PI) von 5%. Die antiferromagnetische Kopp-

lung folgt dem in Abbildung 4.15 dargestellten Kopplungsschema. Dabei sind alle Kupferionen über das Stickstoffatom des Pyridins und der Schiffschen Base gleich weit voneinander entfernt (siehe Abbildung 4.10). Dadurch sind die Kopplungskonstanten  $J$  gleich und werden mit dem Wert  $J = -1,1 \text{ cm}^{-1}$  simuliert.



## 5. Cu3Dinit1Dicnq

In Kapitel 3 wurden die Eigenschaften des Kupfer(II)-tetraazaporphyrins Cu4Dinit und die Wechselwirkung zwischen dem zentralen Kupferion und Magnetit in Abhängigkeit der Magnetisierungsrichtung untersucht. Um eine Koordinationsmöglichkeit für ein Rutheniumion in der Peripherie des Cu4Dinit zu realisieren, wird in diesem Kapitel ein Tetraazaporphyrin mit der in Kapitel 4 eingeführten Koordinationstasche für ein Ruthenium(II)-ion hergestellt. Es wurden entsprechend ein Kupfer(II)- und Zink(II)-tetraazaporphyrin mit nur sechs 4-*tert*-butylphenyl-Substituenten und einer Phenanthrolin ähnlichen Koordinationstasche synthetisiert und der elektronische Einfluss des Rutheniumions auf das Kupfer und das Ringsystem des Liganden untersucht.

### 5.1. Synthese

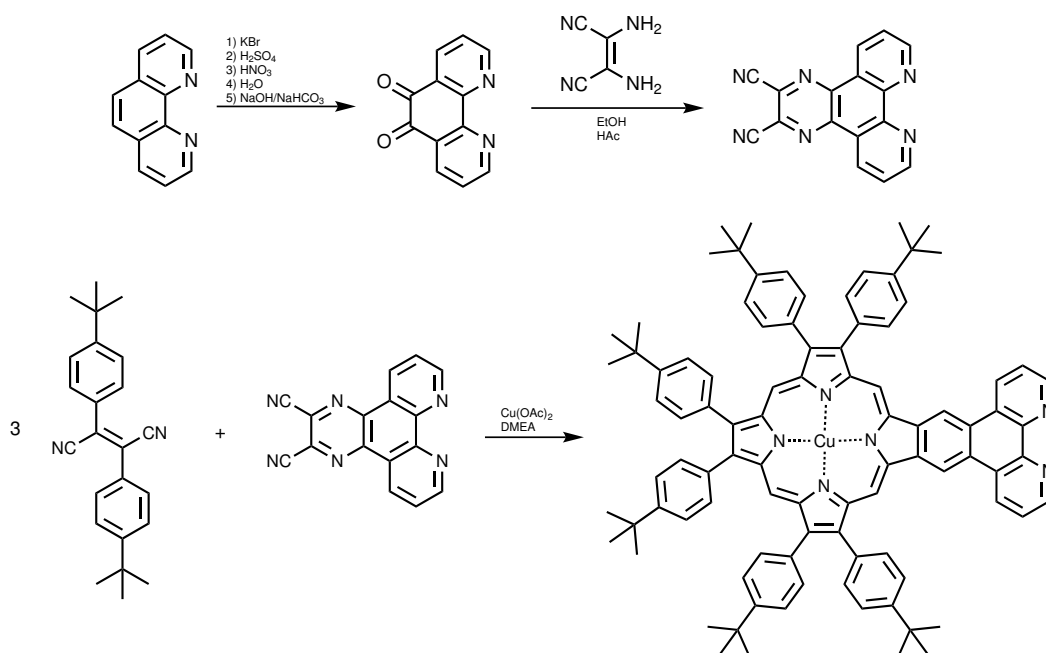


Abbildung 5.1.: Synthese von Cu3Dinit1Dicnq

Das Cu3Dinit1Dicnq besteht aus zwei Vorstufen - dem Bis(4-*tert*-Butylphenyl)fumarodinitril, wie es in Kapitel 3 schon für Cu4Dinit hergestellt wurde und aus Dicnq, Pyrazino[2,3-*f*][1,10]-

phenanthrolin-2,3-dicarbonitril, das durch die Nitrilgruppen die Phenanthrolin ähnliche Koordinationstasche in den Makrozyklus einbringen kann. In der ersten Stufe des Dicnq wurde, wie auch schon bei tpphz, aus 1,10-Phenanthrolin mit Kaliumbromid in konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion (phenox) hergestellt.<sup>[96]</sup> In der zweiten Stufe fand eine Kondensationsreaktion zwischen phenox und 2,3-Diaminomaleonitril in heißem Ethanol mit Essigsäure zum Dicnq statt.<sup>[107]</sup> Die Reaktion zum Cu<sub>3</sub>Dinit1Dicnq war, wie das Cu<sub>4</sub>Dinit, eine Templatreaktion. Hier wurden die Liganden stöchiometrisch in einem Verhältnis von drei zu eins mit Kupfer- bzw. Zinkacetat gemörsert und dann unter Argon mit Dimethylethanolamin versetzt. Die Suspension wurde für 30 min bei 180°C in der Mikrowelle erhitzt, bevor der entstandene dunkle Feststoff filtriert und mit Dichlormethan gewaschen wurde. Das gesamte Reaktionsschema ist in Abbildung 5.1 zu sehen.

Um in die Koordinationstasche ein Rutheniumion zu binden, wurde Cu<sub>3</sub>Dinit1Dicnq mit Ruthenium(III)chlorid in DMF in der Mikrowelle auf 180°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Suspension filtiert und mit wenig Methanol gewaschen. Leider sind die Makrozyklen weder mit noch ohne koordiniertem Rutheniumion kristallisiert. Um Kristalle zu erhalten, wurde ebenfalls noch ein anderer Weg der Synthese der Verbindung Cu<sub>3</sub>Dinit1Dicnq-1Ru, also mit einem koordinierten Rutheniumion, beschrieben. Hier wurde erst ein Prekursor der Ruthenium(II)-Phenanthrolin-Tasche synthetisiert, um danach das Tetraazaporphyrin herzustellen. Dafür wurde, wie in dem vorherigen Kapitel, aus Ruthenium(III)-chlorid und 2,2'-Bipyridin mit Lithiumchlorid erst Bis(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)-chlorid synthetisiert.<sup>[98]</sup> Mit Dicnq und Natriumhexafluorophosphat in Methanol entstand der Prekursor für die Templatsynthese in der Mikrowelle mit Dinit und Kupferacetat.<sup>[108]</sup> Eine weitere Möglichkeit war, aus Bis(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)-

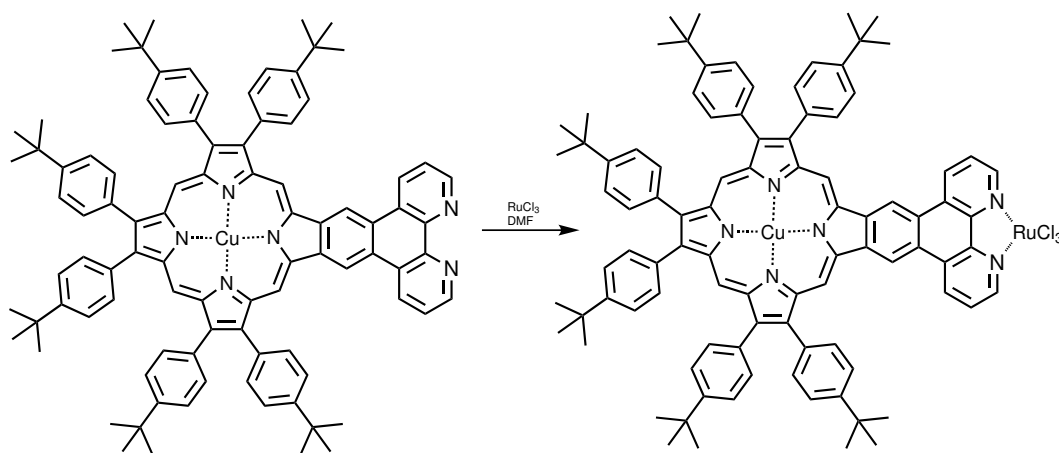
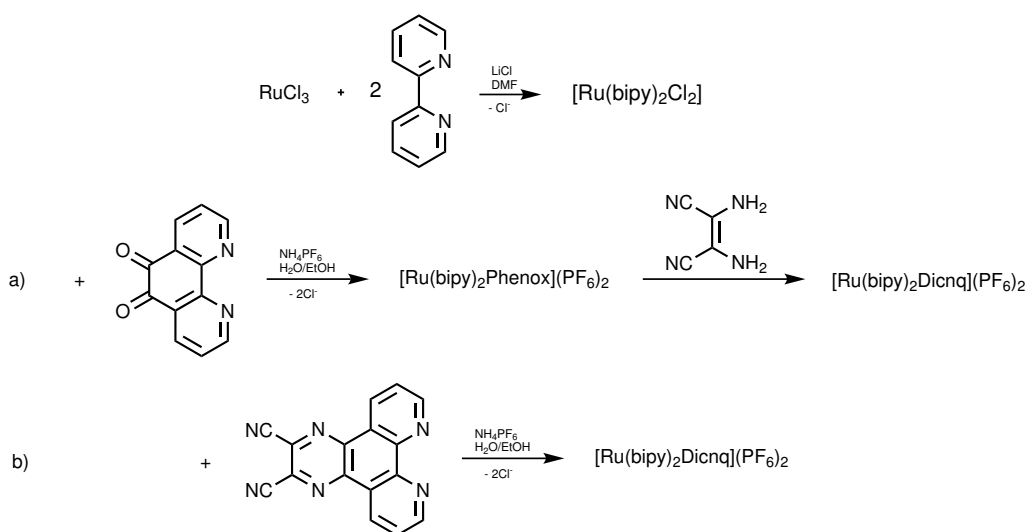


Abbildung 5.2.: Synthese von Cu<sub>3</sub>Dinit1Dicnq

Abbildung 5.3.: Synthese von  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Dicnq}](\text{PF}_6)_2$ 

chlorid mit phenox einen Komplex zu formen, der mit 2,3-Diaminomaleonitril ebenfalls zu dem entsprechenden Prekursor umgesetzt wurde. Die Synthesen sind in Abbildung 5.3 zusammengefasst. Trotz dieses neuen Syntheseweges, wurden auch bei der Umsetzung im Autoklaven mit einer langsamen Abkühlrate nur Kristalle von dem zu erwartenden Nebenprodukt des Cu<sub>4</sub>Dinit erhalten. In den entsprechenden Reaktionen entstanden außerdem Kristalle von Dicnq und den Prekursoren  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{phenox}](\text{PF}_6)_2$  und  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Dicnq}](\text{PF}_6)_2$ , deren Strukturen im Folgenden diskutiert werden.

## 5.2. Kristallstrukturen

### 5.2.1. Dicnq

Abbildung 5.4 zeigt die Kristallstruktur eines Moleküls Dicnq mit anisotropen Auslenkungsparametern. Es kristallisiert mit einem Molekül 1,2-Dichlorbenzol in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Dicnq und 1,2-Dichlorbenzol liegen in der Elementarzelle mit einem Abstand von ca. 3,44 Å versetzt übereinander, was im Bereich der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen liegt. Tabelle 5.1 fasst alle Bindungslängen von Dicnq zusammen. Die Bindungen zwischen Stickstoffatomen und Kohlenstoffatomen N1-C2/C6, N8-C9/C7, N18-C13/C17 und N15-C14/C15 sind mit 1,34 Å im Schnitt kürzer als die C-C-Bindungen (1,4 Å). Die Nitrilgruppen mit einer Bindungslänge von C19-N2 1,144 und C20-N3 1,145 Å entsprechen der erwarteten C-N Dreifachbindung.

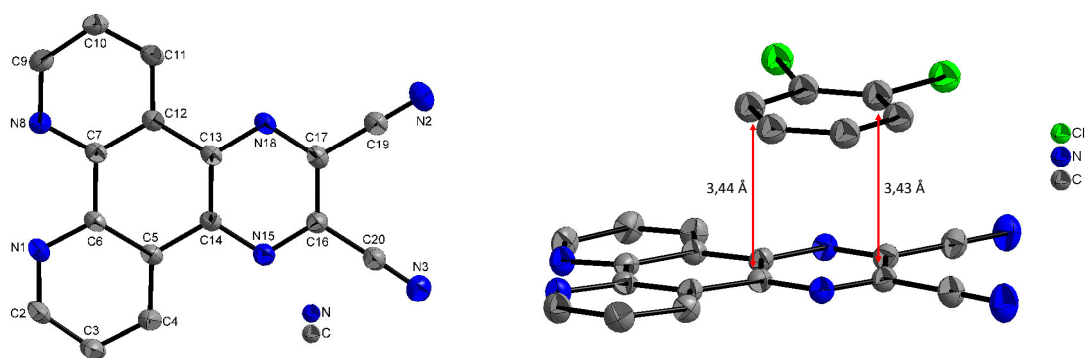


Abbildung 5.4.: Darstellung eines Moleküls Dicnq mit anisotropen Auslenkungsparametern - links; Abstand zu 1,2-Dichlorbenzol in einer asymmetrischen Einheit - rechts

Tabelle 5.1.: Bindungslängen in der Kristallstruktur von Dicnq

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
N1 - C2	1,336 (9)	N8 - C9	1,332 (9)	C12 - C13	1,459 (9)	C5 - C14	1,452 (8)
C2 - C3	1,394 (2)	C9 - C10	1,392 (2)	N18 - C13	1,347 (7)	N15 - C14	1,351 (8)
C3 - C4	1,371 (2)	C10 - C11	1,374 (2)	N18 - C17	1,334 (8)	N15 - C16	1,333 (8)
C4 - C5	1,404 (9)	C11 - C12	1,403 (9)	C17 - C19	1,453 (2)	C16 - C20	1,453 (2)
C5 - C6	1,411 (9)	C12 - C7	1,408 (9)	C19 - N2	1,144 (2)	C20 - N3	1,145 (2)
N1 - C6	1,353 (7)	N8 - C7	1,358 (8)				

### 5.2.2. [Ru(bipy)<sub>2</sub>phenox](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> und [Ru(bipy)<sub>2</sub>Dicnq]Cl<sub>2</sub>

[Ru(bipy)<sub>2</sub>phenox](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> kristallisiert mit einem Molekül Acetonitril in der orthorhombischen Raumgruppe Pcnb, während [Ru(bipy)<sub>2</sub>Dicnq]Cl<sub>2</sub> mit vier Wassermolekülen die orthorhombische Raumgruppe Cccm besitzt. Abbildung 5.5 zeigt die Kristallstruktur der Komplexe mit Koordinationspolyedern. Beide Verbindungen beinhalten in den Symmetrieoperationen eine C<sub>2</sub>-Achse. In [Ru(bipy)<sub>2</sub>Dicnq]Cl<sub>2</sub> wächst der Kristall mit dem Gegenion Chlorid statt Hexafluorophosphat. Ein weiterer Unterschied, der direkt durch die unterschiedliche Koordination der beiden 2,2'-Bipyridine zustande kommt, ist die enantiomere Konfiguration. [Ru(bipy)<sub>2</sub>phenox](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> kristallisiert in der rechtshelikalen Δ-Konfiguration, während [Ru(bipy)<sub>2</sub>Dicnq]Cl<sub>2</sub> die linkshelikale Λ-Konfiguration besitzt. In der Literatur wiederum liegt [Ru(bipy)<sub>2</sub>phendiamin](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> in der Λ- und [Ru(bipy)<sub>2</sub>dppz(CN)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, welches zu Dicnq ähnlicher ist, in der Δ-Konfiguration vor.<sup>[109,110]</sup>

Beide Ruthenium(II)-ionen sind, wie bei [Ru(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], verzerrt oktaedrisch von den vier Stickstoffatomen der 2,2'-Bipyridine und den jeweils zwei Stickstoffatomen des Phenox- bzw. Dicnq-Liganden umgeben. Die Bindungslängen zwischen dem Ruthenium(II)-ion und den Stick-

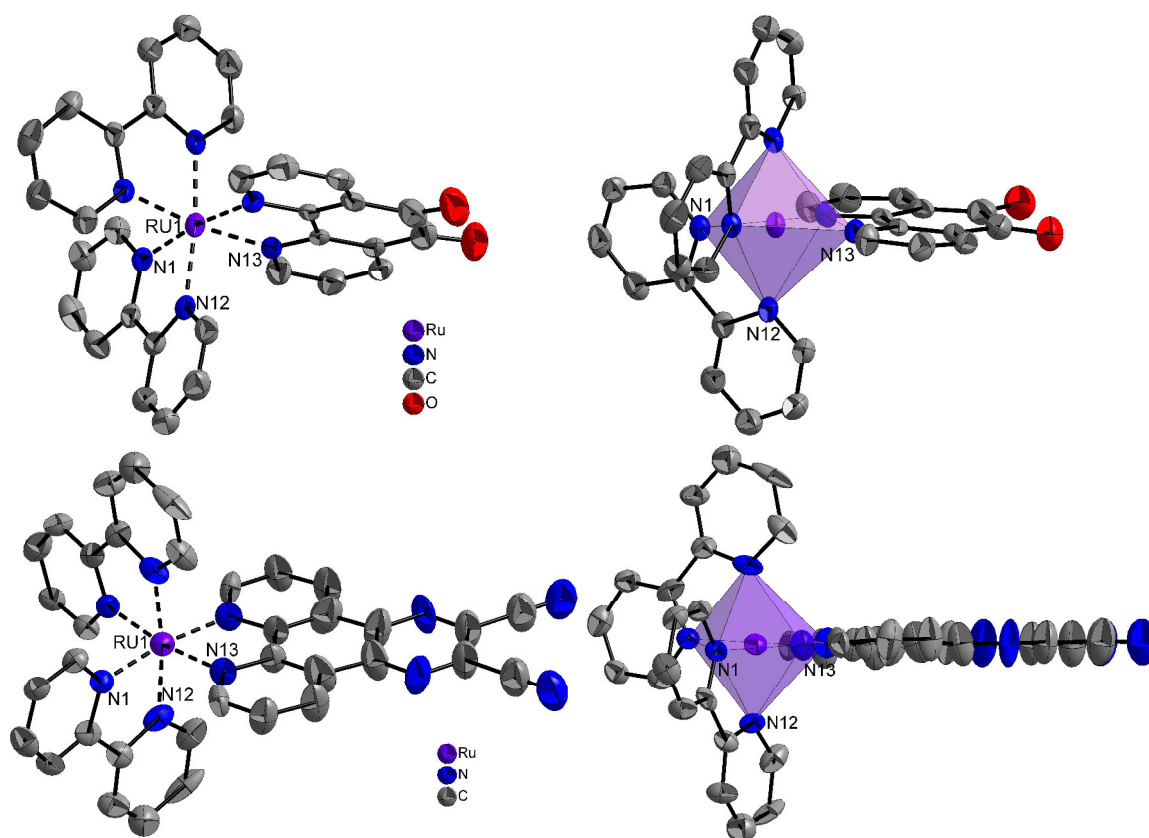


Abbildung 5.5.: Darstellung eines Moleküls  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{phenox}](\text{PF}_6)_2$  mit anisotropen Auslenkungsparametern (oben) und  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Dicnq}]\text{Cl}_2$  (unten); rechts - mit Koordinationspolyeder

Tabelle 5.2.: Ausgewählte Bindungslängen von  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{phenox}](\text{PF}_6)_2$  und  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Dicnq}]\text{Cl}_2$

Bindung	Länge / Å	
	$[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{phenox}](\text{PF}_6)_2$	$[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Dicnq}]\text{Cl}_2$
Ru1 - N1	2,060 (4)	2,069 (9)
Ru1 - N12	2,071 (4)	2,05 (0)
Ru1 - N13	2,063 (4)	2,05 (0)

stoffatomen unterscheiden sich nur geringfügig, sie sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Die Winkel, die zwischen den Stickstoffatomen der Liganden über das Ruthenium(II)-ion aufgespannt werden, weichen mit der Ausnahme von N13-Ru1-N12 ( $90,1^\circ$ ) alle deutlich von den idealen  $90^\circ$  eines perfekten Oktaeders ab. Die Bisswinkel der Bipyridine N1-Ru1-N12 entsprechen mit  $78,5^\circ$  und  $78,7^\circ$  denen für Bipyridine üblichen Winkeln. Auch die Winkel des N13-Ru1-N13i Phenox- und Dicnq-Liganden befinden sich in dieser Größenordnung (N13-Ru1-N13i  $78,9^\circ$  und  $79,0^\circ$ ), was ebenfalls von Chakraborty<sup>[109]</sup> ( $79,4^\circ$ ) und dem  $\text{dppz}(\text{CN})_2$

(79,01°) von Rusanova<sup>[110]</sup> gefunden wurde. Abgesehen von diesen Winkeln weisen die Achsen N1i-Ru1-N13 und N12i-Ru1-N12 der Oktaeder mit 172,0° und 173,6° für den Phenox-Komplex und 172,0° und 171,6° für den Dicnq-Komplex ebenfalls auf die Verzerrung des Oktaeders durch die zusätzlichen Phenox bzw. Dicnq Liganden hin.

Tabelle 5.3.: Ausgewählte Bindungswinkel von [Ru(bipy)<sub>2</sub>phenox](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> und [Ru(bipy)<sub>2</sub>Dicnq]Cl<sub>2</sub>

Winkel	Winkel / °	
	[Ru(bipy) <sub>2</sub> phenox](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	[Ru(bipy) <sub>2</sub> Dicnq]Cl <sub>2</sub>
N1i - Ru1 - N1	88,8 (2)	92,1 (5)
N1 - Ru1 - N12	78,5 (6)	78,7 (4)
N1 - Ru1 - N13	96,5 (6)	94,7 (4)
N13 - Ru1 - N13i	78,9 (2)	79,0 (5)
N1 - Ru1 - N12i	96,9 (6)	95,4 (4)
N13 - Ru1 - N12i	94,9 (6)	96,4 (4)
N13 - Ru1 - N12	90,1 (6)	90,1 (4)
N1i - Ru1 - N13	172,0 (6)	172,0 (4)
N12i - Ru1 - N12	173,6 (2)	171,6 (6)

### 5.3. UV/Vis-Spektroskopie

Abbildungen 5.6 und 5.7 zeigen die UV/Vis-Spektren von Cu3Dinit1Dicnq und Zn3Dinit1Dicnq jeweils vor und nach der Umsetzung mit Ruthenium(III)chlorid. Die Verbindungen wurden auf Grund ihrer schlechten Löslichkeit mit Bariumsulfat gemörsert und in Reflektion gemessen. Für einen besseren Vergleich wurde diese jedoch in die Absorption umgerechnet. Die Q-Bande von Cu3Dinit1Dicnq ist gegenüber Cu4Dinit aus Kapitel 3 um 6 nm rotverschoben, da durch das Austauschen eines Bis(4-*tert*-Butylphenyl)-fumarodinitril (Dinit-Liganden) durch einen Dicnq-Liganden das konjugierte  $\pi$ -System größer geworden ist und somit weniger Energie zur Anregung eines Elektrons von  $a_{1u} \rightarrow e_g$  nötig ist. Der B-Übergang hat sich um 2 nm geringfügig geändert, während der MLCT-Übergang mit 474 nm jetzt bei größeren Wellenlängen zu sehen ist als in Cu4Dinit auf Grund der geänderten  $\pi$ -Elektronendichte durch Dicnq, wie schon bei der Q-Bande. Wird nun Cu3Dinit1Dicnq mit Ruthenium(III)-chlorid umgesetzt, verändert sich das Spektrum erneut. Die Q-Bande liegt mit 636 nm nun in der Mitte der Absorption von Cu4Dinit und Cu3Dinit1Dicnq, während die B-Bande wieder die gleiche Absorptionswellenlänge wie in Cu4Dinit hat. Auch der charge transfer Übergang ist im Vergleich zu Cu3Dinit1Dicnq um 4 nm etwas blauverschoben. Die Verschiebung zu wieder etwas niedrigeren Wellenlängen von Cu3Dinit1Dicnq-1Ru zu Cu3Dinit1Dicnq der Q- und MLCT-Bande liegt an der Koordination

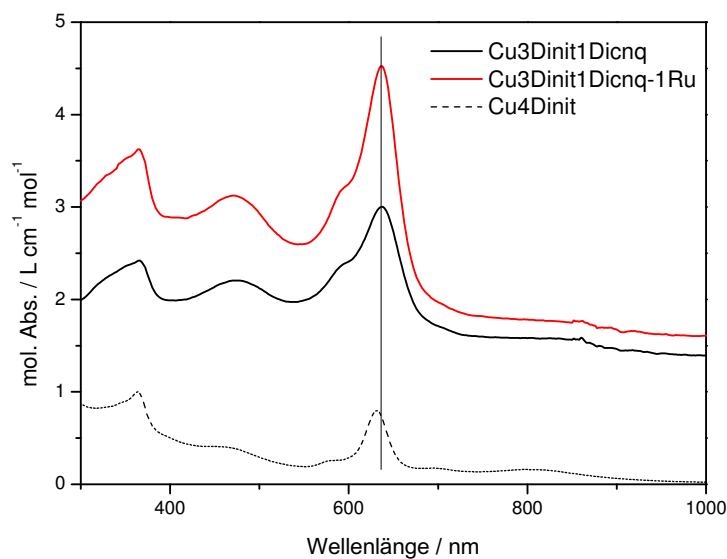


Abbildung 5.6.: Auf eins normierte UV/Vis-Spektren von Cu3Dinit1Dicnq und Cu3Dinit1Dicnq-1Ru im Vergleich mit Cu4Dinit

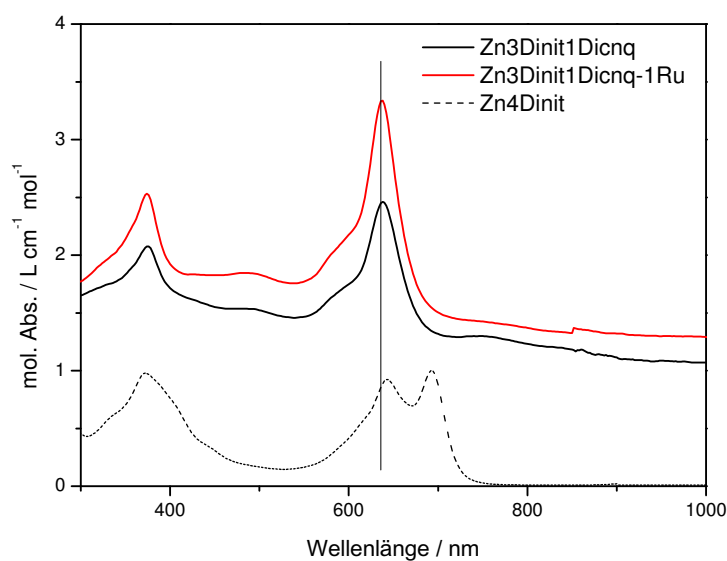


Abbildung 5.7.: Auf eins normierte UV/Vis-Spektren von Zn3Dinit1Dicnq und Zn3Dinit1Dicnq-1Ru im Vergleich mit Zn4Dinit

des Rutheniumions. Dieses beeinflusst die energetische Lage des Makrozyklus dahingehend, dass das HOMO (Q-Bande) sowie das Orbital, an dem das Kupfer(II)-ion maßgeblich beteiligt ist, (MLCT) energetisch geringfügig abgesenkt wird.

In Zn<sub>3</sub>Dinit1Dicnq ist die Q-Bande mit 638 nm ebenfalls um 4 nm gegenüber der Bande von Zn<sub>4</sub>Dinit verschoben, genauso wie die Q-Bande von Zn<sub>3</sub>Dinti1Dicnq-1Ru. In diesem Spektrum wird noch einmal der Unterschied zwischen den einzelnen Molekülen im Feststoff und in Lösung bemerkbar, da die Absorptionsbande der in der Suspension vorliegenden zusammengelagerten Moleküle bei 692 nm nicht mehr beobachtbar ist. Die Anregung  $a_{2u} \rightarrow e_g$  (B-Bande) ist mit 276 nm 4 nm rotverschoben, während sie in Zn<sub>3</sub>Dinit1Dicnq-1Ru wieder zwischen Zn<sub>4</sub>Dinit und Zn<sub>3</sub>Dinit1Dicnq liegt. Die Erklärung ist hier, wie für die Makrozyklen mit einem Kupfer(II)-ion als Zentralmetall, wieder die Änderung des  $\pi$ -Elektronensystems durch Dicnq und die Beeinflussung der energetischen Lage der Molekülorbitale durch die Koordination eines Ruthenium(II)-ions. Auch wird in Zn<sub>3</sub>Dinti1Dicnq-1Ru ein Übergang bei 483 nm sichtbar, der sich für Zn<sub>3</sub>Dinit1Dicnq nur angedeutet hat. Diese entspricht vermutlich den MLCT-Übergängen für das Rutheniumion mit Stickstoffliganden wie Dicnq. Für eine bessere Übersicht sind die Werte der Absorptionsbanden alle in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Die Q-Bande wird im Vergleich von einem Kupfer(II)- zu einem Zink(II)-ion in M<sub>4</sub>Dinit etwas stärker beeinflusst (Unterschied Cu  $\rightarrow$  Zn +10 nm), während die Banden in M<sub>3</sub>Dinit1Dicnq aufeinander liegen und in M<sub>3</sub>Dinit1Dicnq-1Ru um +2 nm verschoben sind. Dies deutet darauf hin, dass die beteiligten Orbitale des Übergangs in M<sub>3</sub>Dinit1Dicnq nicht von dem zentralen Metall beeinflusst werden und sich somit durch einen Austausch nicht verändern. In M<sub>3</sub>Dinit1Dicnq-1Ru ist die Beeinflussung minimal, während in M<sub>4</sub>Dinit die zentralen Metallionen maßgeblich die Energien der Molekülorbitale und somit die Absorptionsübergänge verändern. Für die B-Bande wiederum ist der Unterschied zwischen Cu und Zn mit ca. 10 nm für alle Systeme gleich und befinden sich zudem alle in dem gleichen Energiebereich. Somit wird die B-Bande von der Art des zentralen Metallions stark beeinflusst, aber nicht durch die Peripherie oder zusätzlich koordinierte Metallionen.

Tabelle 5.4.: Übergänge der Absorptionsspektren von M<sub>3</sub>Dinit1Dicnq, M<sub>3</sub>Dinit1Dicnq-1Ru im Vergleich mit M<sub>4</sub>Dinit (M = Zn,Cu)

	Übergang	M <sub>4</sub> Dinit		M <sub>3</sub> Dinit1Dicnq		M <sub>3</sub> Dinit1Dicnq-1Ru	
		Cu $\lambda$ / nm	Zn $\lambda$ / nm	Cu $\lambda$ / nm	Zn $\lambda$ / nm	Cu $\lambda$ / nm	Zn $\lambda$ / nm
Q	$a_{1u} \rightarrow e_g$	632	642	638	638	636	638
N	MLCT	458		474		470	483
B	$a_{2u} \rightarrow e_g$	364	372	366	376	364	374

## 5.4. SQUID

Abbildung 5.8 zeigt die Messung der Suszeptibilität von Cu<sub>3</sub>Dinit<sub>1</sub>Dicnq in einem Bereich von 2-300 K bei 1 T. Die Daten wurden mit einem g-Wert für das Kupferion von  $g = 2,065$  und einem TIP (temperature independent paramagnetism) von  $170 \times 10^{-6}$  emu simuliert. Die Messwerte entsprechen mit einem  $\chi T$ -Wert von  $0,398 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  bei hohen Temperaturen denen für ein ungekoppeltes Spinsystem. Im Tieftemperaturbereich ab ca. 25 K wird eine antiferromagnetische Kopplung zwischen den einzelnen Cu<sub>3</sub>Dinit<sub>1</sub>Dicnq-Molekülen durch den Raum sichtbar. Die Wechselwirkung wird hier mit einer Theta-Weiß-Temperatur von  $-1 \text{ K}$  ( $1 \text{ K} \hat{=} 1,6 \text{ cm}^{-1}$ ) simuliert, da sich nur ein Elektronenspin in dem Molekül befindet und somit keine Kopplungskonstante  $J$  für intramolekulare Wechselwirkung auftreten kann.

Die magnetische Messung von Cu<sub>3</sub>Dinit<sub>1</sub>Dicnq-1Ru ist in Abbildung 5.9 dargestellt, die ebenfalls in einem Temperaturbereich von 2-300 K und einem externen Magnetfeld von 1 T durchgeführt wurde. Der  $\chi T$ -Wert entspricht mit  $0,687 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  zwei ungekoppelten Spins von jeweils  $S = 1/2$  und den g-Werten von  $g_1 = 2,0$  und  $g_2 = 1,9$ . Da hier der Elektronenspin des Rutheniumions mit dem Elektronenspin des Kupferions innerhalb des Moleküls koppelt, kann von einer antiferromagnetischen Kopplungskonstante  $J = -1,2 \text{ cm}^{-1}$  ausgegangen werden. Der Hamilton-Operator, nach Heisenberg, Dirac und van Vleck, der diese Kopplung beschreibt, ist in Gleichung (5.1) wiedergegeben.

$$\hat{H}_{HDVV} = -2J_{12}\hat{S}_1\hat{S}_2 \quad . \quad (5.1)$$

Auch für Cu<sub>3</sub>Dinit<sub>1</sub>Dicnq-1Ru gibt es einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus von  $180 \times 10^{-6}$  emu. Das Pulver enthielt eine paramagnetische Verunreinigung (PI) durch Kupferoxid, ähnlich wie in Kapitel 4 bei  $[\text{Cu}_4(2^t\text{Bu-salapy})_6(\text{SCN})_2]$ , von 6% mit einem Spin von  $S = 0,5$ .

Die intermolekulare Wechselwirkung für Cu<sub>3</sub>Dinit<sub>1</sub>Dicnq durch den Raum ist mit  $-1,6 \text{ cm}^{-1}$  größer als die intramolekulare Wechselwirkung zwischen den Spins des Rutheniumions und dem Kupferion mit  $J = -1,2 \text{ cm}^{-1}$ . Vermutlich liegen die zentralen Kupferionen der Makrozyklen in Cu<sub>3</sub>Dinit<sub>1</sub>Dicnq durch eine übereinandergestapelte Anordnung der einzelnen Moleküle näher beieinander als die Entfernung des Kupferions von dem Rutheniumion in einem Molekül Cu<sub>3</sub>Dinit<sub>1</sub>Dicnq-1Ru groß ist.

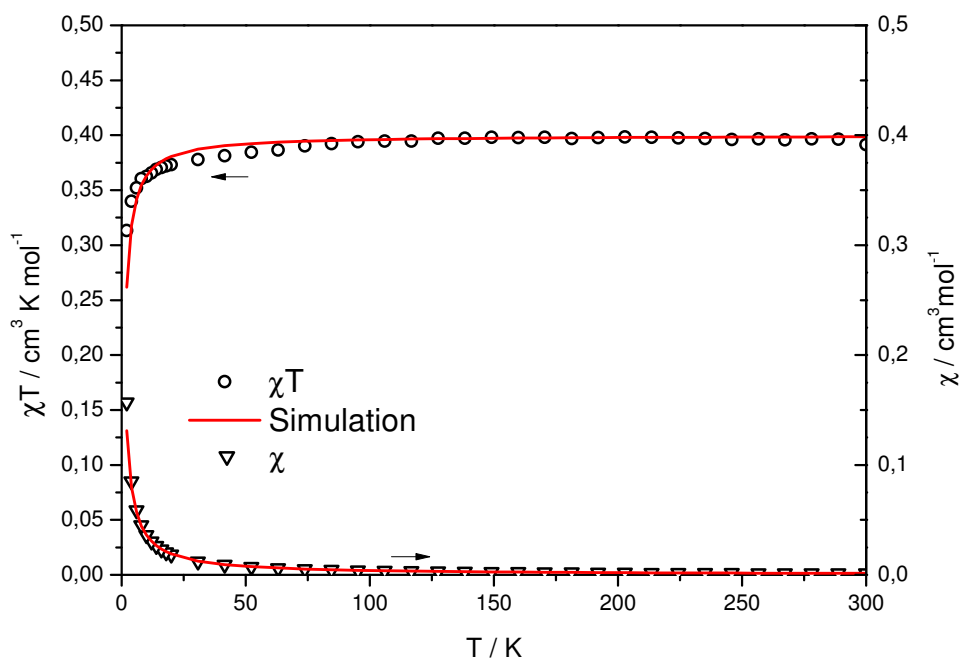


Abbildung 5.8.: Messung der Suszeptibilität von Cu<sub>3</sub>Dinit1Dicnq in einem Temperaturbereich von 2-300 K bei 1 T

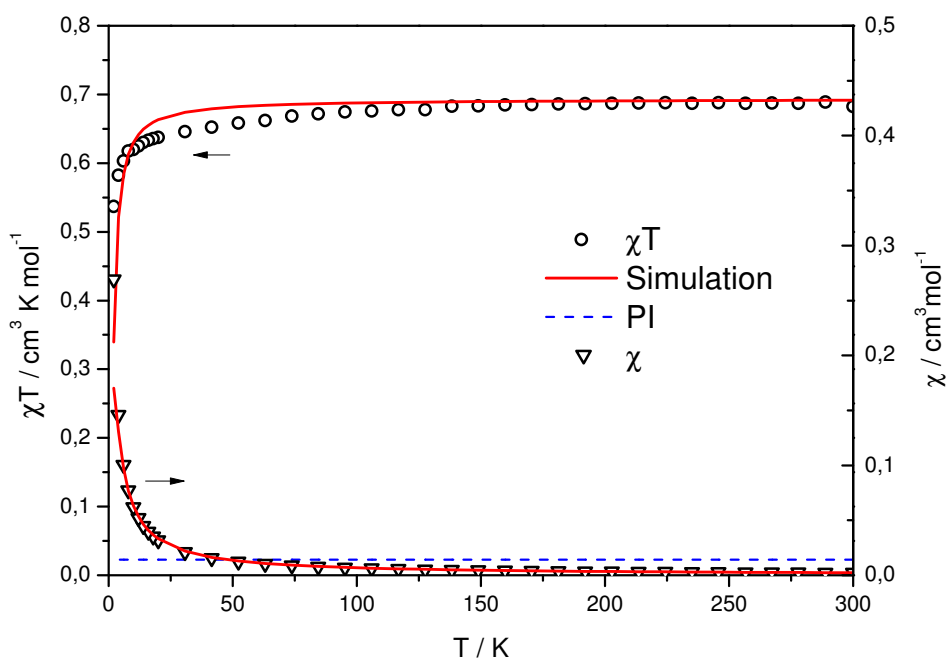


Abbildung 5.9.: Messung der Suszeptibilität von Cu<sub>3</sub>Dinit1Dicnq-1Ru in einem Temperaturbereich von 2-300 K bei 1 T

## 5.5. XAS und XMCD

Da die Proben Cu<sub>3</sub>Dinit1Dicnq, Cu<sub>3</sub>Dinit1Dicnq-1Ru, Zn<sub>3</sub>Dinit1Dicnq und Zn<sub>3</sub>Dinit1Dicnq-1Ru nicht sublimierbar sind, sondern sich vor dem Sublimationspunkt zersetzen, wurden sie mit einer Graphitsuspension für Röntgenabsorptions- und XMCD-Messungen auf dem Träger befestigt. Dadurch ist es nicht mehr möglich, die Wechselwirkung des Kupfer(II)-ions und Ruthenium(II)-ions mit der Oberfläche zu untersuchen.

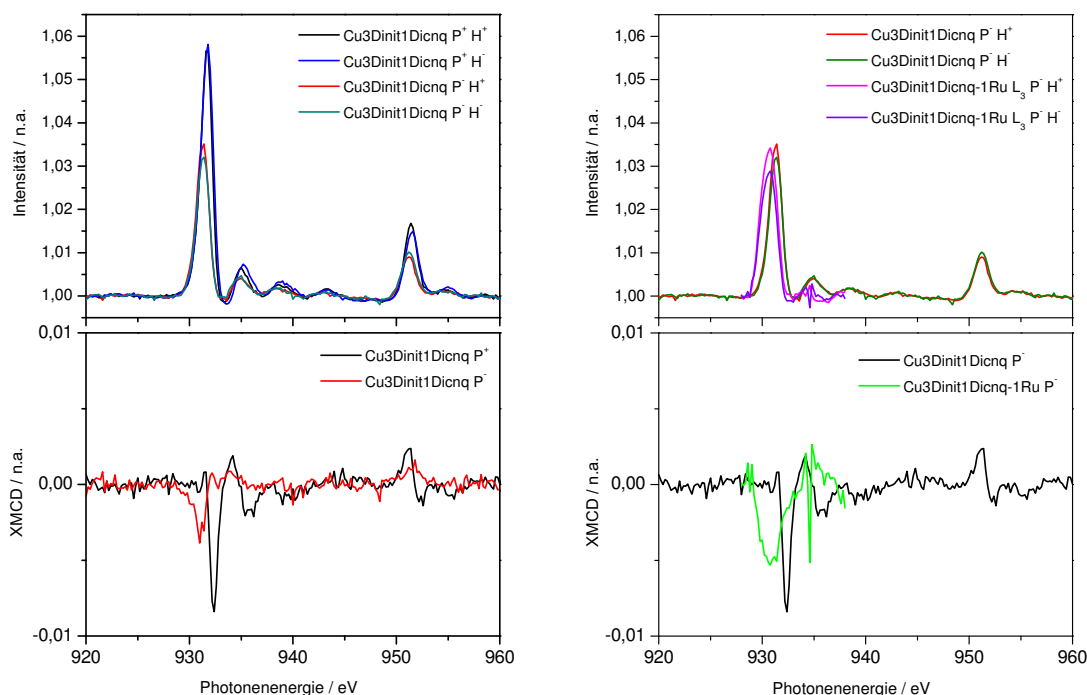


Abbildung 5.10.: Röntgenabsorptions- (oben) und XMCD-Spektren (unten) von Cu<sub>3</sub>Dinit1Dicnq (links) bei unterschiedlicher Polarisation ( $P = \pm 2$ ) und unterschiedlichem externen Magnetfeld ( $H = \pm 4,5$  T); (rechts) Cu<sub>3</sub>Dinit1Dicnq im Vergleich mit der L<sub>3</sub>-Kante von Cu<sub>3</sub>Dinit1Dicnq-1Ru bei jeweils negativer Polarisation ( $P^-$ ) und unterschiedlichem externen Magnetfeld ( $H$ )

In Abbildung 5.10 sind links oben vier Röntgenabsorptionsmessungen von Cu<sub>3</sub>Dinit1Dicnq zu sehen. Sie wurden bei jeweils unterschiedlicher Polarisierung der Röntgenstrahlung aufgenommen (Polarisation  $\pm 2$ ) und bei unterschiedlichem Magnetfeld ( $\pm 4,5$  T). Es wird deutlich, dass die energetische Position der Signale von der Polarisierung (P<sup>+</sup> recht zirkular polarisiert, P<sup>-</sup> links zirkular polarisiert) abhängig ist, aber nicht von der Richtung des externen Magnetfeldes (H<sup>+</sup> externes Magnetfeld parallel zur Röntgenstrahlausbreitung, H<sup>-</sup> externes Magnetfeld antiparallel zur Röntgenstrahlausbreitung). Dies hängt damit zusammen, dass die Polarisation

durch den asymmetrisch eingestellten Spalt durch die Veränderung der Höhe bestimmt wird. Ein Unterschied in der Höhe dieses Spaltes bedeutet aber eine Veränderung des Einfallswinkels zum Gitter und damit eine Veränderung der Energie des Strahls. Die Intensität und Polarisation des Röntgenstrahls variieren stark mit der eingestellten Höhe des Spaltes. Daher ist es verständlich, dass die Signalhöhen hier unterschiedlich ausfallen und geringfügig verschoben sind, wenn die Polarisation verändert wird. Die vier Messungen mit unterschiedlicher Magnetisierung und Polarisationsrichtung stellen aber sicher, dass eine echte Asymmetrie gemessen wurde, die ihren Ursprung im magnetischen Moment des Kupfer(II)-ions hat und nicht ein experimentelles Artefakt ist. Abgesehen davon wurde im Laufe der Messzeit festgestellt, dass sich die Energie der Kalibrierung des Röntgenstrahls durch äußere Einflüsse, wie das Schwanken der Raumtemperatur, verändert. Zur Rekalibrierung wurde in späteren Messungen vor der eigentlichen Messung ein Spektrum von Nickeloxid aufgenommen, das bei einer Energie von 853 eV absorbiert. Weicht die Energie ab, wird der Strahl auf Nickeloxid normiert. Da diese Tatsachen erst im Laufe der Auswertung festgestellt wurden, werden hier nur Spektren verglichen, die mit der gleichen Polarisierung aufgenommen wurden.

Abbildung 5.10 rechts zeigt den Vergleich von Cu<sub>3</sub>Dinit<sub>1</sub>Dicnq mit Cu<sub>3</sub>Dinit<sub>1</sub>Dicnq-1Ru für die L<sub>3</sub>-Kante, da die L<sub>2</sub>-Kante in Cu<sub>3</sub>Dinit<sub>1</sub>Dicnq-1Ru auf Grund geringer Intensität nicht messbar war. Im oberen Spektrum sind die Absorptionsspektren bei negativer Polarisierung, also links zirkular polarisiertem Licht gezeigt. Hier ist ebenfalls eine Verschiebung zu erkennen, die durch eine Ladungsänderung des Kupferions kommen könnte, da sich durch Aufnahme von Elektronendichte die Oxidationszahl ändert und somit auch die Absorptionsenergie. Aber auf Grund der fehlenden Normierung auf Nickeloxid kann dies nicht mit vollkommener Sicherheit quantifiziert werden. Qualitativ ist aber eine relative Verschiebung zu kleineren Energien beobachtbar. Im XMCD-Spektrum für Cu<sub>3</sub>Dinit<sub>1</sub>Dicnq und Cu<sub>3</sub>Dinit<sub>1</sub>Dicnq-1Ru ist ein deutlich breiteres XMCD-Signal des Cu<sub>3</sub>Dinit<sub>1</sub>Dicnq-1Ru, im Vergleich zu der Verbindung ohne Rutheniumion, zu sehen. Durch diesen Unterschied und die Verschiebung der Absorptionskante des Kupferions zu kleineren Energien wird klar, dass die Energien der Kupferorbitale durch die Koordination eines Rutheniumions an die Peripherie des Tetraazaporphyrins, beeinflusst werden.

Cu<sub>3</sub>Dinit<sub>1</sub>Dicnq-1Ru und Zn<sub>3</sub>Dinit<sub>1</sub>Dicnq-1Ru wurden zusätzlich an der Ruthenium M<sub>3</sub> und M<sub>2</sub>-Kante gemessen. Diese Übergänge sind von der Intensität her sehr schwach, da die Übergangswahrscheinlichkeit an der M-Kante ungefähr 10 % des Wertes an der L<sub>3</sub>-Kante beträgt. Die Röntgenabsorptionsspektren wurden mit einer großen Strahlintensität und linearer Polari-

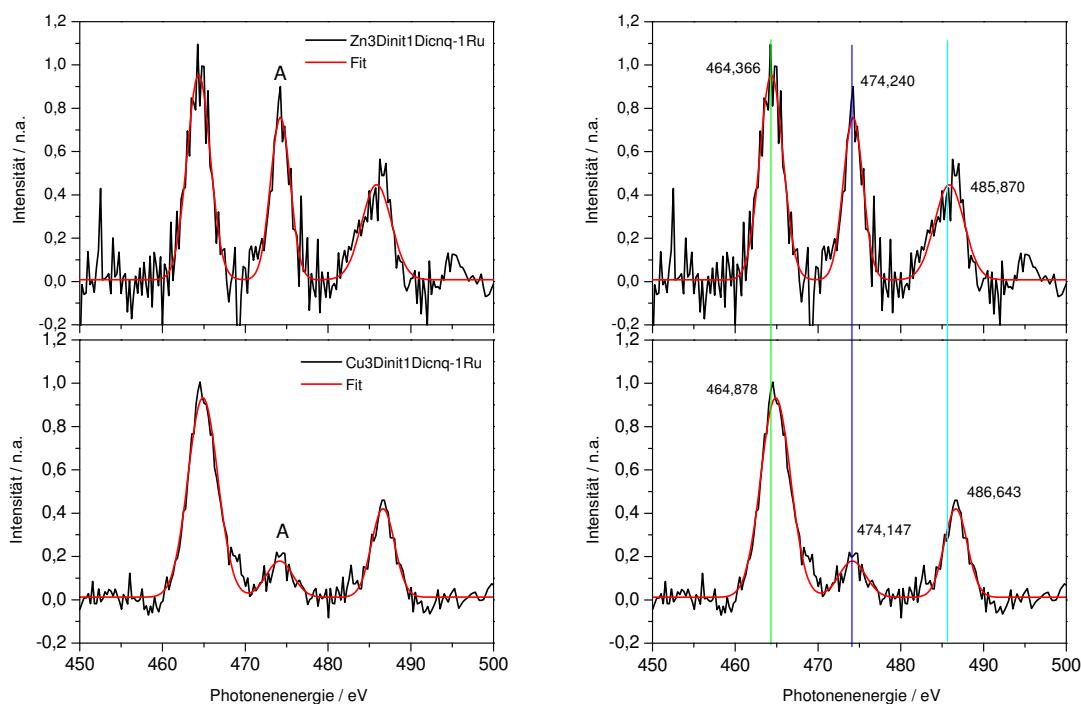


Abbildung 5.11.: Röntgenabsorptionsspektren von Zn3Dinit1Dicnq-1Ru (oben) und Cu3Dinit1Dicnq-1Ru (unten) mit Fitfunktion der Peaks (rot) und der Vergleich miteinander (rechts)

sierung aufgenommen. Abbildung 5.11 zeigt die Absorptionsspektren von Zn- und Cu3Dinit1Dicnq-1Ru an der Ruthenium  $M_3$  (ca. 464 eV) und der  $M_2$ -Kante (ca. 485 eV). Diese Übergänge entsprechen der Anregung  $3p \rightarrow 4d$ . Der  $M_3$  Übergang entspricht demnach der Anregung des  $3p_{3/2}$ -Zustandes und der  $M_2$ -Übergang folgt aus  $3p_{1/2}$ . Die Spektren in Abbildung 5.11 wurden alle auf 1 normiert und eine Fitfunktion angelegt, um sie besser miteinander vergleichen zu können, da hier die Energieposition entscheidend ist. Des Weiteren konnten die Spektren mit Nickeloxid korrigiert werden und zeigen somit die echte Energie für die Anregungen. Das Signal bei ca. 474 eV ist der Übergang eines  $3p$ -Zustandes in den  $5s$ -Zustand. Dies bestätigt auch die nur sehr kleine Verschiebung von Zn3Dinit1Dicnq-1Ru zu Cu3Dinit1Dicnq-1Ru um 0,09 eV, da die Valenzelektronenkonfiguration bei diesem Übergang eine untergeordnete Rolle spielt. Im Vergleich dazu verschieben sich die beiden  $M_{3,2}$ -Peaks durch den Austausch des Kupferions zu einem Zinkion sehr deutlich. Die Übergänge zeigen im Vergleich zu dieser kleinen Verschiebung eine deutlich größere von -0,51 eV für die  $M_3$ -Kante und -0,77 eV für die  $M_2$ -Kante. Die Werte sind nochmals in Tabelle 5.5 für einen besseren Vergleich zusam-

Tabelle 5.5.: Energien der Ru-Übergänge von Zn- und Cu3Dinit1Dicnq-1Ru

Kante	Zn3Dinit1Dicnq-1Ru / eV	Cu3Dinit1Dicnq-1Ru / eV	Differenz / eV
M <sub>3</sub>	464,366	464,878	-0,512
Peak A	474,24	474,147	0,093
M <sub>2</sub>	485,87	486,643	-0,773

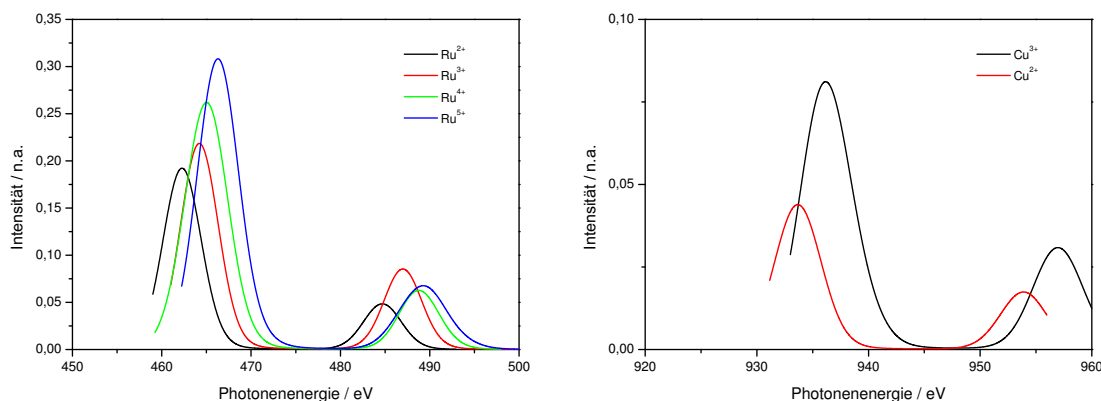


Abbildung 5.12.: Mit CTM4XAS berechnete XAS-Spektren für (links) Ruthenium(II)-, -(III)-, -(IV)- und (V)-ionen in oktaedrischer Umgebung und (rechts) für Kupfer(II)-, und -(III)-ionen in quadratisch planarer Symmetrie, einer Ligandenfeldaufspaltung von 2 Dq mit jeweils einer Linienverbreiterung von 2 eV

mengefasst. Die unterschiedlichen Verschiebungen zeigen, dass eine Ladungsverschiebung stattgefunden haben muss.

Abbildung 5.12 links zeigt die energetische Verschiebung der Absorptionsmaxima für verschiedene Oxidationsstufen eines oktaedrisch umgebenen Rutheniumions, die mit dem Programm CTM4XAS berechnet wurden. In der Auftragung wurde eine Linienverbreiterung von 2 eV angenommen. Wenn Ruthenium Elektronen abgibt, verschieben sich die Absorptionskanten nach rechts, also zu höheren Energien. Übertragen auf Zn- und Cu3Dinit1Dicnq-1Ru heißt das, dass das Rutheniumion in Cu3Dinit1Dicnq-1Ru weniger Elektronendichte besitzt als in Zn3Dinit1Dicnq-1Ru. Das Rutheniumion hat also Elektronendichte auf den Makrozyklus geschoben. In Abbildung 5.12 rechts ist die Berechnung der Absorptionskante für Kupfer(II)- und Kupfer(III)-ionen mit dem Programm CTM4XAS in einer  $D_{4h}$  Symmetrie und einer Ligandenfeldaufspaltung von 2 Dq in unterschiedlichen Oxidationsstufen zu sehen. Wie in Abbildung 5.10 deutlich wurde, verschieben sich die Kanten des Kupfers mit koordiniertem Rutheniumion zu niedrigeren Energien im Vergleich zu Cu3Dinit1Dicnq ohne Ruthenium, was einer Elektronen-

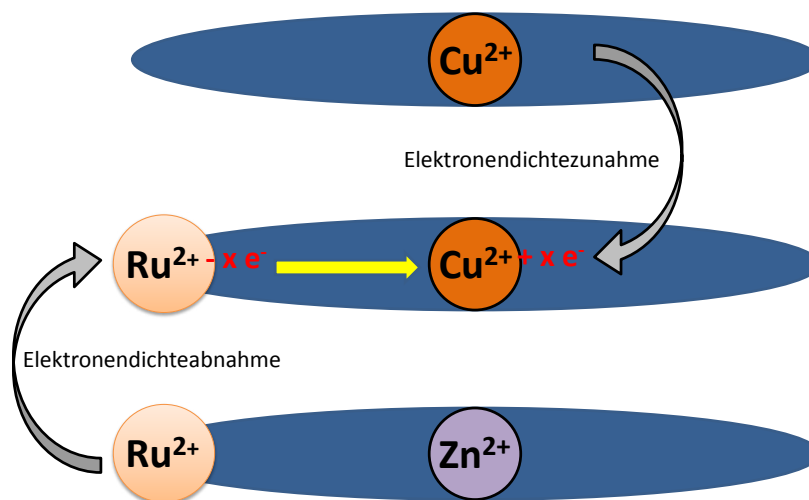


Abbildung 5.13.: Nach dem Vergleich der Röntgenabsorptionsspektren (graue Pfeile) ermittelte Elektronendichteververschiebung in Cu<sub>3</sub>Dinit1Dicnq-1Ru (gelber Pfeil)

dichteaufnahme des Kupferions in Cu<sub>3</sub>Dinit1Dicnq-1Ru entsprechen würde. Das Rutheniumion schiebt dementsprechend Elektronendichte auf den Tetraazaporphyrinring bis hin zum Kupferion, welches Elektronendichte aufnimmt. Ein Vergleich der CTM4XAS-Berechnungen für unterschiedliche Oxidationsstufen ergibt eine Peak-Verschiebung von 1,2 eV pro ganzem verschobenen Elektron für Ruthenium und von 2,5 eV für Kupfer. Abbildung 5.13 fasst die Ergebnisse der Röntgenabsorptionmessungen noch einmal schematisch zusammen und zeigt die beobachtete Verschiebung der Elektronendichte vom Rutheniumion zum Kupferion. Damit ist der erste Schritt der gewünschten Funktionalität des Moleküls gezeigt.

Für das Kupferion in Cu<sub>3</sub>Dinit1Dicnq wurde durch die Anwendung der Summenregeln aus Abschnitt 3.7.1 das magnetische Moment ermittelt. Abbildung 5.14 zeigt die zugehörigen Spektren, die allerdings nur aus den Messungen mit links polarisiertem Röntgenstrahl aufgenommen und gemittelt wurden. Die Intensität der positiven Komponente ( $I^+$ ) setzt sich dementsprechend aus den Messungen mit negativem externen Magnetfeld ( $P^- H^-$ ) zusammen und die negative Komponente entspricht den Spektren mit links zirkular polarisiertem Licht und positivem Magnetfeld ( $P^- H^+$ ). Die Werte der magnetischen Momente des Spins, der Bahn und das gesamte Moment sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst. Eine Abschätzung ergibt, dass das Rutheniumion etwa 0,4 Elektronen abgibt, wenn das Zinkion durch ein Kupferion ausgetauscht wird, während das koordinierte Rutheniumion zu einer Aufnahme von einem vergleichbaren Elektronenbruchteil am Kupferion führt.

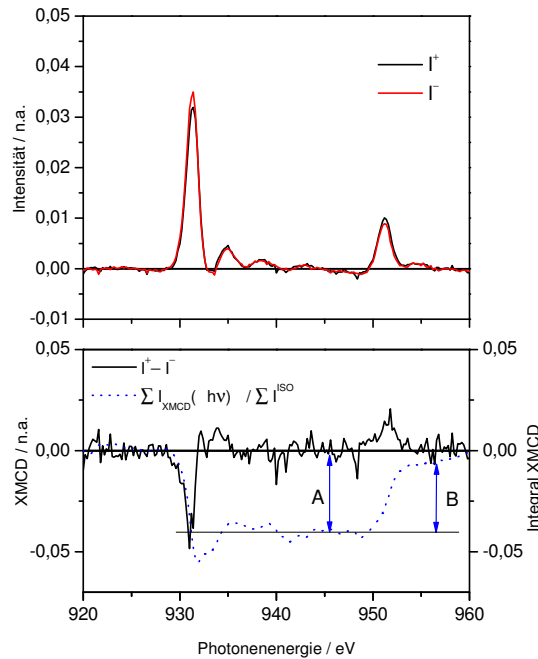


Abbildung 5.14.: Röntgenabsorptionsspektren der positiven und negativen Intensität ( $P^-H^- = I^+$  und  $P^-H^+ = I^-$ ) (oben) und die Integrale über die XMCD-Signale (unten) für die Berechnung des Spin-, Bahn- und Gesamtmomentes des Kupferions in Cu3Dinit1Dicnq

Tabelle 5.6.: Ergebnisse der Berechnungen der Spin- und Bahnmomente für Cu3Dinit1Dicnq

	$\mu_{spin}$ / $\mu_B$	$\mu_{orb}$ / $\mu_B$	$\mu_{sum}$ / $\mu_B$
Cu3Dinit1Dicnq	0,11	0,00	0,11
Cu4Dinit Pulver	0,14	0,01	0,15

Die Werte sind im Vergleich zu Cu4Dinit etwas kleiner, aber wenn das Integral in Abbildung 5.14 betrachtet wird, ist zu erkennen, dass dieses durch das etwas schlechtere Signal-zu-Rausch-Verhältnis der Messungen schwierig zu bestimmen war, so dass die Abweichung von  $0,03 \mu_B$  (20%) im Fehlerbereich liegt. Die Werte sind ähnlich, da beide Pulverproben ein Kupfer(II)-ion enthalten und in der Peripherie kein zusätzliches Metall koordiniert ist, das das magnetische Moment des Kupfers beeinflussen kann. Wie bei Cu4Dinit entsprechen auch hier die gemessenen Werte den durch die magnetischen Messungen im SQUID bestimmten magnetischen Momenten. Da die Messungen für Cu3Dinit1Dicnq-1Ru nur an der  $L_3$ -Kante durchgeführt werden konnten, war es hier nicht möglich, die magnetischen Momente zu berechnen.

## 6. Cu<sub>4</sub>Dicnq

Im vorherigen Kapitel wurde der Einfluss und die elektronische Veränderung durch ein in der Peripherie koordiniertes Rutheniumion auf ein Tetraazaporphyrin diskutiert. In diesem Kapitel soll jetzt der Einfluss von vier koordinierten Rutheniumionen auf den Makrozyklus und das zentrale Metallion untersucht werden. Dazu wird ein Kupfer(II)-Phenanthrolyncyanin diskutiert, das symmetrisch vier der in Kapitel 4 eingeführten Phenanthrolyn ähnlichen Koordinationstaschen besitzt und so die Möglichkeit bietet, vier Rutheniumionen zu binden. Durch dieses System können die Unterschiede des elektronischen Einflusses eines Rutheniumions auf das Kupfer(II)-ion gegenüber dem Einfluss von vier Rutheniumionen herausgearbeitet werden. Außerdem wurde untersucht, ob eine lichtinduzierte Elektronenübertragung auf ein Benzochinon, wie in der Photosynthese, stattfinden kann.

### 6.1. Synthese

Die Synthesewege des Cu<sub>4</sub>Dicnq und des Cu<sub>4</sub>Dicnq-4Ru sind unterschiedlich, da Cu<sub>4</sub>Dicnq auf Grund der starken  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen den großen konjugierten Systemen nicht mehr löslich ist und so keine weiterführende Chemie im Sinne einer Koordination von Ruthenium durchgeführt werden konnte. Die Synthese zum Cu<sub>4</sub>Dicnq fand in der Mikrowelle in einer Templatreaktion mit Kupfer(II)-acetat statt. Diese Reaktion ist allerdings sehr empfindlich, was die Stöchiometrie und das Lösungsmittelvolumen betrifft. Weicht nur eine Komponente von den im präparativen Teil angegebenen Mengenangaben ab, ist die Synthese nicht erfolgreich. Nach zwei Stunden bei 200 °C in der Mikrowelle ist die Reaktion der Suspension aus einer gemörserten Mischung Dicnq mit Kupferacetat, 1,2-Dichlorbenzol als Lösungsmittel und Triethylamin als Base beendet. Der entstandene schwarze Niederschlag wird filtriert und mit Methanol gewaschen.

Durch die sehr starken  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen des sehr großen konjugierten  $\pi$ -Elektronensystems ist Cu<sub>4</sub>Dicnq nicht mehr löslich und es konnten keine weiteren chemischen Experimente oder Analysen durchgeführt werden. Um dennoch Cu<sub>4</sub>Dicnq mit vier koordinierten Ruthenium(II)-ionen zu erhalten, wurde [Ru(bipy)<sub>2</sub>Dicnq](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> als Prekursor eingesetzt. Dieser wurde ebenfalls mit Kupfer(II)-acetat und Triethylamin in 1,2-Dichlorbenzol für zwei Stunden

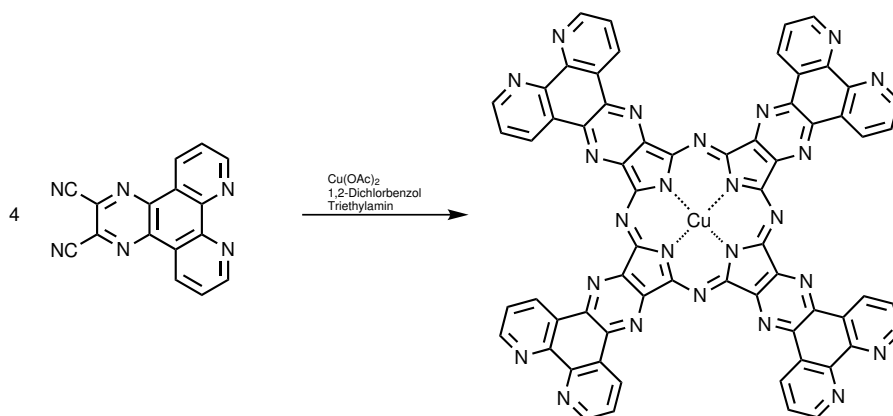


Abbildung 6.1.: Synthese von Cu4Dicnq

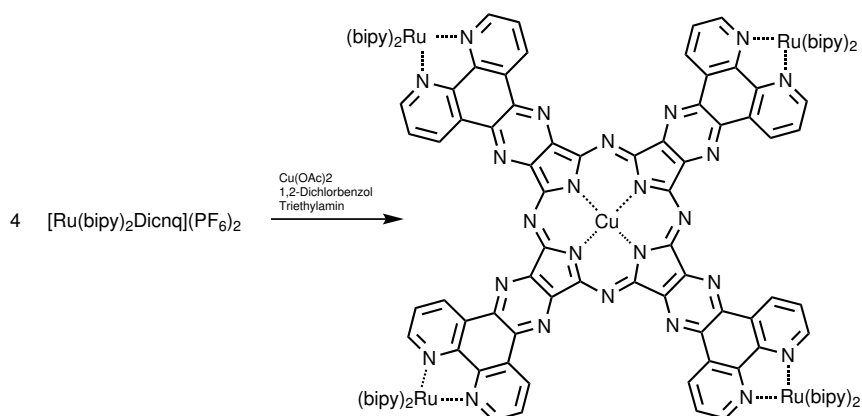


Abbildung 6.2.: Synthese von Cu4Dicnq4Ru

in der Mikrowelle auf 220 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das schwarze Pulver filtriert, erneut mit Methanol für dreißig Minuten in der Mikrowelle erhitzt und filtriert, um überschüssiges Kupfer(II)-acetat zu lösen und so zu entfernen.

## 6.2. UV/Vis-Spektroskopie und Quantenausbeute

Abbildung 6.3 zeigt die UV/Vis-Spektren von Cu4Dicnq und Cu4Dicnq-4Ru. Da Cu4Dicnq, wie Cu3Dinit1Dicnq, nicht löslich ist, wurde das Pulver mit Bariumsulfat vermischt, die Reflexion gemessen, in die Absorption umgerechnet und für einen besseren Vergleich auf 1 normiert. Cu4Dicnq-4Ru löst sich in DMF, in dem das UV/Vis-Spektrum aufgenommen wurde. Bei geringer Konzentration ist die Q-Bande so schwach, dass sie nur durch eine hohe Konzentration der Lösung beobachtet werden kann. Der Vergleich von Cu4Dicnq und Cu4Dicnq-4Ru zeigt,

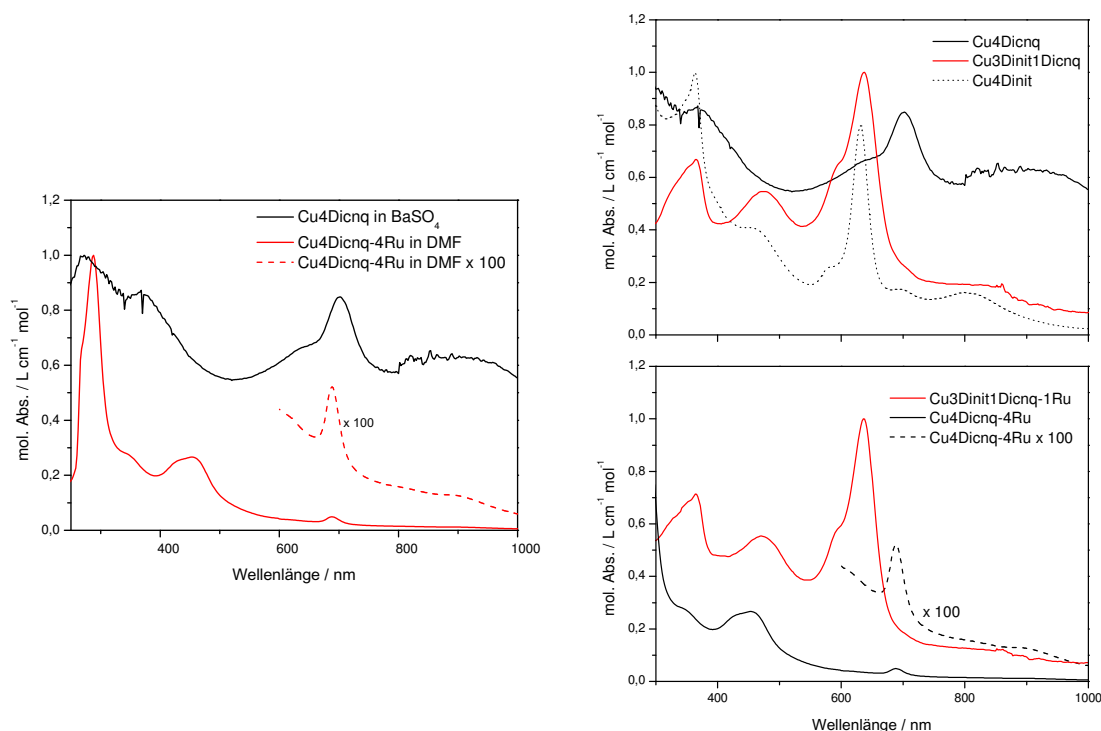


Abbildung 6.3.: UV-Vis-Spektren von Cu4Dicnq (fest, 2% Cu4Dicnq in BaSO<sub>4</sub>) und Cu4Dicnq-4Ru (in DMF bei verschiedenen Konzentrationen) (links) - und der Vergleich (rechts) mit Cu3Dinit1Dicnq und Cu4Dinit (oben) und Cu3Dinit1Dicnq-1Ru (unten)

Tabelle 6.1.: Übergänge der Absorptionsspektren von Cu4Dicnq und Cu4Dicnq-4Ru im Vergleich mit Dicnq

	Übergang	Cu4Dicnq λ / nm	Cu4Dicnq-4Ru λ / nm	Dicnq λ / nm
Q	$a_{1u} \rightarrow e_g$	702	688	
		638		
	MLCT		456	
			428	
	MLCT	368		368
			350	350
		290	309	
		272	270	

dass die Q-Bande bei Rutheniumkoordination zu niedrigeren Wellenlängen, also höherer Energie, um 14 nm verschoben ist. Dies stimmt mit dem Trend in Cu3Dinit1Dicnq überein, obwohl es dort nur wenige Nanometer waren. Die B-Bande ist von den  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergängen bei 368, 350 und 270 nm von bipy und Banden von noch vorhandenem Dicnq in der Lösung noch zusätzlich über-

lagert, dementsprechend ist die Zuordnung der B-Bande nicht möglich. Schön zu sehen sind die MLCT-Banden des Rutheniumions bei 456 nm und 428 nm, die im Spektrum von Cu4Dicnq nicht vorhanden sind. Dies bestätigt die Koordination von Ruthenium(II)-ionen an die Peripherie des Phenanthralocyanins.

Werden die Makrozyklen der letzten Kapitel untereinander verglichen, wird der in der Literatur und Abschnitt 3.3 besprochene Trend, dass Substituenten auf Grund ihrer unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften eine Verschiebung der Absorptionsbanden verursachen, bestätigt. Die Q-Bande von Cu3Dinit1Dicnq liegt mit und ohne Ruthenium jeweils bei kleineren Wellenlängen als die Q-Bande von Cu4Dicnq (vgl. Abbildung 6.3 rechts). Auch in den Phenanthralocyanin-Derivaten von Maya<sup>[111]</sup>, liegen die Q-Banden ebenfalls bei ca. 700 nm. Für die Systeme von Kobayashi<sup>[112]</sup>, der Naphthalocyanine und Anthracocyanine synthetisiert hat, sind die Absorptionen noch energieärmer und absorbieren zwischen 700 nm und 850 nm.

Neben der Absorption wurde auch die Emission von Cu4Dicnq-4Ru gemessen, um zu untersuchen, ob eine Fluoreszenz zu sehen ist und dementsprechend ein Elektronentransfer stattfinden kann. Dazu wurde Cu4Dicnq-4Ru in DMF gelöst und unter Sauerstoffausschluss die Absorptions und Emission dieser Lösung gegen metallfreies Tetraphenylporphyrin (H2TPP) in Dichlormethan als Standard, gemessen.<sup>[113]</sup> Das Emissionsspektrum ist in Abbildung 6.4 dar-

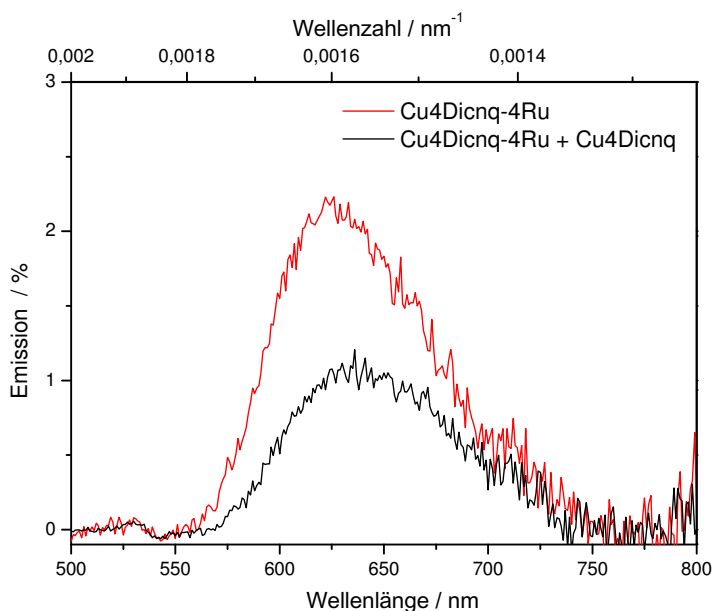


Abbildung 6.4.: Emissionsspektren von Cu4Dicnq-4Ru in DMF bei einer Anregungswellenlänge von 422,3 nm und Cu4Dicnq-4Ru mit Cu4Dicnq in DMF bei einer Anregungswellenlänge von 423,5 nm

gestellt. Wenn zu der Lösung von Cu4Dicnq-4Ru noch Cu4Dicnq zugegeben wird, wird die Emission kleiner, was bestätigt, dass Cu4Dicnq die Fluoreszenz von Cu4Dicnq-4Ru quencht, da Cu4Dicnq Elektronen von Cu4Dicnq-4Ru aufnehmen kann. Dies spiegelt sich vor allem in der nach Gleichung (6.1)<sup>[114]</sup> berechneten Quantenausbeute wider:

$$\Phi = \Phi_{ref} \frac{I\eta^2}{I_{ref}\eta_{ref}^2} \quad (6.1)$$

$I$  ist das Integral des Emissionsspektrums, wobei  $I_{ref}$  das Integral des Standards ist.  $\eta$  entspricht dem Brechungsindex des Lösungsmittels (Probe: DMF, 1,43; Standard: Dichlormethan, 1,4242) und  $\Phi_{ref}$  der Quantenausbeute von H2TPP. Die Werte für Cu4Dicnq und Cu4Dicnq-4Ru sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Der Wert der gequenchten Fluoreszenz entspricht ca. 30 % der Quantenausbeute von Cu4Dicnq-4Ru. Trotz der sehr geringen Löslichkeit von Cu4Dicnq bestätigt diese Messung, dass die Fluoreszenz und somit der mögliche Elektronentransfer durch das koordinierte Ruthenium(II)-ion verursacht wird. Würde die Fluoreszenz zum Beispiel von dem Makrozyklus ausgehen, dürfte sich die Quantenausbeute nicht verkleinern, da sie für beide, Cu4Dicnq und Cu4Dicnq-4Ru, gleich sein müsste. Da sich die Emission aber verringert, kann davon ausgegangen werden, dass ein Elektronentransfer von Cu4Dicnq-4Ru auf Cu4Dicnq möglich ist, weil sonst die Emission bzw. die Quantenausbeute zu der Messung von reinem Cu4Dicnq-4Ru ohne Cu4Dicnq identisch sein muss.

Tabelle 6.2.: Berechnung der Quantenausbeute nach Gleichung (6.1) für Cu4Dicnq-4Ru und Cu4Dicnq-4Ru mit Cu4Dicnq

	Integral $I$	Integral Standard $I_{ref}$	Quantenausbeute $\Phi$
Cu4Dicnq-4Ru	-4,94E-04	-6,52E-04	0,08414
Cu4Dicnq-4Ru mit Cu4Dicnq	-2,47E-04	-1,10E-03	0,02489

### 6.3. SQUID

In Abbildung 6.5 ist die Messung der magnetischen Suszeptibilität von Cu4Dicnq zu sehen. Bei hohen Temperaturen beträgt der  $\chi T$ -Wert  $0,522 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  und entspricht bei einem g-Wert für Kupfer von 2,36 dem Wert für ein ungepaartes Elektron. Die Elektronenspins der Kupfer(II)-ionen der verschiedenen Cu4Dicnq-Moleküle koppeln intermolekular durch den Raum, was mit einer Theta-Weiß-Temperatur von  $-0,3 \text{ K}$  ( $-0,48 \text{ cm}^{-1}$ ) simuliert wurde. Der temperaturunabhängige Paramagnetismus liegt bei  $170 \times 10^{-6} \text{ emu}$ .

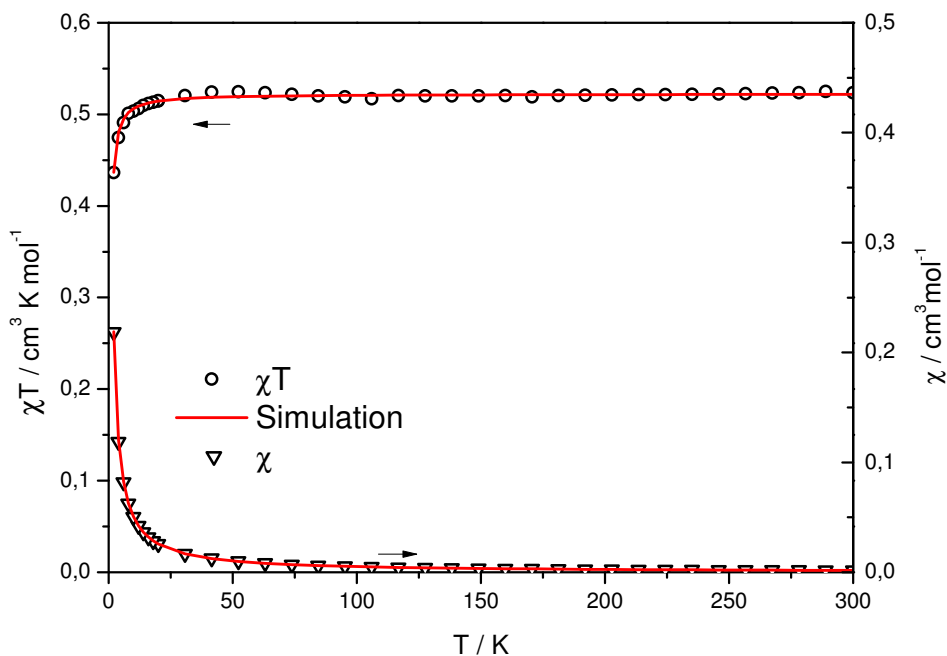


Abbildung 6.5.: Messung der Suszeptibilität von Cu3Dinit1Dicnq in einem Temperaturbereich von 2-300 K bei 1 T

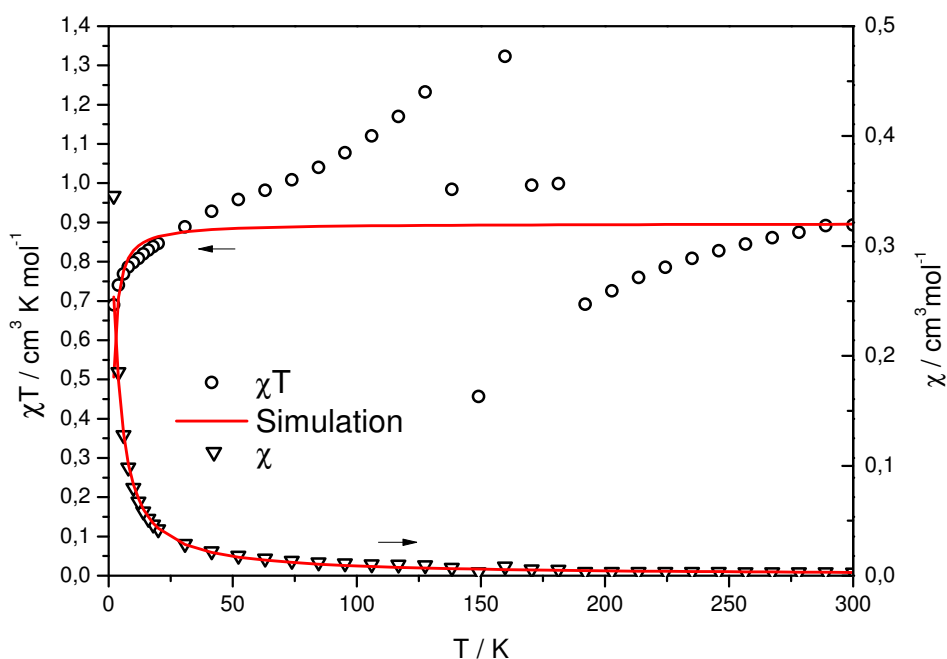


Abbildung 6.6.: Messung der Suszeptibilität von Cu3Dinit1Dicnq-1Ru in einem Temperaturbereich von 2-300 K bei 1 T

Auch für Cu4Dincq-4Ru liegt der g-Wert des Kupfers bei 2,36, während der für Ruthenium(II)-ionen bei 2,0 festgehalten wurde. Die Messung zeigt, wie auch bei Cu4Dinit, dass der diamagnetische Beitrag des Komplexes, der Kapsel und des Halters, größer werden als der paramagnetische Beitrag. Trotzdem ließen sich die Werte antiferromagnetisch mit einer Kopplungskonstante  $J_{12} = -1 \text{ cm}^{-1}$  simulieren. Der  $\chi T$ -Wert entspricht mit  $0,895 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  bei hohen Temperaturen zwei ungekoppelten Spins mit jeweils  $S = 1/2$ . Da das Kupfer(II)-ion in der Mitte des Moleküls sitzt, das Molekül aber symmetrisch ist, koppelt der Spin des Kupfer(II)-ions gleichermaßen mit jedem der Spins der vier Rutheniumionen. Das in der Synthese eingesetzte Ruthenium(II)-ion ist diamagnetisch und hätte somit einen Spin von  $S = 0$ . Es liegt aber nahe, dass das Ruthenium(II)-ion Elektronendichte entweder auf den Makrozyklus schiebt oder auf die 2,2'-Bipyridin-Liganden überträgt. Da sich die Daten mit einem  $S = 1/2$  für ein Kupfer(II)-ion und einem weiteren  $S = 1/2$  simulieren lassen, ist es möglich, dass die Rutheniumionen insgesamt eine Elektronendichte von  $1 \mu_B$ , also einem ungepaarten Elektron, verschieben und der Spin der Restelektronendichten der Rutheniumionen mit dem Spin des ungepaarten Elektrons des Kupferions koppelt. Abbildung 6.7 stellt schematisch die Möglichkeiten der Elektronendichteververschiebung der Ruthenium(II)-ionen dar.

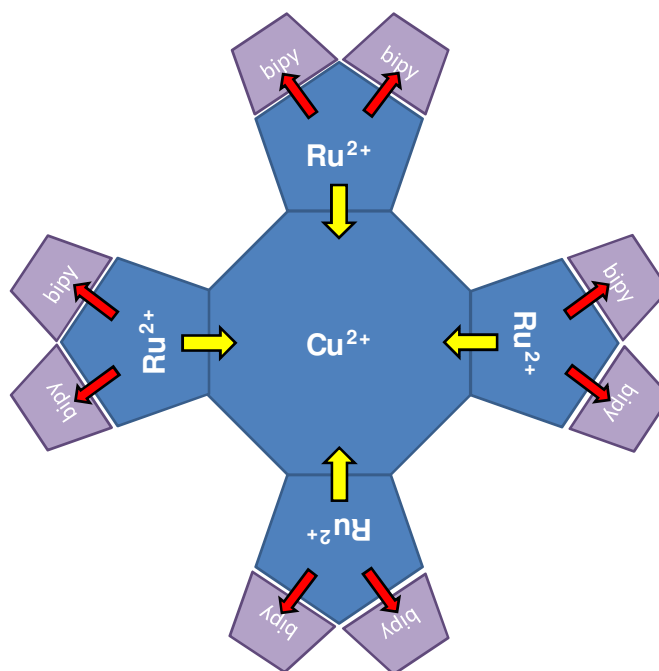


Abbildung 6.7.: Kopplungsschema mit den Möglichkeiten zur Elektronendichteververschiebung des Ruthenium(II)-ions (gelb) zum Makrozyklus (rot) zu den 2,2'-Bipyridinen

## 6.4. XAS und XMCD

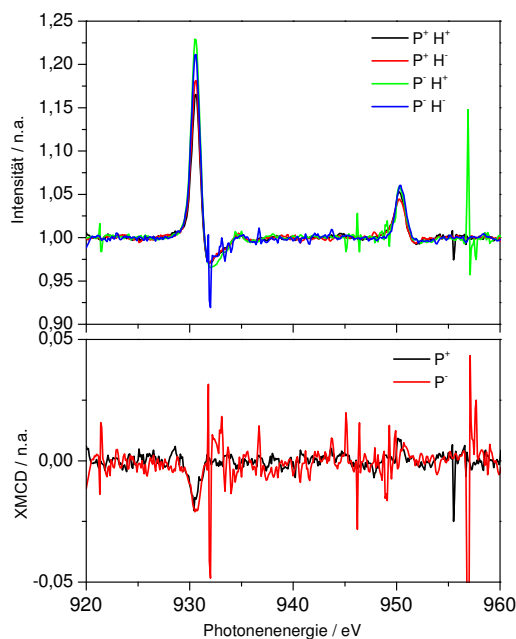


Abbildung 6.8.: Röntgenabsorptionsspektren (oben) und XMCD (unten) für Cu4Dicnq bei positiver und negativer Polarisierung ( $P = \pm 1,8$ ) und unterschiedlichem externen Magnetfeld ( $H = \pm 7$  T)

Für Cu4Dicnq und CuDicnq-4Ru wurden ebenfalls in Karlsruhe bei ANKA an der Beamline WERA die Röntgenabsorptionsspektren gemessen. Die Proben wurden wie Cu3Dinit1Dicnq präpariert, da sie sich ebenfalls zersetzen und nicht sublimieren. So wurde das jeweilige Pulver mit einer Graphitlösung auf die Träger aufgebracht. Für Cu4Dicnq wurde die Polarisierung zwischen  $\pm 2$  variiert ( $P^+$ ,  $P^-$ ) und das externe Magnetfeld zwischen  $+7$  T und  $-7$  T ( $H^+$ ,  $H^-$ ). Da die Erfahrung der letzten Messung gezeigt hat, dass die Energie des Strahls driftet, wurde nach jeder dritten Messung ebenfalls das Spektrum von Nickeloxid aufgenommen, um im Nachhinein die Spektren normieren zu können. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.8 dargestellt. Insgesamt war für diese Messung die Einstellung der Beamline besser. Die Spektren mit unterschiedlicher Polarisierung besitzen eine nahezu gleiche Absorptionsenergie. Das XMCD-Signal hat für die jeweilige Polarisierungsrichtung die gleiche Intensität. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis ist für die positive Polarisierung besser, weil hier mehr Spektren zur Mittelung zur Verfügung gestanden haben. Aus diesem Grund wird im Folgenden mit den Messungen der positiven Polarisierung weitergearbeitet.

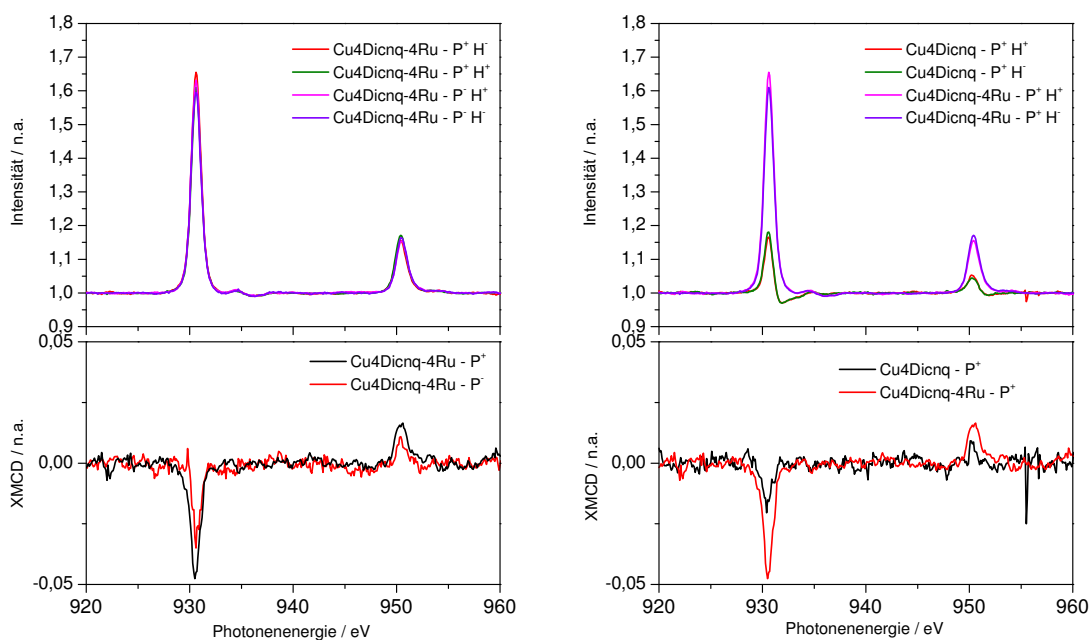


Abbildung 6.9.: links - Röntgenabsorptionsspektren (oben) und XMCD (unten) für Cu4Dicnq-4Ru bei positiver und negativer Polarisierung ( $P = \pm 1,8$ ) und unterschiedlichem Magnetfeld ( $H = \pm 7$  T); rechts - Vergleich der Röntgenabsorptionsspektren zwischen Cu4Dicnq und Cu4Dicnq-4Ru mit positiver Polarisierung (oben) und der XMCD-Spektren (unten)

Für die Spektren des Pulvers von Cu4Dicnq-4Ru verhält es sich ebenso wie für die von Cu4Dicnq. Auch hier konnte eine Normierung vorgenommen werden, so dass alle Signale übereinander liegen. Trotzdem ist das Signal-zu-Rausch Verhältnis für die negative Polarisierung etwas schlechter. Abbildung 6.9 (links) zeigt die Röntgenabsorptionsspektren und die XMCD-Daten bei verschiedener Polarisierung und unterschiedlichem Magnetfeld. Der Graph rechts in Abbildung 6.9 zeigt den Vergleich mit Cu4Dicnq-Messungen, die mit positiver Polarisierung und einem externen Magnetfeld von  $\pm 7$  T aufgenommen wurden. Der XMCD-Effekt zeigt deutlich ein viel stärkeres Signal für Cu4Dicnq-4Ru, was auch schon bei Cu3Dinit1Dicnq-1Ru der Fall war. Hier wird ebenfalls das Kupferion durch das Rutheniumion stark beeinflusst.

Abbildung 6.10 zeigt die auf 1 normierten Röntgenabsorptionsspektren. Hier wurden jetzt nur jeweils drei Spektren zwischen zwei Nickeloxid Messungen gemessen, um sie möglichst exakt kalibrieren zu können und so die Veränderung der Elektronendichte am zentralen Kupferion zu berechnen. Die Verschiebung der Absorptionskante beträgt 99 meV, in die im Vergleich zu Cu3Dinit1Dicnq-1Ru entgegengesetzte Richtung. Das Kupferion gibt hier sogar minimale

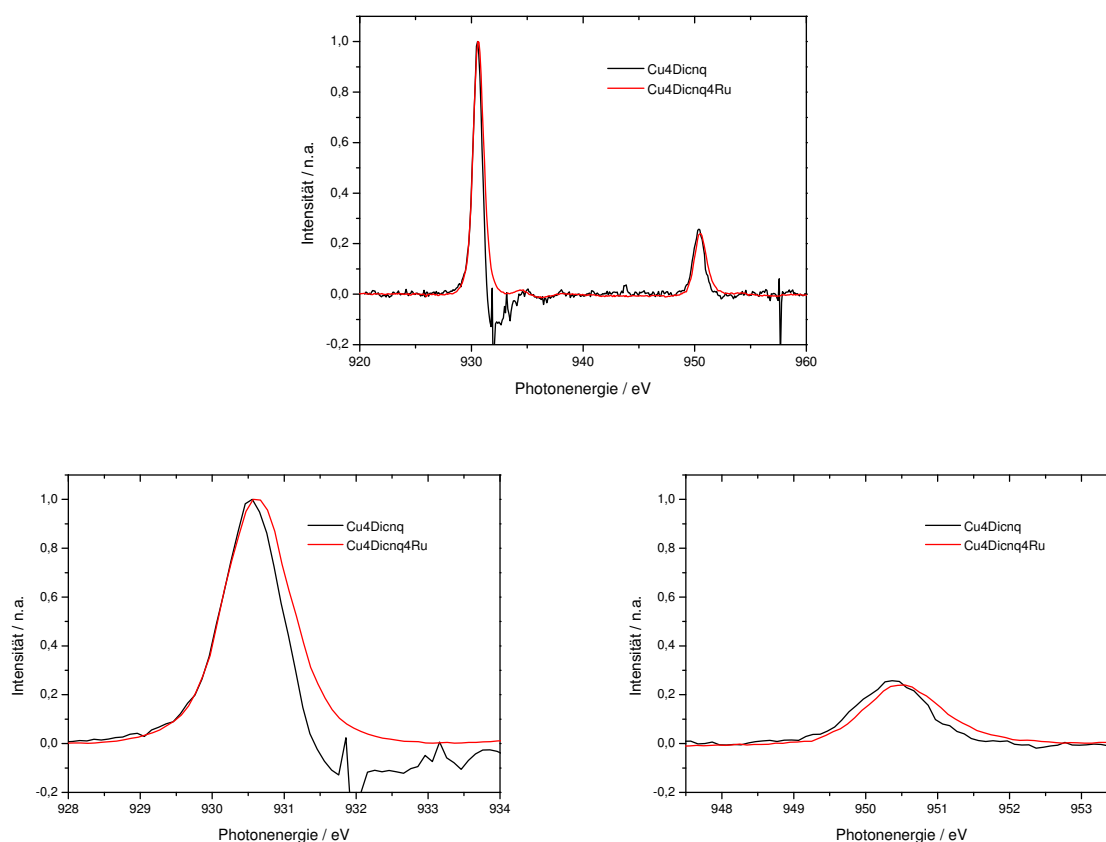


Abbildung 6.10.: Vergleich der Absorptionsspektren von Cu4Dicnq und Cu4Dicnq-4Ru (links) mit vergrößerter L<sub>3</sub>-Kante (rechts oben) und L<sub>2</sub>-Kante (rechts unten)

Elektronendichte ab (vgl. Abbildung 5.12). Die Erklärung hierfür könnte sein, dass die vier symmetrisch koordinierten Rutheniumionen mit einer höheren Elektronegativität von  $EN = 2,2$  im Vergleich zu dem Kupferion ( $EN = 1,9$ ) Elektronendichte zu sich ziehen und somit das Kupferion eine geringfügig höhere Oxidationszahl hat. Die Ladungsverschiebungen sind offensichtlich auch stark von den jeweiligen Makrozyklen und entsprechenden elektronischen Zuständen abhängig, da in Cu3Dinit1Dicnq-1Ru eine Ladungsverschiebung detektiert werden konnte, aber bei Cu4Dicnq-4Ru keine bzw. eine kleine Verschiebung in die entgegengesetzte Richtung stattfindet. Werden die Messungen der Röntgenabsorption mit den SQUID-Auswertungen verglichen, wird deutlich, dass die Elektronendichteverchiebung des Ruthenium(II)-ions nur auf die 2,2'-Bipyridine stattfinden kann, da sonst das Kupfer(II)-ion Elektronendichte aufnehmen würde und entsprechend die XAS-Spektren in die entgegengesetzte Richtung verschoben wären. Daher ist der in Abbildung 6.7 gelb dargestellte Weg nicht realisiert. In Cu3Dinit1Dicnq-1Ru ist an dem Rutheniumion Chlorid als Ligand koordiniert. Chloridionen können im Gegensatz

zu 2,2'-Bipyridin keine Elektronendichte aufnehmen, sie haben sogar eher einen elektronengebenden Charakter. Dies ist der Grund, warum in Cu3Dinit1Dicnq-1Ru eine Elektronendichteververschiebung vom Rutheniumion zum Kupfer(II)-ion beobachtbar ist, während in Cu4Dicnq-4Ru keine Elektronendichteververschiebung dieser Art detektiert werden kann.

Abbildung 6.11 zeigt die Messung der  $M_3$  und  $M_2$ -Kante von Ruthenium in Cu4Dicnq-4Ru. Durch die Normierung mit Nickeloxid sind die Absorptionskanten für alle Spektren gleich. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis ist wesentlich besser als in Abbildung 5.11 für Cu3Dinit1Dicnq-1Ru, was einerseits daran liegt, dass mehr Messungen vorgenommen wurden, aber andererseits auch dadurch bedingt ist, dass mehr Rutheniumionen an einem Molekül koordiniert sind. Es ist im Rahmen des experimentellen Fehlers kein XMCD messbar, was trotz der guten Spektren an der geringen Intensität und der daraus resultierenden Messungengenauigkeit liegt. Die Fehlerabschätzung ergibt, dass das magnetische Moment am Rutheniumion kleiner als  $0,1 \mu_B$  sein muss. Da das magnetische Moment des Kupferions aber nur  $0,1 \mu_B$  entspricht und die Ladungsververschiebung des Rutheniumions, da vier Rutheniumionen koordinieren, einem Viertel dieses Wertes, also  $0,025 \mu_B$  entsprechen würde, kann dies nicht detektiert werden. Neben dem  $M_3$ -Absorptionssignal ist noch ein schmales weiteres Signal bei  $465,3 \text{ eV}$  zu erkennen. Dies ist

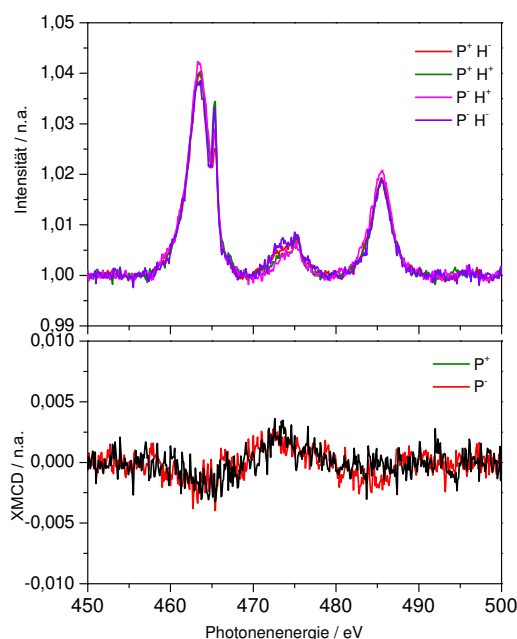


Abbildung 6.11.: Röntgenabsorptionsspektren der Ruthenium  $M_3$  und  $M_2$ -Kante (oben) und XMCD (unten) für Cu4Dicnq-4Ru bei positiver und negativer Polarisierung ( $P = \pm 1,8$ ) und unterschiedlichem externem Magnetfeld ( $H = \pm 7 \text{ T}$ )

das Kupfersignal der L<sub>3</sub>-Kante, das durch die 2. Ordnung der Beugung am Gitter erzeugt wird. In Abbildung 6.9 rechts ist das Peak-Maxima bei 930,6 eV, was genau der doppelten Energie des Peaks in Abbildung 6.11 entspricht. Der Monochromator der Beamline WERA ist ein Gitter, das sägezahnförmig aufgebaut ist, um so die Strahlung zweiter Ordnung zu unterdrücken. Dies gelingt aber nur zu 90 % da sonst die Intensität des Strahls zu stark abgeschwächt würde. Da Ruthenium auf Grund der Eigenschaften der M-Übergänge ebenfalls nur zu 10 % detektierbar ist, ist das Kupfersignal zweiter Ordnung fast genauso stark wie das von Ruthenium erster Ordnung.

Tabelle 6.3.: Ergebnisse der Berechnungen der Spin- und Bahnmomente für Cu4Dicnq, Cu4Dicnq-4Ru im Vergleich mit Cu3Dinit1Dicnq und Cu4Dinit

	$\mu_0 H$ / T	$\mu_{spin}$ / $\mu_B$	$\mu_{orb}$ / $\mu_B$	$\mu_{sum}$ / $\mu_B$
Cu4Dicnq	7	0,181	0,034	0,215
Cu4Dicnq-4Ru	7	0,08	0,014	0,094
Cu3Dinit1Dicnq	4,5	0,112	0,003	0,114
Cu4Dinit Pulver	4,5	0,14	0,01	0,15

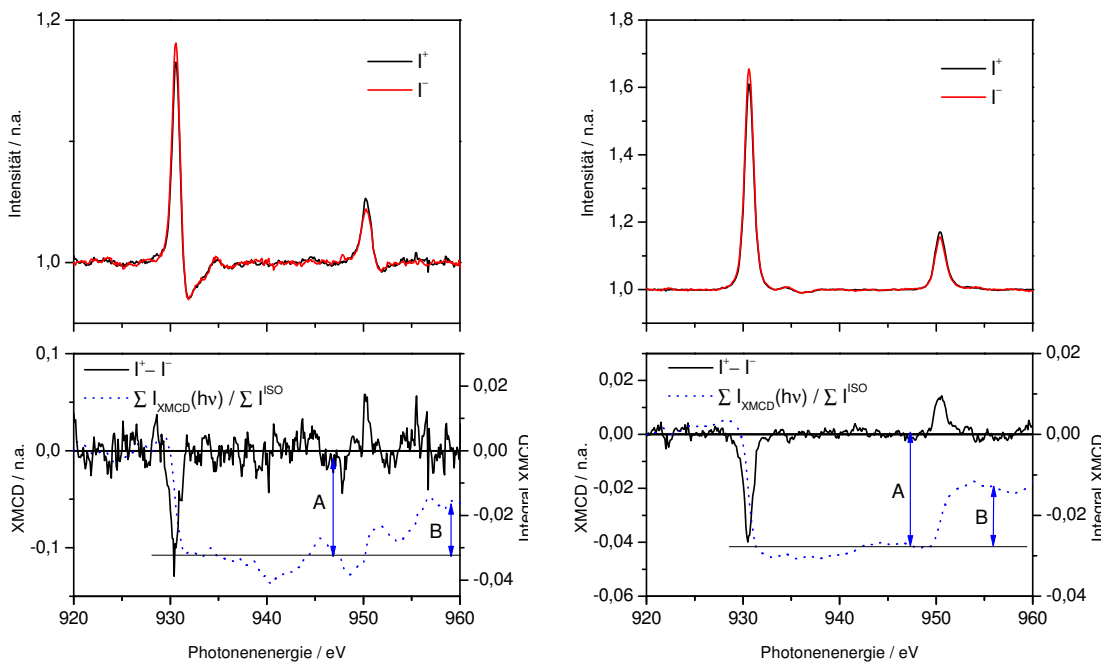


Abbildung 6.12.: Röntgenabsorptionsspektren (oben) und Integrale über die XMCD-Signale (unten) zur Berechnung des Spin-, Bahn- und Gesamtmoments von Cu4Dicnq (links) und Cu4Dicnq-4Ru (rechts)

Die Berechnungen der magnetischen Momente von Cu4Dicnq und Cu4Dicnq-4Ru erfolgen, wie schon bei Cu3Dinit1Dicnq und Cu4Dinit, nach der Anwendung der Summenregeln. Die dazu notwendigen Integrale sind in Abbildung 6.12 graphisch dargestellt. Die Ergebnisse der Berechnungen für das Spin-, Bahn- und Gesamtmoment sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Cu4Dicnq entspricht trotz kleinem Signal-zu-Rausch-Verhältnis mit  $0,215 \mu_B$  dem nach Gleichung (3.26) mit einer Temperatur von 20 K und einem Magnetfeld von 7 T berechneten Wert von  $0,23 \mu_B$ . So ist der Wert von Cu4Dicnq durchaus mit den Werten von Cu4Dinit und Cu3Dinit1Dicnq vergleichbar, die beide bei 4,5 T gemessen wurden. Cu4Dicnq-4Ru dagegen hat ein deutlich kleineres magnetisches Moment für das Kupferion. Dies kommt durch die Kopplung mit den Spins der Elektronendichte der Rutheniumionen zustande. Durch die antiferromagnetische Wechselwirkung mit dem Spin des Kupfer(II)-ions wird das Gesamtmoment des Kupferions verkleinert. Im äußeren Feld wird das Gesamtmoment entsprechend weniger stark polarisiert. Die hier gemachte Beobachtung bestätigt somit die Annahme, dass die Rutheniumionen Elektronendichte zu den 2,2'-Bipyridinen schieben.

## 6.5. Cyclovoltammetrie

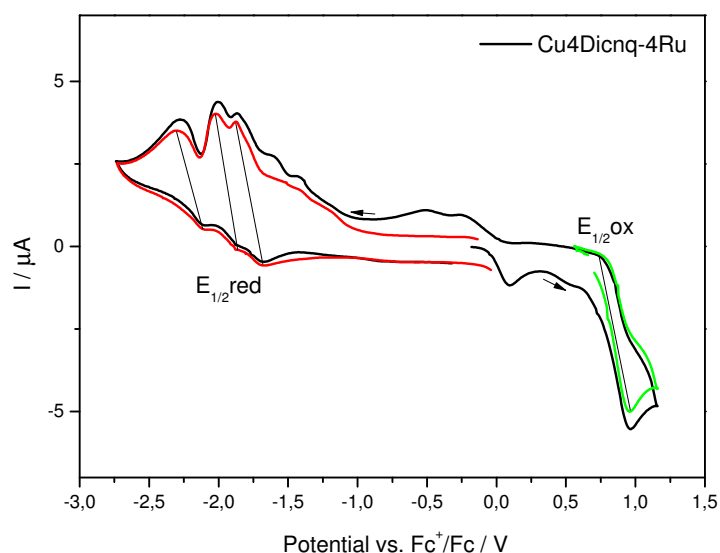


Abbildung 6.13.: Cyclovoltammogramm von Cu4Dicnq-4Ru, Arbeitselektrode: Glaskohlenstoff, Gegenelektrode: Platin, Referenzelektrode: Ag/Ag<sup>+</sup>, Leitsalz: Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (0,1 M), Scanrate: 200 mV/s

Abbildung 6.13 zeigt das Cyclovoltammogramm von Cu<sub>4</sub>Dicnq-4Ru in DMF (0,01 M) mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (0,1 M) als Leitsalz. Der Aufbau entspricht dem in Abschnitt 3.4 beschriebenen, allerdings mit einer Platinelektrode als Gegenelektrode. Das Oxidationspotential bei  $E_{1/2}(ox) = 0,856$  V entspricht dem Ru(II)/Ru(III) Redoxvorgang. Die Reduktionspotentiale entsprechen der Elektronenaufnahme der 2,2'-Bipyridine, die Elektronen aufnehmen können und dann radikalisch vorliegen. Es sind mindestens drei Reduktionspotentiale bei  $E_{1/2}(red1) = -1,77$  V,  $E_{1/2}(red2) = -1,94$  V und  $E_{1/2}(red3) = -2,19$  V zu beobachten. Von Araki et al. werden diese Signale als irreversibel bezeichnet.<sup>[115]</sup> Da auch in dem Cyclovoltammogramm in Abbildung 6.13 die Intensität der zugehörigen Oxidation wesentlich geringer ist als die der Oxidation, sind die Redoxvorgänge in Cu<sub>4</sub>Dicnq-4Ru vermutlich ebenfalls reversibel. Sweigert et al. ordnet die ersten beiden Redoxpotentiale in Kupferporphyrin mit zwei koordinierten Rutheniumionen der Reduktion des Porphyrinrings zu und Atsay et al. dem Phthalocyaningerüst.<sup>[72,116]</sup> Da die Redoxpotentiale des Rings und der Bipyridine nah beieinander liegen, ist es schwierig, eine genaue Zuordnung zu treffen. Die aus dem Cyclovoltammogramm berechnete Energielücke ist für Cu<sub>4</sub>Dicnq-4Ru ca. 2,6 eV groß. Dies steht im Gegensatz zu der Absorption des UV/Vis, indem die Q-Bande, der Übergang vom HOMO ins LUMO, bei 688 nm erscheint, die Energielücke demnach 1,8 eV entspricht. Warum die Diskrepanz zwischen CV und UV/Vis hier so groß ist, konnte nicht geklärt werden. Eventuell finden an den Elektroden der Cyclovoltammetrie irreversible Prozesse statt, so dass die eigentlichen Potentiale nicht gemessen werden konnten.

## 6.6. Oxidation durch Lichtanregung und Spektroelektrochemie

Um nun die Eigenschaft der Elektronenabgabe durch Lichtanregung zu überprüfen, wie es bei dem Photosystem II der Fall ist, wird eine Lösung aus Cu<sub>4</sub>Dicnq-4Ru und para-Benzochinon in DMF hergestellt. Para-Benzochinon wurde gewählt, da in der Photosynthese ebenfalls Chinoone als Elektronenakzeptoren Teil der Elektronentransportkette sind. Die so hergestellte Lösung wurde 30 min mit einer Quecksilberlampe bestrahlt und danach jeweils von der bestrahlten Probe sowie einer Referenzprobe die UV/Vis-Spektren gemessen. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.14 zu sehen.

Durch die Bestrahlung der Cu<sub>4</sub>Dicnq-4Ru-Lösung ändert sich das UV/Vis-Spektrum maßgeblich. Die Metall-Ligand-Charge-Transfer-Übergänge der Ruthenium(II)-ionen werden klei-

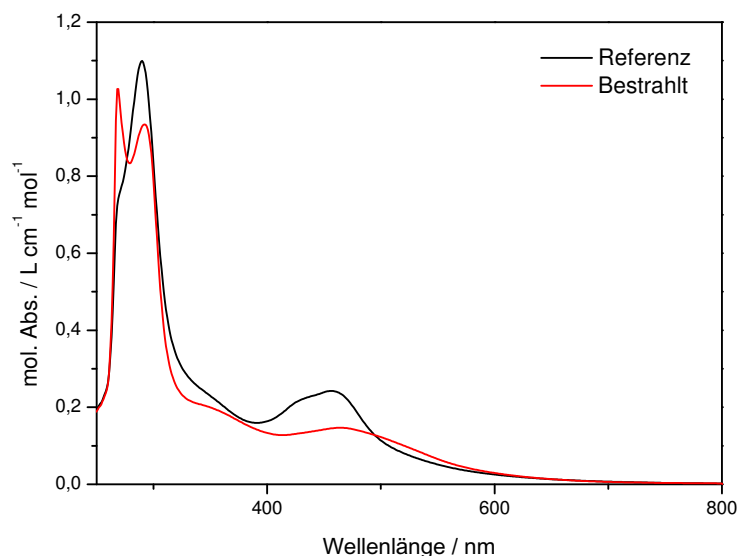


Abbildung 6.14.: UV/Vis-Spektrum von Cu4Dicnq-4Ru mit p-Benzochinon vor (Referenz) und nach 30 min Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe

ner und es erscheint ein Übergang bei höheren Wellenlängen. Dies spricht für eine Oxidation des Rutheniumions, da der Ligand-Metall-Charge-Transfer-Übergang der Liganden, wahrscheinlich der Bipyridin-Liganden, auf das Ruthenium(III)-ion bei höheren Wellenlängen angeregt wird.<sup>[117,118]</sup> Um zu überprüfen, ob die zusätzlichen Absorptionsbanden nicht durch entstehende Nebenprodukte generiert werden, wurde ebenfalls Spektroelektrochemie gemessen. Hierzu wurde eine 0,005 M Lösung von Cu4Dicnq-4Ru in DMF hergestellt und über den Aufbau des Cyclovoltammetrie eine konstante Spannung von 1,2 V angelegt.

Araki et al. synthetisierten 1995 ein Porphyrin, an das vier Bis(2,2'-bipyridin)Ruthenium(II)-Gruppen koordiniert sind. Versuche der Spektroelektrochemie zeigten ein ähnliches Ergebnis wie das für Cu4Dicnq-4Ru gezeigte Spektrum in Abbildung 6.15.<sup>[115,119]</sup> Es sind zwei isosbestische Punkte zu sehen, bei 351 nm, 397 nm und ein quasi-isosbestischer Punkt bei 490 nm; Cu4Dicnq-4Ru zerfällt also nicht, sondern die Absorptionen der oxidierten und reduzierten Spezies hängen linear miteinander zusammen. Die MLCT-Banden der Ruthenium(II)-ionen gehen zurück genauso wie der  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang des bipy bzw. die Soretbande des Phenanthralocyanins. Die MLCT-Bande des Kupferions wiederum verschiebt sich zu höheren Wellenlängen, was ein Indiz dafür ist, dass die Kupferorbitale durch die Oxidationsstufen des Rutheniumions beeinflusst werden. Durch diese induzierte Oxidation des Rutheniumions nähern sich die Spektren dem Spektrum der von einer Quecksilberlampe bestrahlten Lösung Cu4Dicnq-4Ru an (vgl. Ab-

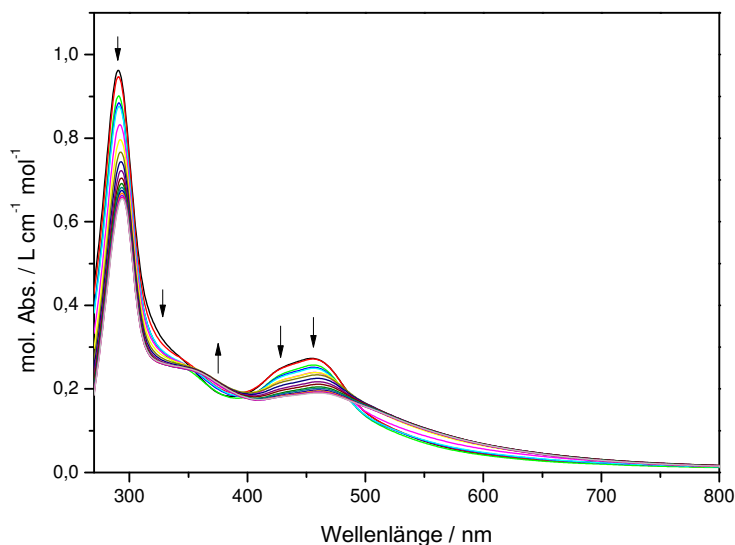


Abbildung 6.15.: Spektroelektrochemie von 0,005 M Cu<sub>4</sub>Dicnq-4Ru in DMF, Leitsalz 0,1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat, Spannung 1,2 V

bildung 6.14). Dies ist der Beweis dafür, dass durch Bestrahlung das Ruthenium(II)-ion ein Elektron an das para-Benzochinon abgibt, dieses zum Semichinon und weiter zum Hydrochinon reduziert wird. Auch im Photosystem II wird ein Porphyrin durch Lichtanregung oxidiert und überträgt das angeregte Elektron auf ein Chinon. Dieses wird erst zum Semichinon und durch die Absorption eines weiteren Photons, also der Übertragung eines zweiten Elektrons auf das Semichinon, zum Hydrochinon reduziert. Durch diese ähnliche Funktionsweise des Cu<sub>4</sub>Dicnq-4Ru mit para-Benzochinon, im Vergleich zum Photosystem II, kann Cu<sub>4</sub>Dicnq-4Ru als Modellverbindung eines Teils der Photosynthese angesehen werden.

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, ein System zu entwickeln, in dem ein durch Licht induzierter Elektronentransfer stattfinden kann. Dafür wurde die Photosynthese als Vorbild genommen, genauer, das Photosystem II. Im Photosystem II liegt das 'special'-pair, ein Chlorophyll-Dimer, in dem durch Lichteinstrahlung ein Elektron angeregt und an in Nachbarschaft liegende weitere Porphyrine übertragen wird. Die Elektronentransportkette endet im Photosystem II mit der Reduktion eines Chinons zum Semichinon bzw. Hydrochinon. Im Photosystem II besteht hauptsächlich aus Porphyrinen, während in der vorliegenden Arbeit Tetraazaporphyrine als Modellstruktur gewählt wurden. Diese haben durch die zusätzlichen Stickstoffatome im Makrozyklus andere photochemischen Eigenschaften wie das klassische Porphyrin und können so energieärmeres Licht absorbieren. Als Elektronendonator wurde das in der Literatur etablierte Tris(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)-ion als Modell gewählt, das durch Lichtinduktion ein Elektron abgeben kann. Dieses sollte an die Peripherie des Tetraazaporphyrins koordiniert werden. Gibt das Rutheniumion ein Elektron an den Makrozyklus ab, kann dieser als Brückenligand zum zentralen Metallion gesehen werden. Dieses muss so gewählt werden, dass es verschiedene Oxidationsstufen annehmen und so die Elektronenaufnahme kompensieren kann. Aus diesem Grund wurde ein Kupfer(II)-ion als Zentralmetall eingesetzt, da es die Oxidationsstufen +II und +I annehmen kann. Um das Elektron detektierbar und nutzbar zu machen, soll das Kupferion das Elektron auf eine Oberfläche übertragen, auf die die Moleküle vorher aufgebracht wurden. Die Oberfläche muss demnach so beschaffen sein, dass sie Elektronen aufnehmen und vor allem weiterleiten kann, zum Beispiel eine leitende Metalloberfläche wie Silber oder Gold. Um die Lage der Moleküle sowie die Eigenschaften und Wechselwirkungen zwischen Molekül und Oberfläche zu untersuchen, können auch andere Oberflächen gewählt werden. Für die STM-Messungen wurde Wolfram(100) verwendet, da dieses im Hochvakuum durch einen Elektronenstoß direkt gereinigt werden kann und die Oberfläche somit sehr sauber ist. Zur Untersuchung der Wechselwirkung zwischen den Makrozyklen und der Oberfläche, ohne eine Elektronenübertragung zu provozieren, wurden die Moleküle auf Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4(100)$ ) aufgedampft, da Magnetit elektronisch gesättigt sowie nicht-leitend ist.

In Kapitel 3 dieser Arbeit wurden ein Kupfer(II)- und ein Zink(II)Tetraazaporphyrin mit acht 4-*tert*-Butylphenyl-Substituenten synthetisiert (Cu4Dinit, Zn4Dinit). Die Energielücke von

1,85 eV zwischen HOMO und LUMO von Cu<sub>4</sub>Dinit in Lösung wurde mit Hilfe von Cyclovoltammetrie und UV/Vis-Messungen bestimmt. Somit ist sie größer als für Cu<sub>4</sub>Dinit Moleküle, die auf einer Oberfläche (Wolfram(100)) liegen und mit STM-, STS-Messungen untersucht wurden. Hier beträgt die Energielücke 1,35 eV, was durch eine Drehung der Phenylringe in die Ebene der Pyrrolringe des Makrozyklus und somit durch eine bessere Überlappung der Orbitale erklärt werden kann. Um die Wechselwirkung der Moleküle mit der Oberfläche zu untersuchen, wurde Cu<sub>4</sub>Dinit, wie oben beschrieben, auf Magnetit aufgedampft. Dadurch wurde ausschließlich die Wechselwirkung zwischen den Elektronenspins des Kupfer(II)-ions und den Elektronenspins des Eisens im Magnetit betrachtet. Durch Messungen der Röntgenabsorption und des XMCD-Effektes konnten das Spinmoment, Bahnmoment und das Gesamtmoment des Kupferions berechnet und eine anisotrope Kopplung des Elektronenspins des Kupferions zum Magnetit, in Abhängigkeit der Magnetisierungsrichtung des Magnetits, festgestellt werden. Wenn der Magnetit senkrecht zur Oberfläche (out-of-plane) magnetisiert ist, ist die Kopplung ferromagnetisch, während bei einer Magnetisierungsrichtung parallel zur Ebene (in-plane) des Magnetits der Elektronenspin des Kupferions antiferromagnetisch mit dem des Eisens koppelt. Dadurch muss der Hamiltonian, der die Wechselwirkung zwischen zwei Spins beschreibt, bei einer anisotropen Kopplung um einen anisotropen Term ergänzt werden.<sup>[84]</sup> Das Ergebnis, dass der Elektronenspin des Kupferions durch die Richtung der Magnetisierung des Magnetits beeinflusst werden kann, eröffnet neue Wege, um die Spinkonfiguration von auf der Oberfläche liegenden Molekülen mit ungepaarten Elektronen, wie die zentralen Metallionen der Makrozyklen aber auch die Elektronenspins anderer metallorganischer Komplexe oder molekulare Magnete, durch ein externes Magnetfeld zu beeinflussen.

Um eine Elektronenverschiebung innerhalb des Tetraazaporphyrins zu erreichen, wurde eine Koordinationsmöglichkeit spezifisch für ein Ruthenium(II)-ion als Elektronendonator gesucht. Hierfür wurde Tetrapyrrophenazin (Tpphz) synthetisiert, das, ebenso wie ein Tetraazaporphyrin, planar ist und ein großes konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem aufweist. So wurde ein zweikerniger Rutheniumkomplex mit Tpphz und 2,2'-Bipyridin-Liganden,  $[(\text{Ru}(\text{bipy})_2)_2\text{Tpphz}](\text{BF}_4)_4$ , synthetisiert und die Kristallstruktur analysiert. Für den Versuch, ebenfalls zweikernige Kupferkomplexe mit Tpphz herzustellen, wurden verschiedene Capping-Liganden mit unterschiedlicher Zähigkeit und den Donoratomen Stickstoff und Sauerstoff synthetisiert: 2,4-Di-tert-butyl-6-[(5-tert-butyl-2hydroxyphenylimino)-methyl]-phenol ( $3^t\text{Bu-sapH}$ ), 2,4-Di-tert-butyl-6-(pyridin-3-yl-iminomethyl)-phenol ( $2^t\text{BusalapyH}_2$ ) sowie 2,4-Di-tert-butyl-6-[(3-ethyl-phenylimino)-methyl]-phenol ( $2^t\text{BuEt-sabH}$ ). Während die Reaktion von Kupfer(II)-perchlorat mit  $2^t\text{BuEt-sabH}$  einen einkernigen Kupferkomplex ergab, bildeten  $3^t\text{Bu-sapH}$  und  $2^t\text{BusalapyH}_2$  mit Kupfer(II)-acetat

interessante vierkernige Komplexe. Durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität konnte hier eine antiferromagnetische Kopplung der Kupferionen nachgewiesen werden. Allerdings kristallisierte kein Kupferkomplex mit Tpphz. Dies bestätigt eine Bevorzugung der Ruthenium(II)-ionen gegenüber Kupfer(II)-ionen, die in der Synthese der Makrozyklen im Überschuss eingesetzt werden, in die Phenanthrolin ähnliche Koordinationstasche.

Durch die stöchiometrische Templatreaktion von Pyrazino[2,3-f][1,10]phenanthrolin-2,3-dicarbonitril (Dicnq), Bis(4-*tert*-Butylphenyl)-fumarodinitril (Dinit) und Kupfer(II)-acetat wurde eine Koordinationsmöglichkeit für ein Ruthenium(II)-ion in einem Tetraazaporphyrin hergestellt und so die Makrozyklen Cu<sub>3</sub>Dinit1Dicnq und Zn<sub>3</sub>Dinit1Dicnq synthetisiert. Das Rutheniumion wurde durch die Zugabe von Ruthenium(III)-chlorid zu Cu<sub>3</sub>Dinit1Dicnq in DMF an den Makrozyklus gebunden und ebenfalls mit Hilfe von Röntgenabsorptionsmessungen und XMCD untersucht. Durch die Vergleiche mit Zn<sub>3</sub>Dinit1Dicnq und den jeweiligen Verbindungen mit koordinierten Rutheniumionen (Cu<sub>3</sub>Dinit1Dicnq-1Ru, Zn<sub>3</sub>Dinit1Dicnq-1Ru) konnte gezeigt werden, dass eine Verschiebung der Elektronendichte des Rutheniumions zu dem zentralen Kupferion des Makrozyklus stattgefunden hat und durch die Koordination eines Rutheniumions in der Peripherie des Tetraazaporphyrins die energetische Lage der Kupferorbitale beeinflusst wird.

Der Einfluss von vier koordinierten Ruthenium(II)-ionen auf das zentrale Kupferion wurde an Hand des in dieser Arbeit hergestellten Kupfer(II)phenanthralocyanins (Cu<sub>4</sub>Dicnq) untersucht, das aus vier Dicnq-Liganden und Kupfer(II)-acetat synthetisiert wurde. Auf Grund der schlechten Löslichkeit wurde für die Koordination der Rutheniumionen der Prekursor [Ru(bipy)<sub>2</sub>Dicnq](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> hergestellt und daraus der Makrozyklus in einer Templatsynthese mit Kupfer(II)-ionen gebildet. Durch diese neue Syntheseroute war es möglich, die Verbindung Cu<sub>4</sub>Dicnq-4Ru herzustellen und ebenfalls durch Röntgenabsorption und XMCD zu untersuchen und so das Spin- und Bahnmoment zu ermitteln. Ein Teil der Elektronendichte des Rutheniumions in dieser Verbindung wird auf die zusätzlich an das Rutheniumion koordinierten 2,2'-Bipyridine und nicht auf den Makrozyklus, wie in Cu<sub>3</sub>Dinit1Dicnq-1Ru, geschoben. Trotzdem konnte die Funktionsweise als Modell des Photosystems II durch eine Oxidation durch die Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe mit para-Benzochinon beobachtet werden. Dies bestätigte die Funktionsweise des Kupfer(II)phenanthralocyanins mit koordinierten Rutheniumionen, da ein durch Licht induzierter Elektronenübergang auf das para-Benzochinon stattgefunden hat.

Um die Wechselwirkung mit der Oberfläche untersuchen zu können, müssen die synthetisierten Verbindungen möglichst gut sublimierbar sein, was in dieser Arbeit nur für Cu<sub>4</sub>Dinit galt. Es sollte die Möglichkeit getestet werden, erst die Makrozyklen ohne zusätzlich koordiniertes Metallion aufzudampfen und in einem zweiten Schritt das zweite zu koordinierende Metallion hinzuzufügen. Hier besteht allerdings die Gefahr, dass das zweite Metallion nicht in der vorgesehenen Koordinationstasche bindet. Auch muss die Sublimation des Makrozyklus möglichst ohne Schaden funktionieren, was wiederum von der Planarität und Stärke der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen abhängt. Weiterhin muss untersucht werden, welchen Einfluss die äußeren Liganden des Rutheniumions auf die Elektronendichteverchiebung haben. Ist Chlorid gebunden wie in Cu<sub>3</sub>Dinit1Dicnq-1Ru, ist es im Gegensatz zu 2,2'-Bipyridin nicht möglich, Elektronendichte auf die äußeren Liganden zu übertragen. Aus diesem Grund ist es wichtig, noch mit weiteren Liganden zu experimentieren, die keine Elektronendichte aufnehmen können, aber trotzdem die Löslichkeit der Verbindung unterstützen. Es kann mit Bipyridin-ähnlichen Liganden gearbeitet werden, an die Substituenten mit +M und +I-Effekt gebunden sind, die entsprechend die Bipyridine elektronisch sättigen und die Verschiebung der Elektronendichte auf den Makrozyklus somit unterstützen. Mit der richtigen Verschiebung und Löslichkeit könnte die Verbindung dann als lichtempfindlicher Schalter oder in Solarzellen Anwendung finden, oder sogar, wie das ebenfalls mit vier Rutheniumionen koordinierte Porphyrin von Schweigert et al., für medizinische Zwecke getestet werden.<sup>[116]</sup>

## 8. Apparativer Teil

### **Allgemeine Arbeitstechnik**

Chemikalien und Lösungsmittel wurden von Acros, Aldrich, Deutero, Fischer Scientific, Fluka, Merck und Roth bezogen. Die Chemikalien wurden ohne weitere Aufarbeitung verwendet. Die Lösungsmittel wurden, soweit erforderlich, nach Standardverfahren getrocknet und unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

### **Elektrochemische Experimente**

Die Cyclovoltammogramme wurden in einer Drei-Elektroden-Messzelle mit einem Princeton Applied Research Potentiostaten Model 263 A aufgenommen. Als interner Standard wurde zu jeder Messung Ferrocen zugesetzt.

### **UV/Vis-Messungen**

Die UV/Vis-Spektren wurden an einem UV/Vis/NIR-Spektrometer V-570 der Firma Jasco gemessen.

### **Infrarot-Spektroskopie**

Die Infrarotspektren wurden bei Raumtemperatur auf einem JASCO FT/IR-4200 aufgenommen. Die Verbindungen wurden mit getrocknetem KBr verrieben und bei 10 t Druck zu einem Pressling verarbeitet. Diese wurden zwischen 4000 und 350  $\text{cm}^{-1}$  vermessen.

### **Massenspektrometrie**

Die ESI-Massenspektren wurden im Arbeitskreis Hoffmann entweder durch Herrn M. Schott oder C. Reinnig an einem Finnigan MAT LCQ aufgenommen.

### **Messung der magnetischen Suszeptibilität**

Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden an einem Quantum Design SQUID-Magnetometer MPMS XL durchgeführt. Die Messungen erfolgten bei einem Magnetfeld von 1 Tesla oder 0,1 Tesla im Temperaturbereich von 2 bis 300 K auf einer Länge von 4 cm an 24 Messpunkten. Für die Messungen wurden Massen von 8 bis 50 mg der gepulverten Proben eingewogen.

### **Röntgenstrukturanalyse**

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Herrn Dr. D. Schollmeyer an einem SMART CCD-

Diffraktometer oder an einem Kappa CCD-Diffraktometer mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung durchgeführt. Die Lösung der Kristallstruktur erfolgte mit Hilfe des Programms SIR-92, die Verfeinerung der Parameter mit dem Programm SHELXL-97.

#### **XAS und XMCD**

Die Messungen der Röntgenabsorption und des XMCD wurden am Karlsruhe Institute of Technology bei ANKA an der Beamline WERA unter der Betreuung von Herrn Peter Nagel und Herrn Stefan Schuppler aufgenommen. Der Speicherring hat einen Durchmesser von 110,4 m bei einer gespeicherten Energie von ca. 2,5 GeV. Die Spektren wurden mit Origin ausgewertet und die Ruthenium und Kupferspektren mit CTM4XAS simuliert.

#### **Quantenausbeute**

Die Emissionsspektren wurden an einem Varian Cary Eclipse Spektrometer gemessen und durch einen Vergleich der Integrale der Emissionsspektren mit dem Standard H2TPP die Quantenausbeute berechnet.

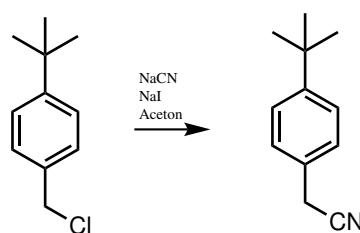
## 9. Präparativer Teil

### 9.1. Octa-(4-*tert*-butylphenyl)Metall(II)tetraazaporphyrin – M4Dinit

#### (4-*tert*-Butylphenyl)acetonitril

Literatur: Baumann, T.F., et al., *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 5661<sup>[56]</sup>

JK-203



	$M_W$ / g/mol	$n$ / mol	$m$ / g	$V$ / ml
4- <i>tert</i> -Butylbenzylchlorid	182,69	0,057	10,416	
Natriumcyanid	46,01	0,0853	4,18	
Natriumiodid	149,89	0,008	1,25	
Aceton				30

**Durchführung:** 4-*tert*-Butylbenzylchlorid, NaCN und NaI werden in Aceton suspendiert und unter Rückfluss 24 Stunden erhitzt. Die Suspension wird heiß filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum destilliert. Der gelbe Rückstand wird mit Chloroform versetzt wobei ein farbloser Niederschlag entsteht der daraufhin filtriert wird. Nach dem Destillieren des Chloroforms bleibt das Produkt als gelbes Öl zurück.

**Ausbeute:** 8,175 g; 47,08 mmol; 82,6 %

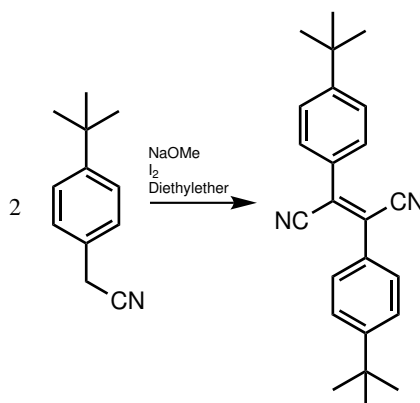
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3482 m, 2964 s, 2905 m, 2869 m ( $\nu_s$  -CH<sub>2</sub>-), 2251 m ( $\nu_s$  -C≡N), 1701 w, 1514 m ( $\nu_s$  -C=C-), 1464 m ( $\delta$  -CH<sub>2</sub>-), 1417 m, 1364 m, 1269 m, 1202 w, 1159 w, 1109 w, 1019 w, 833 w ( $\delta$  Ar-H von 1,4-Disubstituierten Aromaten), 680 w, 582 w (Abbildung B.1)

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$ (ppm) = 7,46 (d, 2H, Aromat), 7,31 (d, 2H, Aromat), 3,70 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 1,39 (s, 9H, *tert*-Butyl) (Abbildung C.1)

**<sup>13</sup>C-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$ (ppm) = 151,07 (s, sek-C, -CH<sub>2</sub>-), 127,78 (s, *tert*-C, Aromat), 126,11 (s, *tert*-C, Aromat), 118,28 (s, quart-C, *tert*-Butyl), 34,59 (s, prim-C, *tert*-Butyl), 31,36 (s, prim-C, *tert*-Butyl), 23,03 (s, prim-C, *tert*-Butyl) (Abbildung C.2)

**Bis(4-*tert*-Butylphenyl)fumarodinitril**Literatur: Yeh, H. C., et al., *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 6455<sup>[57]</sup>

JK-163



	$M_w$ / g/mol	$n$ / mol	$m$ / g	$V$ / ml
(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)acetonitril	173,25	0,04708	8,157	
Iod	253,8	0,04708	11,95	
Natrium	22,99	0,09416	2,165	
Methanol				80
Diethylether				31,4

**Durchführung:** Durch die Zugabe von Natrium zu Methanol wird Natriummethanolat hergestellt. Dieses wird innerhalb 45 min zu einer roten -78 °C kalten Mischung aus (4-*tert*-Butylphenyl)acetonitril und Iod in Diethylether zugetropft. Während der Zugabe ist eine Gasentwicklung zu beobachten. Nach vollständiger Zugabe wird die Kühlung vorsichtig entfernt wobei ein plötzliche Farbänderung von dunkelrot nach gelborange erfolgt und ein weißer Niederschlag ausfällt. Das weiße Produkt wird nach weiteren 10 min rühren bei Raumtemperatur filtriert und mit Methanol gewaschen. Durch langsames Einengen des Lösungsmittels konnten Einkristalle erhalten werden die röntgenkristallographisch untersucht werden konnten.

Bei dieser Reaktion ist es wichtig auf die Konzentration des Produktes in Diethylether zu achten. Das Produkt fällt nicht aus wenn die Konzentration zu niedrig ist.

**Ausbeute:** 1,366 g; 3,99 mmol; 16,9 %

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3445 m, 3049 s, 2957 m, 2900 m, 2866 m, 2222 s ( $\nu_s$  -C≡N), 1607 m, 1508 m ( $\nu_s$  -C=C-), 1460 m, 1402 m, 1362 m, 1266 m, 1202 s, 1106 m, 1013 s, 864 s,

838 m ( $\delta$  Ar-H von 1,4-Disubstituierten Aromaten), 822 m, 692 s, 587 m, 546 m, 458 s (Abbildung B.2)

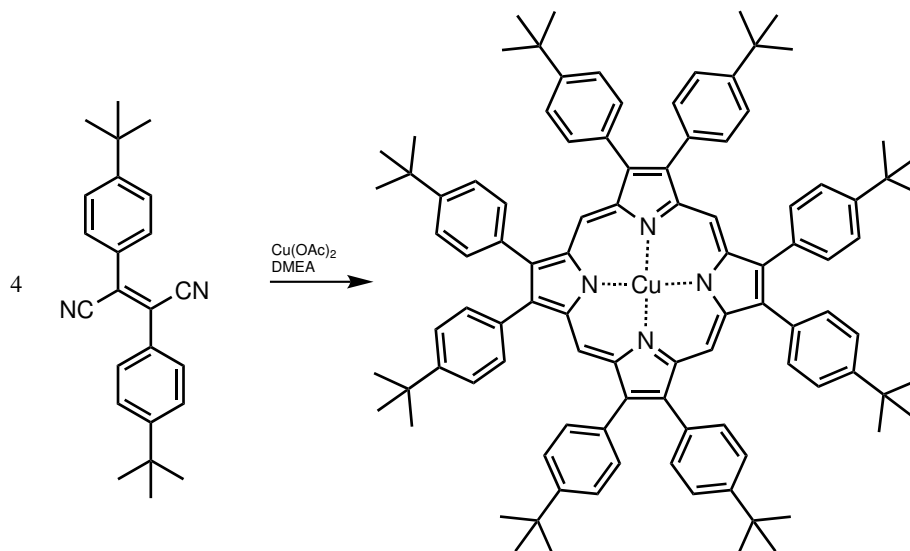
**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{ppm}) = 7,76$  (d, 4H, Aromat),  $7,515$  (d, 4H, Aromat),  $1,34$  (s, 18H, *tert*-Butyl) (Abbildung C.3)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{ppm}) = 172,46$  (s, quart-C,  $-\text{C}(\text{CN})_2-$ ),  $165,07$  (s, quart-C,  $-\text{C}(\text{CN})_2-$ ),  $103,01$  (s, quart-C,  $-\text{CN}$ ),  $134,94$  (s, *tert*-C, Aromat),  $134,46$  (s, *tert*-C, Aromat),  $118,48$  (s, prim-C, *tert*-Butyl),  $115,95$  (s, prim-C, *tert*-Butyl),  $115,80$  (s, prim-C, *tert*-Butyl),  $21,43$  (s) (Abbildung C.4)

**UV/Vis** (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) = 350 (Abbildung D.1)

## Octa-(4-*tert*-butylphenyl)Metall(II)tetraazaporphyrin – M4Dinit

JK-253 Cu - JK-188 Zn



	$M_w$ / g/mol	$n$ / mol	$m$ / g	$V$ / ml
Bis(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)fumarodinitril	342,48	0,00146	0,5	
Dicnq	282,26	0,0002	0,056	
Kupferacetat	199,65	0,00073	0,14	
Zinkacetat	219,45	0,0007	0,155	
Dimethylethanolamin				3

**Durchführung:** Bis(4-*tert*-Butylphenyl)fumarodinitril und Kupferacetat bzw. Zinkacetat werden zusammen gemörsert und in ein 10 ml Mikrowellengefäß gegeben. Unter Argon wird Dimethylethanolamin zugegeben und das Mikrowellengefäß kurz in ein Ultraschallbad gehalten. In der Mikrowelle wird die Reaktion für 2 h bei 180 °C gehalten wobei der Druck auf ca 8 bar ansteigt. Nach dem Abkühlen wird der dunkle Feststoff filtriert und mit wenig Ethanol und Aceton gewaschen.

Cu4Dinit: Das reine Produkt wird durch sublimieren erhalten. Hierbei sublimiert zuerst das Edukt bei einem Druck von  $2 \cdot 10^{-2}$  mbar ab 200 °C. Wird das Pulver weiter erhitzt sublimiert Cu4Dinit als grüner Schleier. Wird die Reaktion für 6 h bei 180 ° im Autoklaven durchgeführt, werden durch die konstante Abkühlrate von ca. 2 °C pro Stunde Kristalle erhalten, die röntgenanalytisch untersucht werden können.

Zn4Dinit: Das Pulver wird in einer Mischung aus 4-*tert*-Butyl-Pyridin und Dichlorbenzol 1:9 gelöst. Nach einigen Wochen wurden hellblaue Kristalle erhalten.

Dicnq wurde in dieser Reaktion nicht in das Tetraazaporphyrin mit eingebaut.

#### **Cu4Dinit**

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3420 s, 2962 m, 2219 m, 1608 m ( $\nu_s$  C=N-C konjugierte zyklische Systeme), 1462 m, 1364 m, 1268 m, 1111 m, 989 m, 841 m ( $\delta$  Ar-H von 1,4-Disubstituierten Aromaten), 823 m, 589 m, 546 m, 419 m (Abbildung B.3)

**ESI** m/z (%) = 1431,127 (41,00), 1432,550 (38,55), 1434,237 (100,00) [ $M^+$ ]

**UV/Vis** (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{max}$  (nm) = 806, 632, 578, 458, 364, 232 (Abbildung D.2)

#### **Zn4Dinit**

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3473 m, 2961 s, 2902 m, 2865 m, 2111 w, 2077 w, 1608 m ( $\nu_s$  C=N-C konjugierte zyklische Systeme), 1486 m, 1369 m, 1313 w, 1268 m, 1200 w, 1155 m, 1105 m, 991 s, 888 w, 850 m, 838 m ( $\delta$  Ar-H von 1,4-Disubstituierten Aromaten), 765 w, 748 m, 650 w, 563 m (Abbildung B.4)

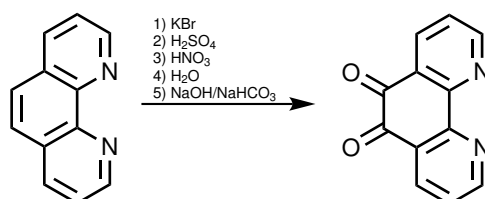
**UV/Vis** (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{max}$  (nm) = 692, 662, 512, 380, 232 (Abbildung D.3)

## 9.2. Komplexe mit Tpphz und Capping-Liganden 2<sup>t</sup>BuEt-sabH<sub>2</sub>, 3<sup>t</sup>Bu-sapH und 2<sup>t</sup>Bu-salapyH

### 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion – Phenox

Literatur: Dissertation Frank Reuter, 2010<sup>[69]</sup>, M. Yamada, et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1992**, 4, 1006-1011<sup>[96]</sup>

JK-327

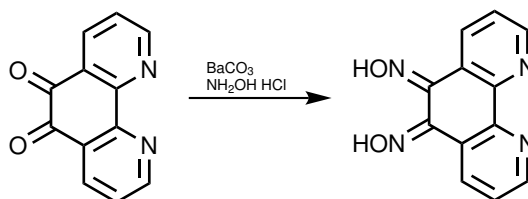


	M <sub>w</sub> / g/mol	n / mol	m / g	V / ml
1,10-Phenanthrolin	180,21	0,075	15	
Kaliumbromid	119,05	0,151	18	
Schwefelsäure, konz				190
Salpetersäure, konz				95
Natriumhydroxid	40	7	280	

**Durchführung:** 1,10-Phenanthrolin wird zusammen mit gemörsertem Kaliumbromid auf 0°C gekühlt. Zu dieser Mischung wird über 2 h konzentrierte Schwefelsäure und dann über 1 h konzentrierte Salpetersäure zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die gelborange Lösung für 3 h zum Sieden erhitzt, während das entstehende Brom durch einen leichten Stickstoffstrom aus der Reaktion ausgetrieben und durch jeweils zwei parallel geschaltete Gaswaschflaschen mit wässriger Natriumthiosulfat-Lösung reduziert wird. Die heiße gelbe Lösung wird auf 1500 l Eiswasser gegeben wo ein gelber Feststoff ausfällt. Der gelbe Suspension wird mit Dichlormethan extrahiert bis der gelbe Niederschlag gelöst und die Dichlormethanphase nur noch leicht gelb ist. Die Fraktionen werden zusammengegeben und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Destillieren des Lösungsmittels wird ein gelboranges Rohprodukt erhalten das aus Methanol umkristallisiert wird.

Ausbeute: 9,1 g; 0,043 mol; 57 %

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{ppm}) = 9,14$  (dd, 2H, Aromat), 8,525 (dd, 2H, Aromat), 7,605 (dd, 2H, Aromat) (Abbildung C.6)

**1,10-Phenanthrolin-5,6-dioxim – Phendioxim**Literatur: Bodige et al., *Tetrahedron Letters*, **1997**, 38, 8159-8160<sup>[120]</sup> JK-348

	$M_W$ / g/mol	n / mol	m / g	V / ml
Phenox	210	0,024	5	
Bariumcarbonat	196,8	0,04	7,36	
Hydroxylamin-Hydrochlorid	69,4	0,084	5,83	
trockenes Ethanol				250
0,2 M Salzsäure			100	

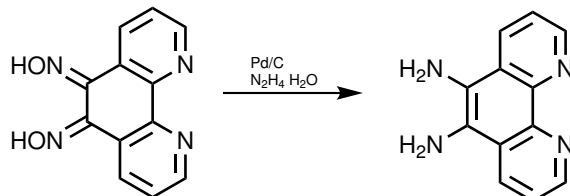
**Durchführung:** Phenox, Hydroxylamin-Hydrochlorid und Bariumcarbonat werden in trockenem Ethanol für 12 h zum Sieden erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck aus der hellgelben Suspension entfernt und der Rückstand mit 0,2 M Salzsäure aufgeschlämmt. Nach 30 min rühren wird der Feststoff filtriert und mit Wasser und wenig Ethanol gewaschen.

Ausbeute: 3,936 g; 0,016 mol; 68 %

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3415 m ( $\nu_s$  O-H Oxim), 2921 m, 2691 m ( $\nu_s$  O-H Oxim), 1683 m, 1615 m, 1591 m, 1576 m ( $\nu_s$  C=N Aromat), 1561 m, 1541 m, 1516 m ( $\nu_s$  C=N chinoide Oxime), 1464 m (Ringschwingung Aromat), 1435 m, 1415 s, 1385 s, 1300 s ( $\nu_s$  C=C Aromat), 1265 m, 1203 m, 1145 m, 1125 m, 1050 s, 1035 s, 995 m, 936 m, 906 m, 839 m, 805 s ( $\delta$  Aromat), 737 s ( $\delta$  disubstituierte Aromaten), 695 m, 634 m, 559 m, 531 m, 509 m (Abbildung B.5)

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$ (ppm) = 12,95 (s, 2H, Oxim), 8,90 (dd, 2H Aromat) 8,29 (dd, 2H Aromat), 7,55 (d, 2H Aromat) (Abbildung C.7)

## 5,6-Diamino-1,10-phenanthrolin – Phendiamin

Literatur: Bodige et al., *Tetrahedron Letters*, **1997**, 38, 8159-8160<sup>[120]</sup> JK-371

	$M_W$ / g/mol	n / mol	m / g	V / ml
Phendioxim	240,22	0,008	1,9	
Hydrazin-Hydrat	50,06	0,365	18,3	17,22
Pd/C (10,%)			1,97	
trockenes Ethanol				500
Wasser			80	

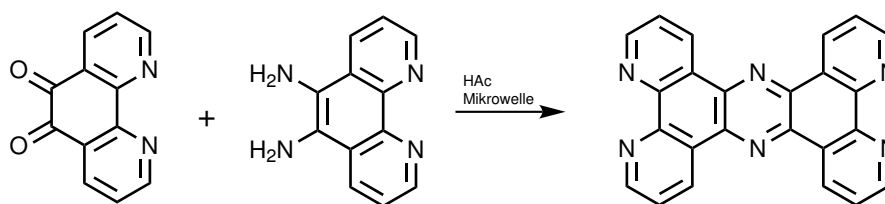
**Durchführung:** Phendioxim und Pd/C wird in 400 ml Ethanol zusammengegeben und in einer Stickstoffatmosphäre zum Sieden erhitzt. Zu der siedenden Suspension wird das mit 100 ml Ethanol verdünnte Hydrazin-Hydrat innerhalb 1 h zugetropft. Nach weiteren 12 h sieden, wird das heiße Reaktionsgemisch über Celite filtriert und der Rückstand mit heißem Ethanol gewaschen. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck eingengt und der zurückgebliebene braune Feststoff mit Wasser aufgeschlämmt. Nach weiteren 12 h Lagerung bei 4°C wird der hellbraune Niederschlag filtriert und mit Wasser gewaschen.

Ausbeute: 1,23 g; 0,006 mol; 73 %

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3370 s, 3197 s ( $\nu_s$  N-H Amine), 1618 s ( $\delta$  N-H Amine), 1590 m ( $\nu_s$  C=N Aromat), 1567 m, 1485 m, 1461 m, 1436 m, 1410 s, 1305 m ( $\nu_s$  C=C Aromat), 1282 m, 1224 w, 1118 w, 1061 w, 1011 m, 801 m, 734 s, 655 w, 422 w (Abbildung B.6)

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ (ppm) = 8,77 (d, 2H Aromat), 8,48 (d, 2H Aromat) 7,60 (dd, 2H Aromat) 5,22 (s, 4H Amin) (Abbildung C.8)

## Tetrapyrido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2'''3''']phenazin – Tpphz



	$M_w$ / g/mol	n / mol	m / g	V / ml
Phenox	210	0,0012	0,25	
Phendiamin	210,23	0,0012	0,25	
konz. Essigsäure				1

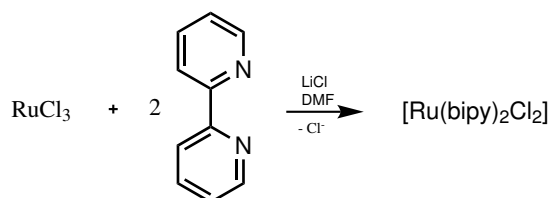
**Durchführung:** Phenox und Phendiamin werden zusammen mit 1 ml Essigsäure in ein Mikrowellengefäß gegeben und für 30 min in einem Ultraschallbad suspendiert. Danach wird das Reaktionsgemisch für 30 min in einer Labormikrowelle auf 120 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Suspension mit Methanol verdünnt und filtriert. Zurück bleibt ein beiger Feststoff.

Ausbeute: 0,3 g; 0,0007 mol; 65 %

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{ppm}) = 9,63$  (d, 4H Aromat), 9,35 (d, 4H Aromat), 7,85 (dd, 4H Aromat) (Abbildung C.9)

**[Ruthenium(II)-bis(2,2'-bipyridin)]dichlorid – [Ru(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]**Literatur: M. E. Marmion et al., *JACS*, **1988**, 110, 1472<sup>[98]</sup>

JK-252



	$M_W$ / g/mol	n / mol	m / g	V / ml
Ruthenium(III)chlorid	261,3	0,00558	1,46	
2,2'-Bipyridin	155,83	0,011	1,72	
Lithiumchlorid	42,4	0,033	1,4	
DMF				10
Aceton				50

**Durchführung:** Ruthenium(III)chlorid wird in 10 ml DMF gelöst. Die Lösung wird für 30 min durch einen Stickstoffstrom entgast. 2,2'-Bipyridin und Lithiumchlorid wird zugegeben und die Lösung tief violette Lösung 5 h zum Sieden erhitzt. In die noch heiße Lösung werden vorsichtig 50 ml Aceton zugegeben und danach über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es fällt ein lila Feststoff aus der filtriert und getrocknet wird. Aus dem Filtrat konnten durch langsames Einengen des Lösungsmittels Einkristalle des Produktes erhalten werden.

Ausbeute: 2,1 g; 4,34 mmol; 77 %

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3427 m, 3070 m ( $\delta$  Ar-H), 3040 m, 2963 m, 2906 w, 1949 w, 1634 w, 1600 w ( $\nu_s$  C=N-C konjugierte zyklische Systeme), 1457 m, 1442 m, 1417 m, 1261 s, 1094 s, 1020 s, 842 m, 800 s, 687 w (Abbildung B.9)

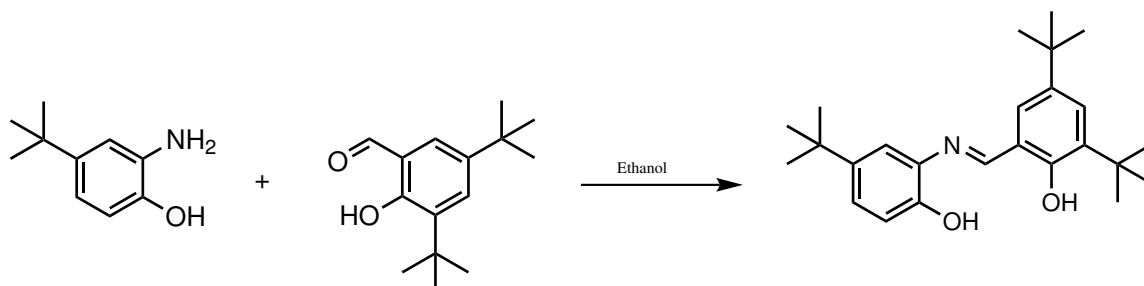
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$ (ppm) = 9,925 (d, 2H), 8,59 (d, 2H), 8,43 (d, 2H), 8,02 (t, 2H), 7,71 (t, 2H), 7,63 (t, 2H), 7,47 (d, 2H), 7,05 (t, 2H) (Abbildung C.5)

**UV/Vis** (in DMF):  $\lambda_{max}$  (nm) = 562, 384, 300 (Abbildung D.10)

### 9.3. Capping-Liganden

#### 2,4-Di-*tert*-butyl-6-[(5-*tert*-butyl-2-hydroxy-phenylimino)-methyl]-phenol – 3'Bu-sapH2

JK-385



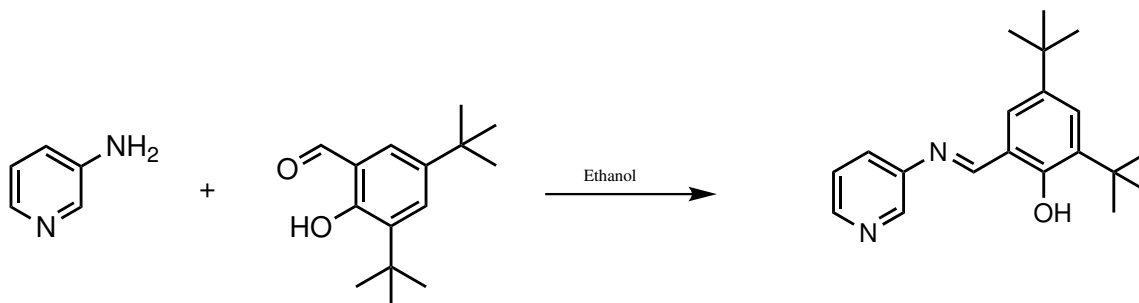
	$M_w$ / g/mol	$n$ / mol	$m$ / g	$V$ / ml
2-Amino-4- <i>tert</i> -butylphenol	165,27	0,012	2	
3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-2-hydroxybenzaldehyd	234,34	0,012	2,84	
Ethanol				50

**Durchführung:** 2-Amino-4-*tert*-butylphenol und 3,5-Di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyd werden in 50 ml Ethanol gelöst und für 3 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen fällt ein oranger Niederschlag aus der filtriert und mit wenig Methanol gewaschen wird.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$ (ppm) = 9,51 (s, 1H Phenol), 9,00 (s, 1H Phenol), 7,47 (d, 1H Aromat), 7,35 (d, 2H Aromat), 7,13 (dd, 1H Aromat), 6,90 (d, 1H Aromat), 1,43 (s, 9H *tert*-Butyl), 1,31 (s, 9H *tert*-Butyl), 1,30 (s, 9H *tert*-Butyl) (Abbildung C.10)

**2,4-Di-*tert*-butyl-6-(pyridin-3-yl-iminomethyl)-phenol –  
2' Bu-salapyH**

JK-388



	$M_w$ / g/mol	n / mol	m / g	V / ml
3-Amino-Pyridin	165,27	0,012	2	
3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-2-hydroxybenzaldehyd	234,34	0,012	2,84	
Ethanol				50

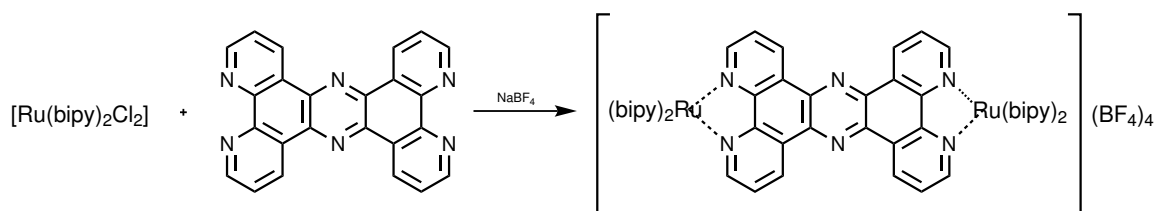
**Durchführung:** 3-Amino-Pyridin und 3,5-Di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyd werden in 50 ml Ethanol gelöst und für 3 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird aus der orangen Lösung das Ethanol unter vermindertem Druck entfernt. Zurück bleibt ein oranger Lack.

Ausbeute: Quantitativ

## 9.4. Komplexe

### $[\text{Ru}_2\text{Tpphz}](\text{BF}_4)_4$

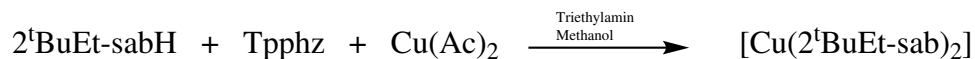
JK-364



	$M_W$ / g/mol	n / mmol	m / g	V / ml
$[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$	483,8	0,47	0,228	
Tpphz	384	0,47	0,84	
Natriumtetrafluoroborat		0,5		
Methanol				50

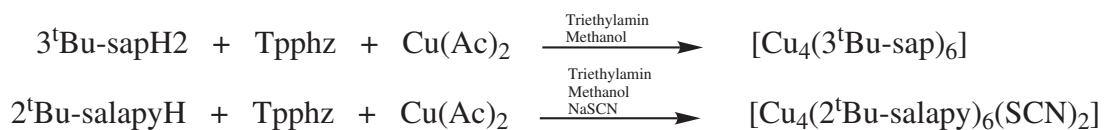
**Durchführung:**  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$  und Tpphz wird in Methanol gelöst und für 1 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der orange Niederschlag filtriert und in Dimethylformamid gelöst. Nach der Zugabe von Natriumtetrafluoroborat und der Diffusion von Toluol in die DMF-Lösung konnten Einkristalle erhalten werden, die röntgenkristallographisch untersucht werden können.

**Kupfer(II)-Bis(2,4-Di-*tert*-butyl-6-[(3-ethyl-phenylimino)-methyl]-phenolat) – [Cu(2<sup>t</sup>BuEt-sab)<sub>2</sub>]**



	$M_w$ / g/mol	$n$ / mmol	$m$ / g	$V$ / ml
3-Ethylanillin	165,27	0,012	2	
3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-2-hydroxybenzaldehyd	234,34	0,2	0,047	
Kupfer(II)perchlorat	370,25	0,02	0,077	
Tpphz	384	0,104	0,04	
Triethylamin				0,1
Methanol				20

**Durchführung:** Aus 3-Ethylanillin und 3,5-Di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyd wird in 10 ml Methanol durch 30 min rühren in siedendem Methanol die Schiffsche Base in situ hergestellt. Diese wird zu der Suspension von Kupfer(II)perchlorat und Tpphz in siedendem Methanol getropft. Nach weiteren 30 min rühren wird die nun dunkle Suspension filtriert. Aus dem Filtrat konnten durch langsames Einengen braune Einkristalle erhalten werden, die röntgenkristallographisch untersucht werden können.

**Vierkernige Kupferkomplexe**

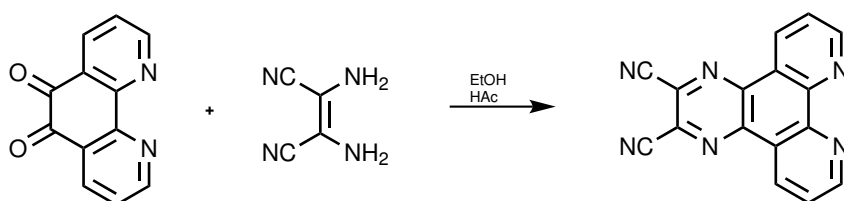
**Durchführung:** 0,156 mmol Kupfer(II)acetat werden in 5 ml Methanol gelöst und 0,078 mmol Tpphz zugegeben. Nach 10 min Erhitzen wird die Schiff'sche Base die in 5 ml Methanol gelöst und mit 0,1 ml Triethylamin versetzt ist zu der dunkelgrünen Kupfer(II)acetat-Lösung gegeben. Die Reaktionsmischung wird filtriert und zum Teil verschiedene Gegenionen für die Kristallisation zugegeben.  $[\text{Cu}_4(3^t\text{Bu-sap})_6]$  kristallisiert ohne weiteres Gegenion während  $[\text{Cu}_4(2^t\text{Bu-salapy})_6(\text{SCN})_2]$  mit Natriumthiocyanat kristallisiert und röntgenkristallographisch untersucht werden kann.

## 9.5. Kupferphenanthrolyncyanin – Cu<sub>4</sub>Dicnq

### Pyrazino[2,3-f][1,10]phenanthrolin-2,3-dicarbonitril – Dicnq

Literatur: Che, G. et al., *Synth. Comm.*, **2006**, 36, 2519<sup>[107]</sup>

JK-260



	$M_w$ / g/mol	n / mol	m / g	V / ml
1,10-Phenanthrolin-5,6-dion	210	0,0238	5	
2,3-Diaminomaleonitril	108,1	0,0296	3,2	
Ethanol				500
Essigsäure				5

**Durchführung:** 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion und 2,3-Diaminomaleonitril wird in Ethanol suspendieren und in einer Stickstoffatmosphäre Essigsäure zugeben. Während das Reaktionsgemisch 5 h zum Sieden erhitzt wird, wird die Lösung erst klar bevor erneut ein beiger Feststoff ausfällt. Nach 5 h wird die heiße Suspension filtriert. Beim Abkühlen fällt das Produkt als rosa Nadeln aus.

Ausbeute: 2,7 g; 9,56 mmol; 40 %

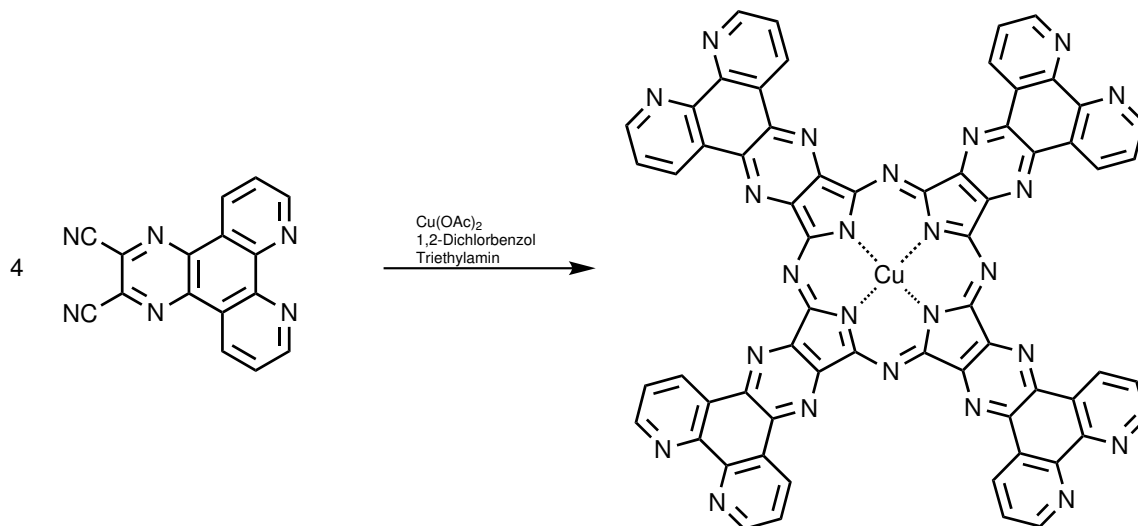
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3428 w, 3068 m ( $\nu_s$  C-H Aromat), 2241 w ( $\nu_s$  -C≡N), 1584 m ( $\nu_s$  C=N-C konjugierte zyklische Systeme), 1570 m, 1506 m, 1461 m, 1448 m, 1388 m, 1373 m, 1333 m, 1305 m ( $\nu_s$  -C=C- Aromat), 1262 m, 1223 m, 1141 m, 1112 w, 1074 m, 1027 w, 828 m, 812 m, 743 m, 687 w, 580 w, 434 m, 418 m (Abbildung B.7)

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$ (ppm) = 9,365 (dd, 2H, Aromat), 9,33 (dd; 2H, Aromat), 8,015 (dd, 2H, Aromat) (Abbildung C.11)

**UV/Vis** (in DMF):  $\lambda_{max}$  (nm) = 368, 350, 308, 270 (Abbildung D.4)

## Kupferphenanthralocyanin – Cu4Dicnq

JK-272



	$M_W$ / g/mol	n / mol	m / g	V / ml
Dicnq	282	0,00035	0,1	
Kupfer(II)-acetat	199,65	0,00027	0,032	
1,2-Dichlorbenzol				0,5
Triethylamin				0,1

**Durchführung:** Dicnq wird zusammen mit  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  gemörsert und in ein 10 ml Mikrowellengefäß gegeben. Unter Argon wird erst 1,2-Dichlorbenzol und dann Triethylamin hinzugefügt und das Gefäß kurz in ein Ultraschallbad gehalten. Anschließend wird die Reaktion in der Mikrowelle bei 200 °C für 2 h durchgeführt. Hierbei steigt der Druck auf 5-10 bar während die Leistung anfangs bei 200 Watt liegt und sich ab 200 °C selbst reguliert. Nach Beendigung der Reaktion wird der entstandene schwarze Feststoff filtriert und mit Methanol gewaschen.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3419 s, 2118 w, 1577 s ( $\nu_s$  C=N-C konjugierte zyklische Systeme), 1496 s, 1472 s, 1444 s, 1398 s, 1370 s, 1332 m ( $\nu_s$  -C=C- Aromat), 1257 m, 1211 m, 1130 m, 1033 m, 817 m, 733 m, 639 m, 526 m, 506 m, 495 m, 424 m (Abbildung B.8)

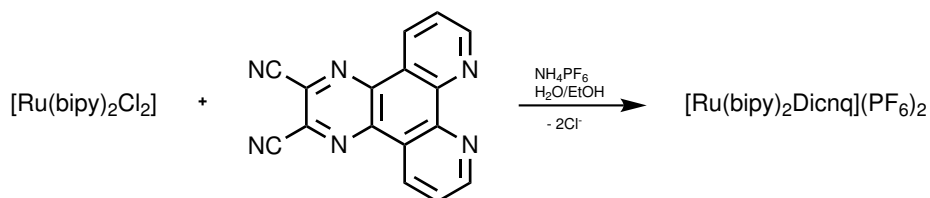
**UV/Vis** (in  $\text{BaSO}_4$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) = 702, 638, 368, 272 (Abbildung D.9)

## 9.6. Tetra(Bis(2,2'-bipyridin)Ruthenium(II))Kupfer(II)-phenanthralocyanin – Cu<sub>4</sub>Dicnq-4Ru

### [Ruthenium(II)-bis(2,2'-bipyridin)Pyrazino[2,3-f][1,10]phenanthrolin-2,3-dicarbonitril]dihexafluorophosphat – [Ru(bipy)<sub>2</sub>Dicnq](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>

Literatur: C. Goss et al., *Inorg. Chem.*, **1985**, 25, 4263<sup>[108]</sup>

JK-286



	$M_w$ / g/mol	n / mol	m / g	V / ml
[Ru(bipy) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	483,8	0,00051	0,25	
Dicnq	282,26	0,00062	0,175	
Ammoniumhexafluorophosphat	163	0,001	0,16	
Wasser				15
Ethanol				15

**Durchführung:** [Ru(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] wird in einer entgasten 1:1 Wasser/Ethanol-Mischung gelöst und Dicnq zugeben. Die Lösung wird für 3 h zum Sieden erhitzt und nach Beendigung der Reaktion eine gesättigte wässrige Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung zugeben. Es fällt ein orange-brauner Feststoff aus. Der Niederschlag wird filtriert und mit wenig Wasser gewaschen. Der orange-braune Feststoff wird in Acetonitril gelöst. Durch Diffusion von Diethylether in die Lösung konnten Einkristalle erhalten werden, die röntgenkristallographisch untersucht werden konnten.

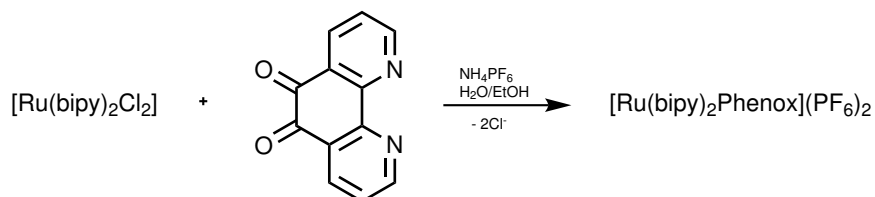
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3630 w, 3421 m, 3080 w ( $\delta$  Ar-H), 1988 w, 1629 w, 1604 w ( $\nu_s$  C=N-C konjugierte zyklische Systeme), 1465 m, 1446 m, 1433 m, 1384 w, 1314 w, 1244 w, 1161 w, 844 s, 765 m, 731 m, 558 m (Abbildung B.10)

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$ (ppm) = Die Signale können nicht eindeutig zugeordnet werden, da verschiedene Konformere entstanden sind. (Abbildung C.12)

**[Ruthenium(II)-bis(2,2'-bipyridin)1,10-Phenanthrolin-5,6-dion]dihexafluorophosphat –  
[Ru(bipy)<sub>2</sub>Phenox](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>**

Literatur: C. Goss et al., *Inorg. Chem.*, **1985**, 25, 4263<sup>[108]</sup>

JK-285



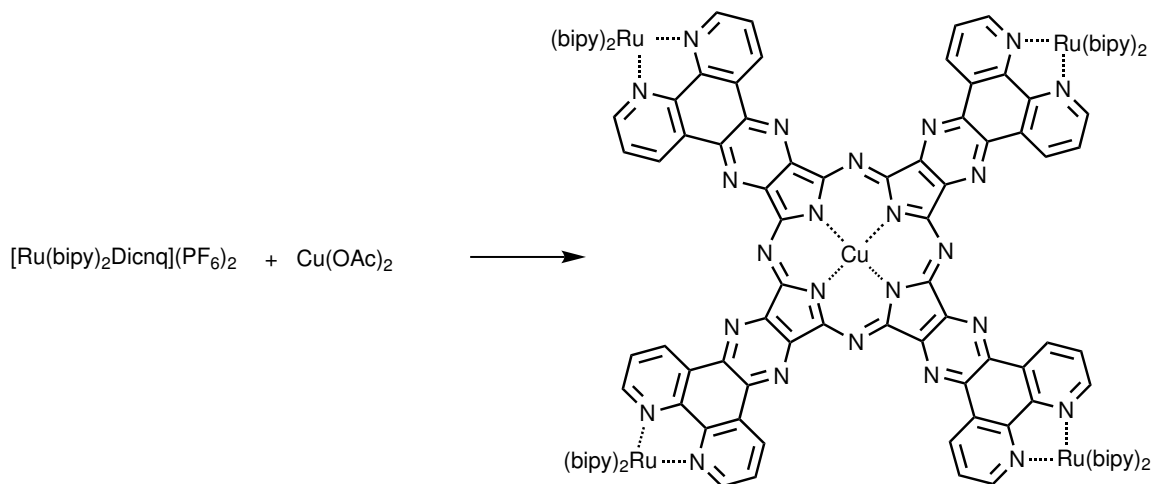
	$M_W$ / g/mol	n / mol	m / g	V / ml
[Ru(bipy) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	483,8	0,00051	0,25	
Phenox	282,26	0,00062	0,175	
Ammoniumhexafluorophosphat	163	0,001	0,16	
Wasser				15
Ethanol				15

**Durchführung:** [Ru(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] wird in einer entgasten 1:1 Wasser/Ethanol-Mischung gelöst und Phenox zugeben. Die Lösung wird für 3 h zum Sieden erhitzt und nach Beendigung der Reaktion eine gesättigte wässrige Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung zugeben. Es fällt ein orange-brauner Feststoff aus. Der Niederschlag wird filtriert und mit wenig Wasser gewaschen. Der orange-braune Feststoff wird in Acetonitril gelöst. Durch Diffusion von Diethylether in die Lösung konnten Einkristalle erhalten werden, die röntgenkristallographisch untersucht werden konnten.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3684 w, 3659 w, 3592 w, 3402 m, 3115 w ( $\delta$  Ar-H), 2962 m, 1700 m ( $\nu_s$  C=O, Diketon), 1605 m ( $\nu_s$  C=N-C konjugierte zyklische Systeme), 1567 w, 1468 m, 1447 m, 1427 s, 1312 w, 1296 m ( $\nu_s$  Aromat), 1261 m, 1163 w, 1095 m, 1070 m, 1024 m, 940 w, 763 m, 729 m, 558 m (Abbildung B.11)

## Tetra(Bis(2,2'-bipyridin)Ruthenium(II))Kupferphenanthrocyenin – Cu<sub>4</sub>Dicnq-4Ru

JK-295



	$M_w$ / g/mol	$n$ / mol	$m$ / g	$V$ / ml
$[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Dicnq}](\text{PF}_6)_2$	977	0,0001	0,1	
Kupfer(II)acetat	199,65	0,00025	0,005	
ortho-Dichlorbenzol				0,5
Triethylamin				0,1

**Durchführung:**  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Dicnq}](\text{PF}_6)_2$  wird mit Kupferacetat gemörsert. Unter Argon wird erst Dichlorbenzol und danach Triethylamin zugegeben. Nach kurzem Rühren wird das 10 ml Mikrowellenreaktionsgefäß geschlossen kurz in das Ultraschallbad gehalten. Das Gefäß kommt zügig in die Mikrowelle und wird für 2 h auf 250 °C erhitzt. Der Druck steigt auf maximal 6 bar. Nach Beendigung der Reaktion wird der ausgefallene dunkle Feststoff filtriert und mit Methanol gewaschen.

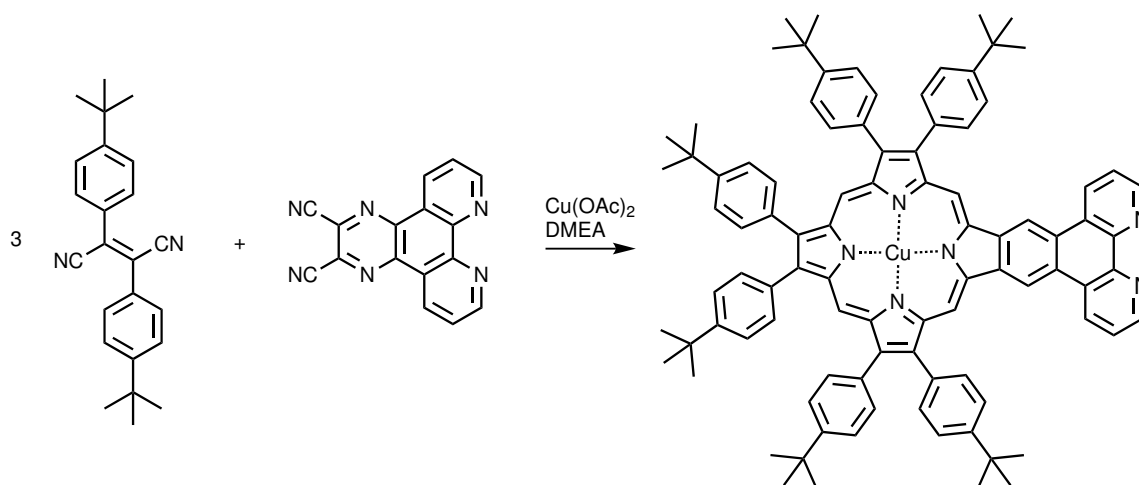
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3421 m, 1742 w, 1603 m ( $\nu_s$  C=N-C konjugierte zyklische Systeme), 1465 m, 1445 m, 1369 m, 1301 w, 1162 m, 845 m, 764 m, 558 m, 484 m (Abbildung C.12)

**UV/Vis** (in DMF):  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) = 688, 456, 428, 350, 290 (Abbildung D.11)

## 9.7. Hexa-(4-*tert*-butylphenyl)-Ruthenium(III)Metall(II)- tetraazaporphyrindichlorid – Cu3Dinit1Dicnq-1Ru

### Hexa-(4-*tert*-butylphenyl)Metall(II)-tetraazaporphyrin – M3Dinit1Dicnq

JK-187 Cu - JK-188 Zn



	$M_w$ / g/mol	n / mol	m / g	V / ml
Bis(4- <i>tert</i> - Butylphenyl)fumarodinitril	342,48	0,002126	0,728	
Dicnq	282,26	0,000708	0,2	
Kupferacetat	199,65	0,001416	0,283	
Zinkacetat	219,45	0,001416	0,311	
Dimethylethanolamin				4

**Durchführung:** Bis(4-*tert*-Butylphenyl)fumarodinitril, Dicnq und Kupferacetat bzw. Zinkacetat werden zusammen gemörsert und in ein 10 ml Mikrowellengefäß gegeben. Unter Argon wird Dimethylethanolamin zugegeben und kurz in ein Ultraschallbad gehalten. In der Mikrowelle wird die Reaktion für 30 min bei 180 °C erhitzt, wobei der Druck auf ca 8 bar ansteigt. Nach dem Abkühlen wird der dunkle Feststoff filtriert und mit Dichlormethan gewaschen. Dadurch löst sich das symmetrische M4Dinit und kann abgetrennt werden.

**Cu3Dinit1Dicnq**

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3408 m, 2960 m, 2902 m, 2864 m, 2219 w, 2106 m, 1543 m ( $\nu_s$  C=N-C konjugierte zyklische Systeme), 1488 s, 1472 s, 1445 s, 1426 s, 1373 m, 1303 m ( $\nu_s$  Aromat), 1268 m, 1236 m, 1204 m, 1155 m, 1105 m, 992 m, 951 w, 888 w, 850 m, 838 m ( $\delta$  Ar-H von 1,4-disubstituierten Aromaten), 812 m, 765 w, 748 w, 730 m, 615 w, 603 w, 864 m (Abbildung B.13)

**UV/Vis** (in  $\text{BaSO}_4$ ):  $\lambda_{max}$  (nm) =636, 426, 332 Abbildung D.5

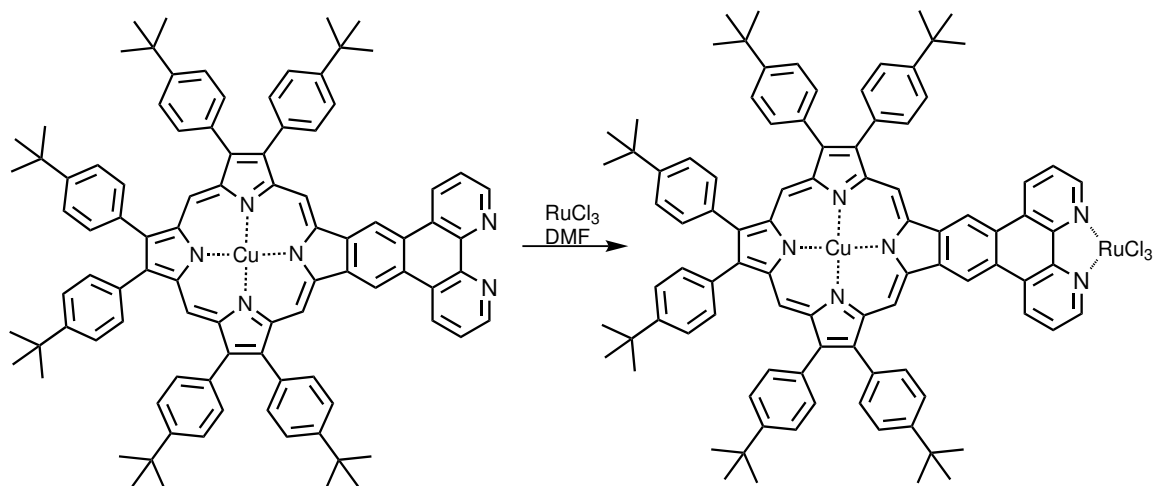
**Zn3Dinit1Dicnq**

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3388 m, 2961 s, 2901 m, 1648 m, 1579 m ( $\nu_s$  C=N-C konjugierte zyklische Systeme), 1544 m, 1495 s, 1469 s, 1449 m, 1367 s, 1301 m ( $\nu_s$  Aromat), 1268 m, 1238 m, 1201 m, 1149 m, 1104 m, 987 s, 881 m, 834 m ( $\delta$  Ar-H von 1,4-disubstituierten Aromaten), 775 m, 763 m, 748 m, 736 m, 704 w, 647 m, 633 m, 601 m, 588 m, 561 m (Abbildung B.14)

**UV/Vis** (in  $\text{BaSO}_4$ ):  $\lambda_{max}$  (nm) =646, 486, 386 Abbildung D.6

## Hexa-(4-*tert*-butylphenyl)-Ruthenium(III)Metall(II)-tetraazaporphyrindichlorid – M3Dinit1Dicnq-1Ru

JK-178 Cu - JK-181 Zn



	$M_w$ / g/mol	n / mol	m / g	V / ml
Cu3Dinit1Dicnq	13773,23	0,000036	0,05	
Zn3Dinit1Dicnq	282,26	0,000708	0,2	
Ruthenium(III)chlorid	243,43	0,000072	0,0175	
DMF				3

**Durchführung:** M3Dinit1Dicnq wird in 3 ml DMF gelöst und unter Argon mit Ruthenium(III)-Chlorid versetzt. Die Reaktionsmischung wird kurz im Ultraschallbad homogenisiert und in der Mikrowelle für 30 min auf 180 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die Suspension filtriert und mit wenig Methanol gewaschen.

### Cu3Dinit1Dicnq-1Ru

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3414 m, 2962 m, 2221 w, 2094 m, 1971 m, 1655 m, 1534 s ( $\nu_s$  C=N-C konjugierte zyklische Systeme), 1494 m, 1473 m, 1428 m, 1385 m, 1308 w ( $\nu_s$  Aromat), 1285 w, 1268 w, 1234 m, 1183 w, 1155 w, 1105w, 991 m, 851 w ( $\delta$  Ar-H von 1,4-disubstituierten Aromaten), 813 m, 729 m, 617 m (Abbildung B.13)

**UV/Vis** (in BaSO<sub>4</sub>):  $\lambda_{max}$  (nm) = 636, 464, 370 Abbildung D.7

**Zn3Dinit1Dicnq-1Ru**

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3413 m, 3077 m, 2961 s, 2901 m, 2863 m, 2223 w, 1953 m, 1606 m ( $\nu_s$  C=N-C konjugierte zyklische Systeme), 1525 m, 1493 m, 1467 m, 1421 m, 1386 m, 1303 m ( $\nu_s$  Aromat), 1268 m, 1231 m, 1202 m, 1150 m, 1105 m, 987 s, 881 m, 840 m, 834 m ( $\delta$  Ar-H von 1,4-disubstituierten Aromaten), 808 m, 775 w, 763 w, 747 m, 728 m, 647 m, 633 m, 601 m, 588 m, 561 m (Abbildung B.14)

**UV/Vis** (in BaSO<sub>4</sub>):  $\lambda_{max}$  (nm) = 644, 500, 386 Abbildung D.8



---

## Literatur

- [1] G. Ciamician, *Science* **1912**, *36*, 385–394.
- [2] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 26–58.
- [3] A. Springer, *Wie wir Sonnenenergie nutzen können*, (Hrsg.: Die Welt), **2013**.
- [4] International Energy Agency, International Energy Agency, (Hrsg.: OECD/IEA).
- [5] Nobel Media AB 2013, *The Nobel Prize in Physics 1921*, (Hrsg.: Nobelprize.org).
- [6] J. Perlin, *From Space to Earth: the story of solar electricity*, aatec publications, Michigan, **1999**.
- [7] *Förderung Photovoltaik, der europäische Förderleitfaden für Photovoltaik*, (Hrsg.: Förderung-Photovoltaik.eu).
- [8] N. Aschenbrenner, *Photovoltaik mit Rekord-Wirkungsgrad*, (Hrsg.: Siemens), **2012**.
- [9] D. Rosenhahn, *Größte Photovoltaikanlage der Welt in Brandenburg in Betrieb genommen*, (Hrsg.: sachsen.de), **2010**.
- [10] J. Börner, K. Burges, C. Nabe, *Abschätzung der Bedeutung des Einspeisemanagements nach EEG 2009: Auswirkung auf die Windenergieerzeugung im Jahr 2009*, (Hrsg.: Bundesverband Windenergie e.V.), **2011**.
- [11] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemie*, Spektrum Akad. Verl., Heidelberg [u.a.], 5. Aufl., **2003**.
- [12] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie: Zur Funktion chemischer Elemente in Lebensprozessen*, Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, 4., **2005**.
- [13] L. P. Vernon, E. R. Shaw, T. Ogawa, D. Raveed, *Photochemistry and Photobiology* **1971**, *14*, 343–357.
- [14] N. Krauß, W.-D. Schubert, O. Klukas, P. Fromme, H. T. Witt, W. Saenger, *Nature Structural Biology* **1996**, *3*, 965–973.
- [15] A. Zouni, H.-T. Witt, J. Kern, P. Fromme, N. Krauss, W. Saenger, P. Orth, *Nature* **2001**, *409*, 739–743.
- [16] B. Loll, J. Kern, W. Saenger, A. Zouni, J. Biesiadka, *Nature* **2005**, *438*, 1040–1044.

- [17] A. Guskov, J. Kern, A. Gabdulkhakov, M. Broser, A. Zouni, W. Saenger, *Nature Structural & Molecular Biology* **2009**, *16*, 334–342.
- [18] M. Nishimura, *Biochimica et Biophysica Acta* **1963**, *66*, 17–21.
- [19] M. Nishimura, S. B. Roy, H. Schleyer, B. Chance, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Specialized Section on Biophysical Subjects* **1964**, *88*, 251–266.
- [20] Ö. Hansson, J. Duranton, P. Mathis, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* **1988**, *932*, 91–96.
- [21] M. R. Wasielewski, *Chemical Reviews* **1992**, *92*, 435–461.
- [22] D. Heiler, G. McLendon, P. Rogalskyj, *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 604–606.
- [23] A. Helms, D. Heiler, G. McLendon, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 4325–4327.
- [24] A. Osuka, K. Maruyama, *Chemistry Letters* **1987**, *16*, 825–828.
- [25] S. G. Johnson, G. J. Small, D. G. Johnson, W. A. Svec, M. R. Wasielewski, *The Journal of Physical Chemistry* **1989**, *93*, 5437–5444.
- [26] M. R. Wasielewski, D. G. Johnson, M. P. Niemczyk, G. L. Gaines, M. P. O’Neil, W. A. Svec, *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 6482–6488.
- [27] J. A. Cowan, J. K. M. Sanders, G. S. Beddard, R. J. Harrison, *Journal of the Chemical Society Chemical Communications* **1987**, 55.
- [28] A. D. Joran, B. A. Leland, G. G. Geller, J. J. Hopfield, P. B. Dervan, *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*, 6090–6092.
- [29] B. A. Leland, A. D. Joran, P. M. Felker, J. J. Hopfield, A. H. Zewail, P. B. Dervan, *The Journal of Physical Chemistry* **1985**, *89*, 5571–5573.
- [30] J. Weiser, H. A. Staab, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1984**, *23*, 623–625.
- [31] B. Morgan, D. Dolphin, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1985**, *24*, 1003–1004.
- [32] A. D. Joran, B. A. Leland, P. M. Felker, A. H. Zewail, J. J. Hopfield, P. B. Dervan, *Nature* **1987**, *327*, 508–511.
- [33] P. Leighton, J. K. M. Sanders, *Journal of the Chemical Society Chemical Communications* **1985**, 24.

- 
- [34] M. D. Ward, *Chemical Society Reviews* **1997**, *26*, 365.
- [35] N. Mataga, A. Karen, T. Okada, S. Nishitani, N. Kurata, Y. Sakata, S. Misumi, *The Journal of Physical Chemistry* **1984**, *88*, 5138–5141.
- [36] A. Siemiarczuk, A. R. McIntosh, T. F. Ho, M. J. Stillman, K. J. Roach, A. C. Weedon, J. R. Bolton, J. S. Connolly, *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 7224–7230.
- [37] T. Reuters, *Web of Knowledge: Discovery starts here*, New York, **2013**.
- [38] D. M. Guldi, P. Neta, K.-D. Asmus, *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 4617–4621.
- [39] D. M. Guldi, *Chemical Society Reviews* **2002**, *31*, 22–36.
- [40] P. K. Poddutoori, N. Zarrabi, A. G. Moiseev, R. Gumbau-Brisa, S. Vassiliev, A. van der Est, *Chemistry - A European Journal* **2013**, 3148–3161.
- [41] M. H. V. Huynh, D. M. Dattelbaum, T. J. Meyer, *Inorganic Reaction Mechanisms an appreciation of Henry Taube in his 90th year* **2005**, *249*, 457–483.
- [42] A. W. Adamson, J. N. Demas, *Journal of the American Chemical Society* **1971**, *93*, 1800–1801.
- [43] R. C. Young, T. J. Meyer, D. G. Whitten, *Journal of the American Chemical Society* **1975**, *97*, 4781–4782.
- [44] J. R. Pugh, M. R. M. Bruce, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *Inorganic Chemistry* **1991**, *30*, 86–91.
- [45] S. W. Gersten, G. J. Samuels, T. J. Meyer, *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104*, 4029–4030.
- [46] R. A. Binstead, C. W. Chronister, J. Ni, C. M. Hartshorn, T. J. Meyer, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 8464–8473.
- [47] T. J. Meyer, M. H. V. Huynh, *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 8140–8160.
- [48] L. zur Borg, A. L. Domanski, A. Breivogel, M. Bürger, R. Berger, K. Heinze, R. Zentel, *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1*, 1223.
- [49] C. K. Jørgensen, *Coordination Chemistry Reviews* **1966**, *1*, 164–178.
- [50] A. Braun, J. Tcherniac, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1907**, *40*, 2709–2714.
-

- [51] H. d. Diesbach, E. v. d. Weid, *Helvetica Chimica Acta* **1927**, *10*, 886–888.
- [52] C. E. Dent, R. P. Linstead, A. R. Lowe, *J. Chem. Soc* **1934**, 1033–1039.
- [53] J. M. Robertson, I. Woodward, *J. Chem. Soc* **1937**, 219–230.
- [54] C. C. Lenzoff, A. B. P. Lever, *Phthalocyanines: Properties and Applications*, VCH Publishers, Inc., New York, 1. Aufl., **1989**.
- [55] L. K. Lee, N. H. Sabelli, P. R. LeBreton, *The Journal of Physical Chemistry* **1982**, *86*, 3926–3931.
- [56] T. F. Baumann, A. G. M. Barrett, B. M. Hoffman, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5661–5665.
- [57] H. C. Yeh, W. C. Wu, Y. S. Wen, D. C. Dai, J. K. Wang, C. T. Chen, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6455–6462.
- [58] S. C. Wallwork, *Acta Crystallographica* **1961**, *14*, 375–378.
- [59] C. H. P. Fietzek, Diss., Eberhard-Karls-Universität, Tübingen, **2001**.
- [60] M. Zhao, C. Zhong, C. Stern, A. G. M. Barrett, B. M. Hoffman, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 9769–9775.
- [61] X. Cai, Y. Zhang, X. Zhang, J. Jiang, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2007**, *812*, 63–70.
- [62] E. Gonca, Y. Köseoğlu, B. Aktaş, A. Gül, *Polyhedron* **2004**, *23*, 1845–1849.
- [63] B. Keskin, Y. Köseoğlu, U. Avciata, A. Gül, *Polyhedron* **2008**, *27*, 1155–1160.
- [64] L. Valkova, N. Borovkov, V. Kopranenkov, M. Pisani, M. Bossi, F. Rustichelli, *Materials Science and Engineering: C* **2002**, *22*, 167–170.
- [65] K. A. Nguyen, R. Pachter, *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *114*, 10757–10767.
- [66] G. A. Peralta, M. Seth, H. Zhekova, T. Ziegler, *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 4185–4198.
- [67] H. Miwa, K. Ishii, N. Kobayashi, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse Germany)* **2004**, *10*, 4422–4435.
- [68] J. Heinze, *Angewandte Chemie* **1984**, *96*, 823–840.
- [69] F. Reuter, Diss., Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **2010**.
- [70] H. Ogata, T. Fukuda, K. Nakai, Y. Fujimura, S. Neya, P. A. Stuzhin, N. Kobayashi, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2004**, *2004*, 1621–1629.
- [71] M. M. Ahmida, S. H. Eichhorn, *ECS Transactions* **2010**, *1*.

- 
- [72] A. Atsay, A. Koca, M. B. Koçak, *Transition Metal Chemistry* **2009**, *34*, 877–890.
- [73] A. Misra, P. Kumar, R. Srivastava, S. Dhawan, M. Kamalasanan, S. Chandra, *Indian Journal of Pure & Applied Physics* **2005**, 921–925.
- [74] M.-S. Liao, S. Scheiner, *Journal of Computational Chemistry* **2002**, *23*, 1391–1403.
- [75] R. Berndt, *Das Raster-Tunnelmikroskop*, Kiel, **22.09.2000**.
- [76] T. Methfessel, Diss., Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **2010**.
- [77] F. de Groot, A. Kotani, *Core Level Spectroscopy of Solids*, Bd. 6, CRC Press, Boca Raton, **2008**.
- [78] F. Jalilievand, *X-ray Absorption Spectroscopy*.
- [79] U. Becker, E. Burkel, R. Dinnebier, R. Denecke, W.-R. Dix, H. Dosch, R. Dörner, W. Eberhardt, D. Einfeld, R. Fink, R. Frahm, W. Görner, E. Grosse, M. Gudipati, S. Hauboldt, U. Heinemann, G. Henkel, M. P. Hentschel, K. Hesch, C. Heske, R. L. Johnson, C. Kunz, A. Magerl, G. Materlik, H. Modrow, T. Möller, W. B. Peatman, U. Pietsch, D. Prescher, H. Reischert, F. Reinert, R. Röhlberger, E. Rühl, V. Saile, T. Salditt, R. Schlögl, J. Schneider, G. Schmahl, T. Schmidt, H. Schmidt-Böcking, B. Sonntag, H.-P. Steinrück, S. Techert, M. Tolan, T. Tschenscher, G. Ulm, E. Umbach, W. Wurth, G. Wortmann, W. Widdra, J. Zegenhagen, P. Zimmermann, KFS-Broschüre "Forschung mit Synchrotronstrahlung in Deutschland - Status und Perspektiven (2011)", **2011**.
- [80] B. Thole, P. Carra, F. Sette, G. van der Laan, *Physical Review Letters* **1992**, *68*, 1943–1946.
- [81] P. Carra, B. Thole, M. Altarelli, X. Wang, *Physical Review Letters* **1993**, *70*, 694–697.
- [82] R. Wu, D. Wang, A. Freeman, *Physical Review Letters* **1993**, *71*, 3581–3584.
- [83] R. Wu, A. Freeman, *Physical Review Letters* **1994**, *73*, 1994–1997.
- [84] J. Klanke, E. Rentschler, K. Medjanik, D. Kutnyakhov, G. Schönhense, S. Krasnikov, I. V. Shvets, S. Schuppler, P. Nagel, M. Merz, H. J. Elmers, *Physical Review Letters* **2013**, *110*, 137202.
- [85] G. Dufour, C. Poncey, F. Rochet, H. Roulet, S. Iacobucci, M. Sacchi, F. Yubero, N. Motta, M. N. Piancastelli, A. Sgarlata, M. d. Crescenzi, *Proceedings of the Sixth International Conference on Electron Spectroscopy* **1995**, *76*, 219–224.
- [86] S. Carniato, Y. Luo, H. Ågren, *Physical Review B* **2001**, *63*, 085105.
-

- [87] P. L. Cook, W. Yang, X. Liu, J. M. García-Lastra, A. Rubio, F. J. Himpsel, *Journal of Chemical Physics* **2011**, *134*,
- [88] S. Stepanow, A. Mugarza, G. Ceballos, P. Moras, J. C. Cezar, C. Carbone, P. Gambardella, *Physical Review B* **2010**, *82*, 014405.
- [89] M. Kallmayer, K. Hild, H. J. Elmers, S. K. Arora, H.-C. Wu, R. G. S. Sofin, I. V. Shvets, *Journal of Applied Physics* **2008**, *103*, 07D715–3.
- [90] O. Šipr, J. Minár, H. Ebert, *EPL (Europhysics Letters)* **2009**, *87*, 67007.
- [91] H. Wende, M. Bernien, J. Luo, C. Sorg, N. Ponpandian, J. Kurde, J. Miguel, M. Piantek, X. Xu, P. Eckhold, W. Kuch, K. Baberschke, P. M. Panchmatia, B. Sanyal, P. M. Oppeneer, O. Eriksson, *Nature Materials* **2007**, *6*, 516–520.
- [92] M. Bernien, J. Miguel, C. Weis, M. Ali, J. Kurde, B. Krumme, P. Panchmatia, B. Sanyal, M. Piantek, P. Srivastava, K. Baberschke, P. Oppeneer, O. Eriksson, W. Kuch, H. Wende, *Physical Review Letters* **2009**, *102*, 047202.
- [93] A. Palii, B. Tsukerblat, S. Klokishner, K. R. Dunbar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 3130.
- [94] D. Ossipov, P. I. Pradeepkumar, M. Holmer, J. Chattopadhyaya, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 3551–3562.
- [95] J. Bolger, A. Gourdon, E. Ishow, J.-P. Launay, *Journal of the Chemical Society Chemical Communications* **1995**, 1799.
- [96] M. Yamada, Y. Tanaka, Y. Yoshimoto, S. Kuroda, I. Shima, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1992**, *65*, 1006–1011.
- [97] S. Bodige, F. M. MacDonnell, *Tetrahedron Letters* **1997**, *38*, 8159–8160.
- [98] M. E. Marmion, K. J. Takeuchi, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 1472–1480.
- [99] M. Al-Noaimi, S. F. Haddad, *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online* **2007**, *63*, m2332.
- [100] C. Herold, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, Dipl., **2012**.
- [101] S. Banerjee, A. K. Mukherjee, I. Banerjee, R. L. De, M. A. Neumann, D. Louer, *Crystal Research and Technology* **2005**, *40*, 815–821.
- [102] J. Costamagna, J. Vargas, R. Latorre, A. Alvarado, G. Mena, *Coordination Chemistry Reviews* **1992**, *119*, 67–88.

- [103] E. C. Constable, C. E. Housecroft, J. A. Zampese, G. Zhang, *Polyhedron* **2012**, *44*, 150–155.
- [104] S.-I. Noro, M. Kondo, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka, M. Yamashita, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2000**, *342*, 231–236.
- [105] W.-K. Dong, Y. Wang, J.-C. Wu, S.-T. Zhang, *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online* **2011**, *67*, m91.
- [106] W.-K. Dong, J.-F. Tong, L.-L. An, J.-C. Wu, J. Yao, *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online* **2009**, *65*, m945.
- [107] G. Che, W. Li, Z. Kong, Z. Su, B. Chu, B. Li, Z. Zhang, Z. Hu, H. Chi, *Synthetic Communications* **2006**, *36*, 2519–2524.
- [108] C. A. Goss, H. D. Abruna, *Inorganic Chemistry* **1985**, *24*, 4263–4267.
- [109] A. Chakraborty, R. Gunupuru, D. Maity, S. Patra, E. Suresh, P. Paul, *Inorganic Chemistry Communications* **2010**, *13*, 1522–1526.
- [110] J. Rusanova, S. Decurtins, E. Rusanov, H. Stoeckli-Evans, S. Delahaye, A. Hauser, *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* **2002**, 4318–4320.
- [111] E. M. Maya, A. W. Snow, J. S. Shirk, S. R. Flom, R. G. S. Pong, J. H. Callahan, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2002**, *06*, 463–475.
- [112] N. Kobayashi, S.-i. Nakajima, H. Ogata, T. Fukuda, *Chemistry - A European Journal* **2004**, *10*, 6294–6312.
- [113] C.-Y. Huang, Y. O. Su, *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 8306.
- [114] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, Springer, New York, 3. Aufl., **2006**.
- [115] K. Araki, L. Angnes, C. M. N. Azevedo, H. E. Toma, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, *397*, 205–210.
- [116] P. Schweigert, Z. Xu, Y. Hong, S. Swavey, *Dalton Transactions* **2012**, *41*, 5201.
- [117] Y. Hoshino, Y. Hagihara, *Inorganica Chimica Acta* **1999**, *292*, 64–72.
- [118] A. Grigoratos, N. Katsaros, *Inorganica Chimica Acta* **1985**, *108*, 41–45.
- [119] K. Araki, H. E. Toma, *Journal of Coordination Chemistry* **1993**, *30*, 9–17.
- [120] S. Bodige, A. S. Torres, D. J. Maloney, D. Tate, G. R. Kinsel, A. K. Walker, F. M. MacDonnell, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 10364–10369.

## A. Abkürzungsverzeichnis

Cu4Dinit	Kupfer(II)-Tetraazaporphyrin mit acht 4- <i>tert</i> -Butylphenyl-Substituenten
Zn4Dinit	Zink(II)-Tetraazaporphyrin mit acht 4- <i>tert</i> -Butylphenyl-Substituenten
Cu4Dinit ML	Monolayer von Cu4Dinit auf Magnetit
Cu4Dinit Pulver	Cu4Dinit Pulver fixiert mit einer Graphitlösung auf einem Träger
Tpphz	Tetrapyrido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2'''3''']phenazin (Tetrapyridophenazin)
3 <sup>t</sup> Bu-sapH2	2,4-Di- <i>tert</i> -butyl-6-[(5- <i>tert</i> -butyl-2-hydroxy-phenylimino)-methyl]-phenol
2 <sup>t</sup> Bu-salapyH	2,4-Di- <i>tert</i> -butyl-6-(pyridin-3-yl-iminomethyl)-phenol
2 <sup>t</sup> BuEt-sabH	2,4-Di- <i>tert</i> -butyl-6-[(3-ethyl-phenylimino)-methyl]-phenol
Cu3Dinit1Dicnq	Kupfer(II)-Tetraazaporphyrin mit sechs 4- <i>tert</i> -Butylphenyl-Substituenten und einer Phenanthrolin-Koordinationstasche
Zn3Dinit1Dicnq	Zink(II)-Tetraazaporphyrin mit sechs 4- <i>tert</i> -Butylphenyl-Substituenten und einer Phenanthrolin-Koordinationstasche
Cu3Dinit1Dicnq-1Ru	Kupfer(II)-Tetraazaporphyrin mit sechs 4- <i>tert</i> -Butylphenyl-Substituenten und einem in die Phenanthrolin-Koordinationstasche Rutheniumion
Zn3Dinit1Dicnq-1Ru	Zink(II)-Tetraazaporphyrin mit sechs 4- <i>tert</i> -Butylphenyl-Substituenten und einem in die Phenanthrolin-Koordinationstasche Rutheniumion
Cu4Dicnq	Kupfer(II)-Phenanthralocyanin mit vier Phenanthrolin-Koordinationstaschen
Cu4Dicnq-4Ru	Kupfer(II)-Phenanthralocyanin mit vier in die Phenanthrolin-Koordinationstaschen koordinierten Rutheniumionen
Phenox	1,10-Phenanthrolin-5,6-dion
Phendioxim	1,10-Phenanthrolin-5,6-dioxim
Phendiamin	5,6-Diamino-1,10-phenanthrolin

---

Bipy	2,2'-Bipyridin
HOMO	highest occupied molecular orbital
SOMO	single occupied molecular orbital
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
$\mu_S$	Spinmoment
$\mu_B$	Bahnmoment
$\mu_{sum}$	Gesamtmoment
$\mu_T$	thermisches Gesamtmoment
$N_A$	Avogadrozahl $6,022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$
M	Magnetisierung
$\chi$	magnetische Suszeptibilität
PI	Paramagnetische Verunreinigung
TIP	temperaturunabhängiger Paramagnetismus
$H^\pm$	Magnetfeld parallel (+) und antiparallel (-) zur Röntgenstrahlau- breitungsrichtung
$P^\pm$	Polarisierung (+) rechts zirkular (-) links zirkular
$\langle T \rangle$	Spin-Quadrupolaufspaltung
J	Kopplungskonstante
STM	scanning tunneling microscopy
STS	scanning tunneling spectroscopy
$E_{gap}$	Energielücke zsciehn HOMO und LUMO
ppm	parts per million ( $10^{-6}$ )
$\lambda$	Wellenlänge in nm
$\text{cm}^{-1}$	Wellenzahl
eV	Elektronenvolt
MLCT	Metall-Ligand-Charge-Transfer
LMCT	Ligand-Metall-Charge-Transfer
Fc <sup>+</sup> /Fc	Ferrocenium-Ferrocen-Redox-Standard
IR $\mu_s$	Streckschwingung (s-symmetrisch, as-asymmetrisch)
IR $\delta$	Deformationsschwingung
NMR s	Singulett
NMR d	Dublett
NMR t	Triplett
NMR m	Multiplett

---

## B. Infrarotspektren

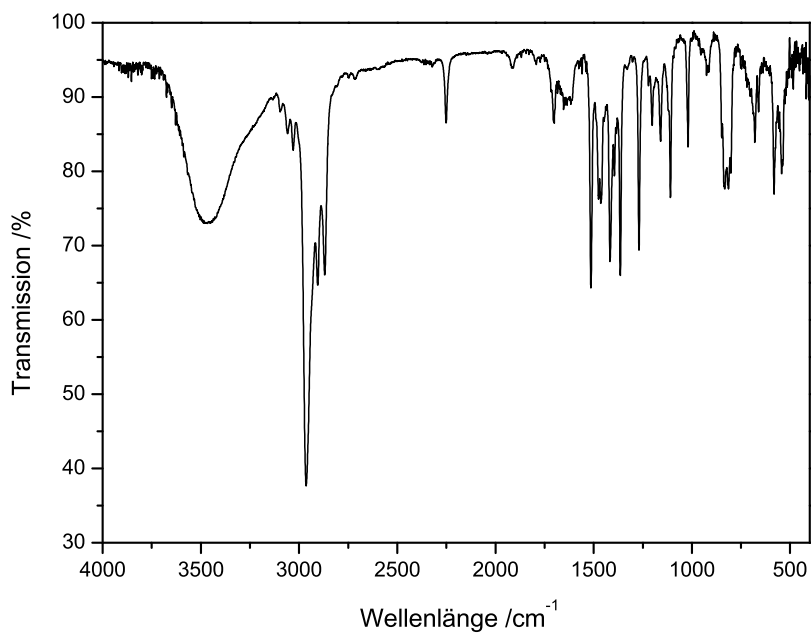


Abbildung B.1.: IR-Spektrum von (4-*tert*-Butylphenyl)acetonitril

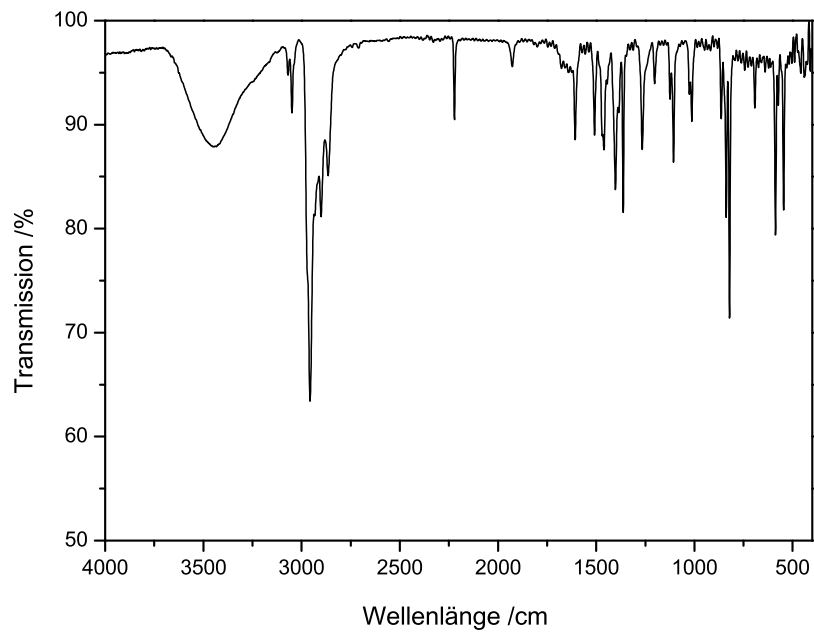


Abbildung B.2.: IR-Spektrum von (4-*tert*-Butylphenyl)fumarodinitril

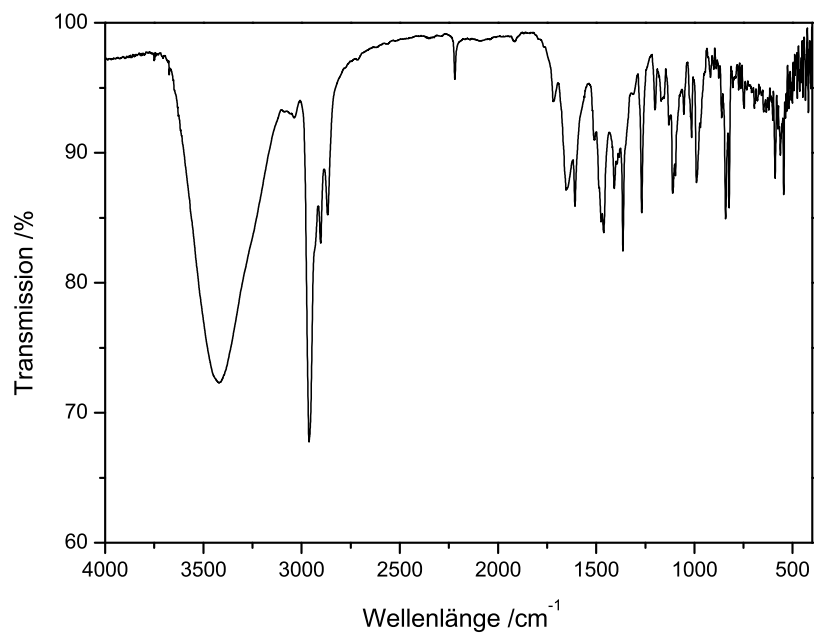


Abbildung B.3.: IR-Spektrum von Kupfer(II)-(8-*tert*-Butylphenyl)tetraazaporphyrin

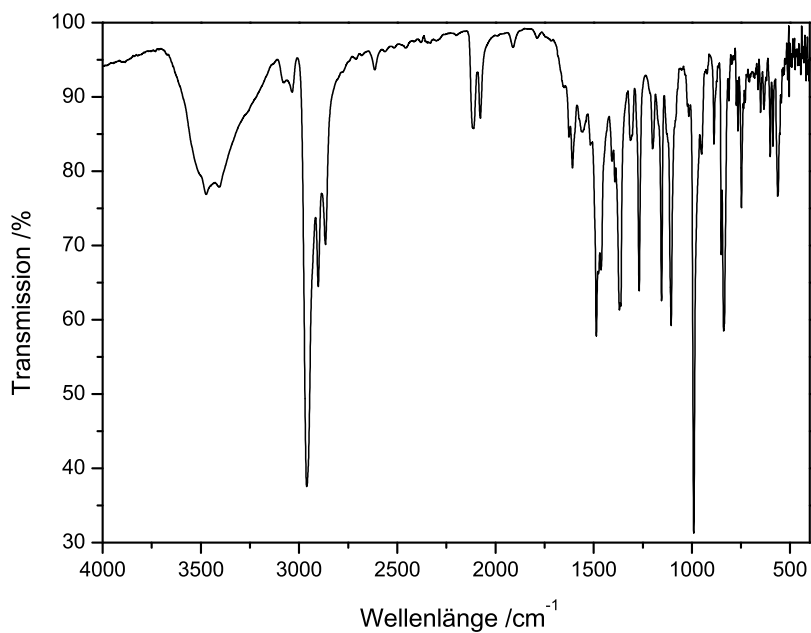


Abbildung B.4.: IR-Spektrum von Zink(II)-(8-*tert*-Butylphenyl)tetraazaporphyrin

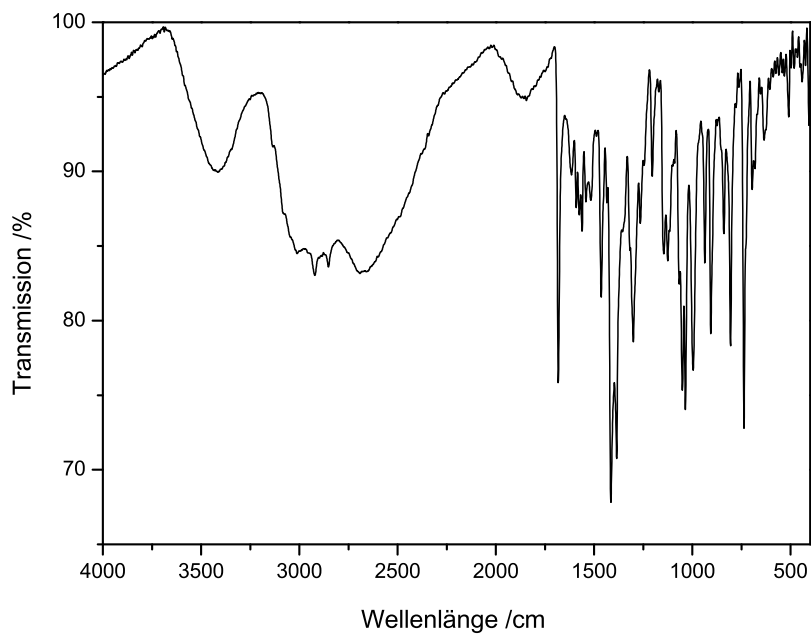


Abbildung B.5.: IR-Spektrum von 1,10-phenanthrolin-5,6-dioxim – Phendioxim

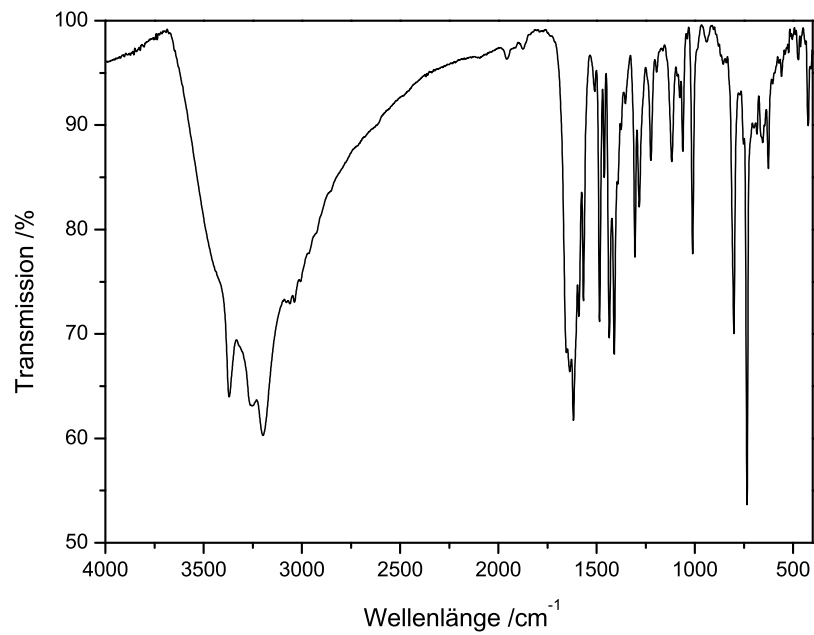


Abbildung B.6.: IR-Spektrum von 5,6-diamino-1,10-phenanthrolin – Phendiamin

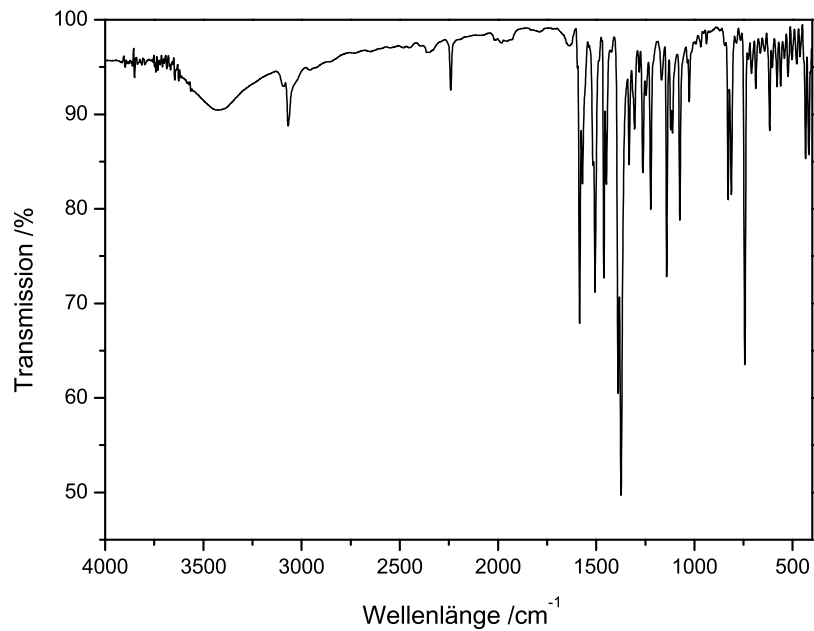


Abbildung B.7.: IR-Spektrum von Pyrazino[2,3-f][1,10]phenanthroline-2,3-dicarbonitrile - Dicnq

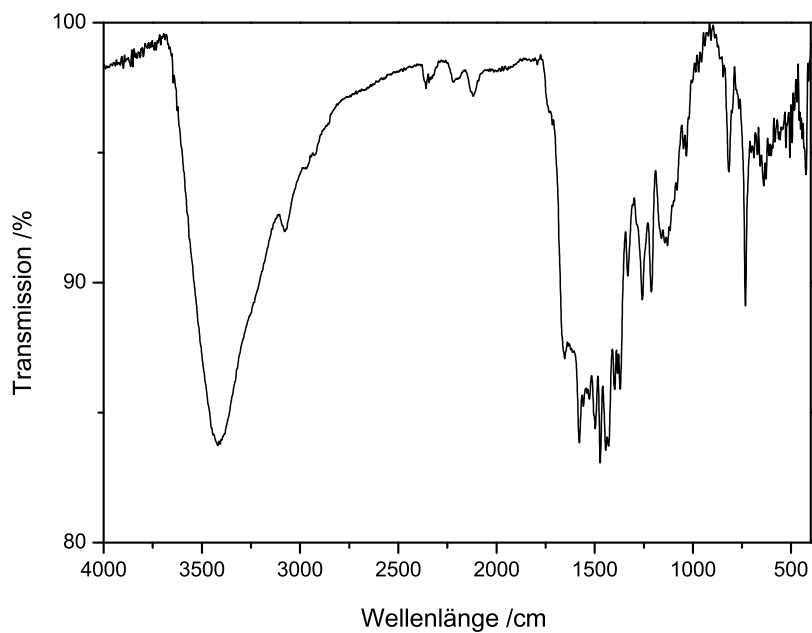


Abbildung B.8.: IR-Spektrum von Cu<sub>4</sub>Dicnq

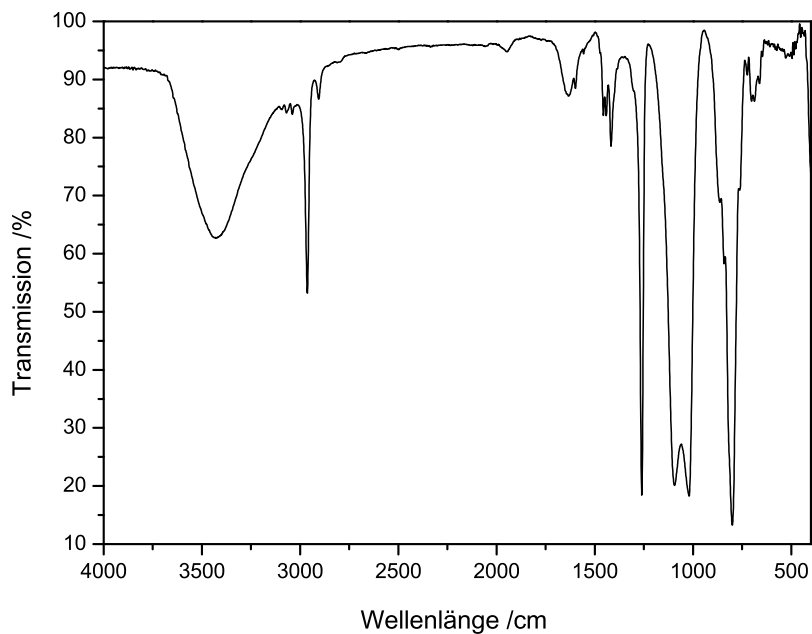
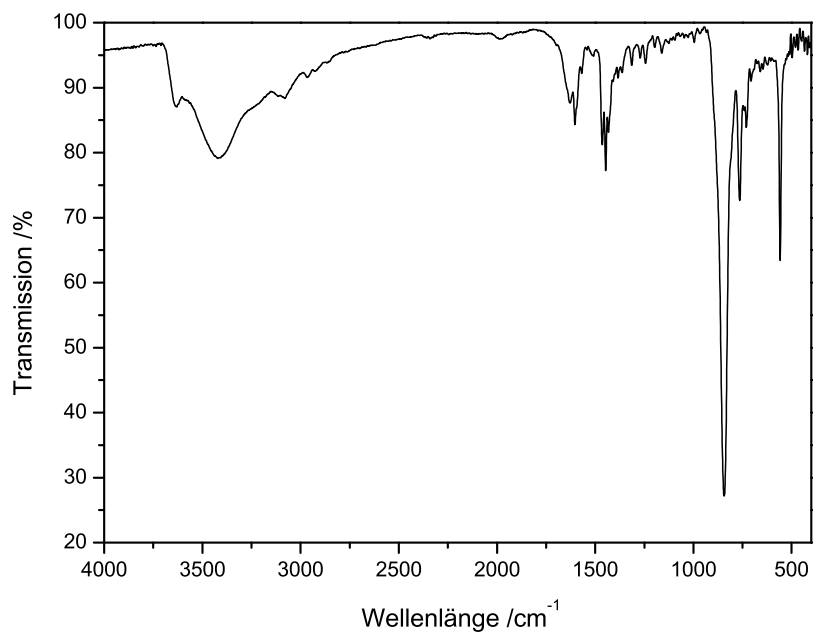
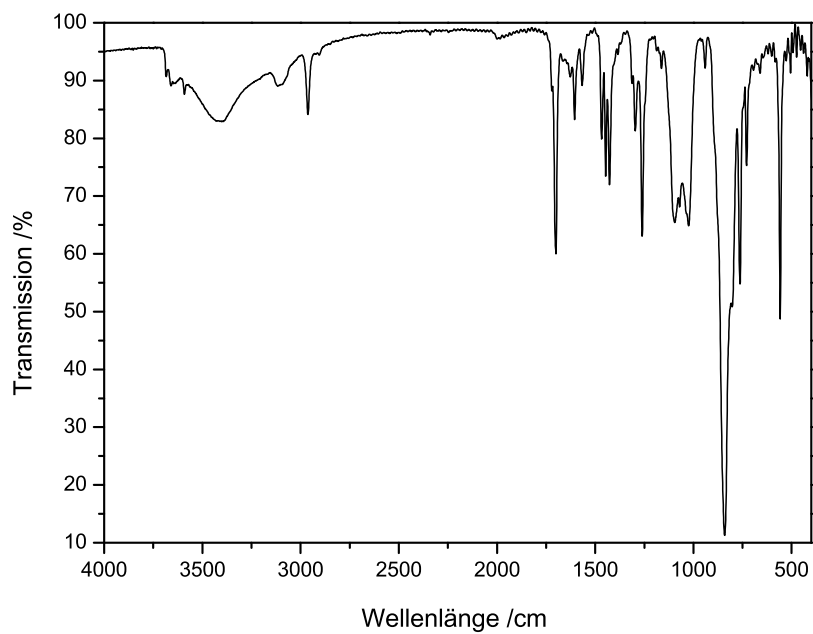


Abbildung B.9.: IR-Spektrum von [Ru(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

Abbildung B.10.: IR-Spektrum von  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Dicnq}](\text{PF}_6)_2$ Abbildung B.11.: IR-Spektrum von  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Phenox}](\text{PF}_6)_2$

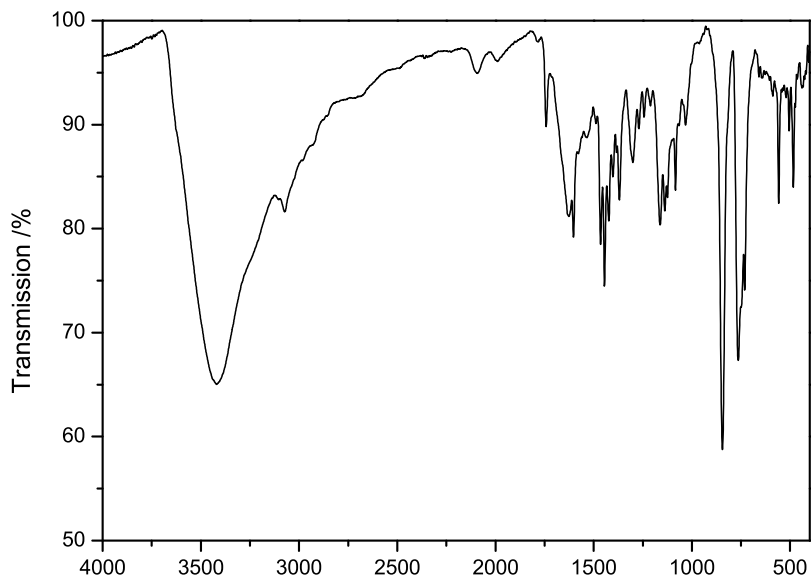


Abbildung B.12.: IR-Spektrum von Cu<sub>4</sub>Dicnq<sub>4</sub>Ru

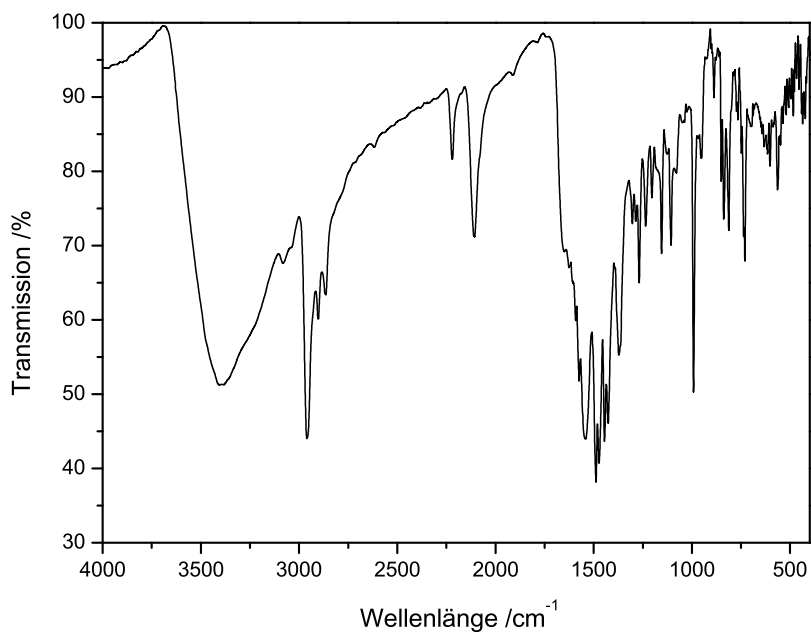


Abbildung B.13.: IR-Spektrum von Cu<sub>3</sub>Dinit1Dicnq

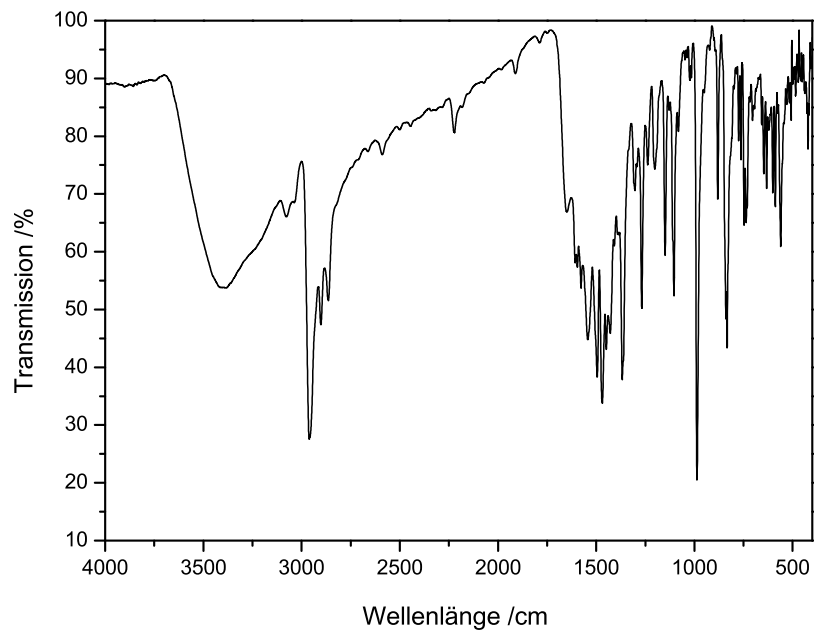


Abbildung B.14.: IR-Spektrum von Zn<sub>3</sub>Dinit1Dicnq

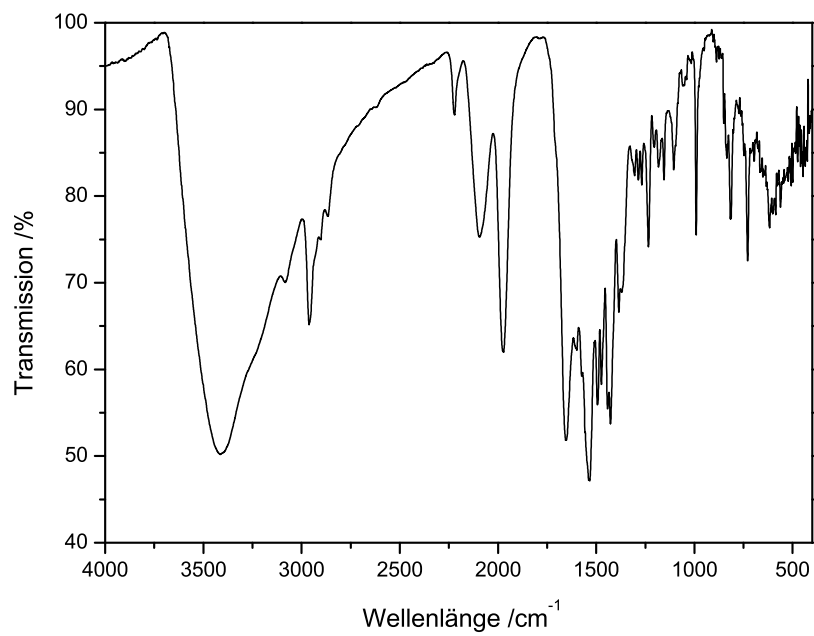


Abbildung B.15.: IR-Spektrum von Cu<sub>3</sub>Dinit1Dicnq1Ru

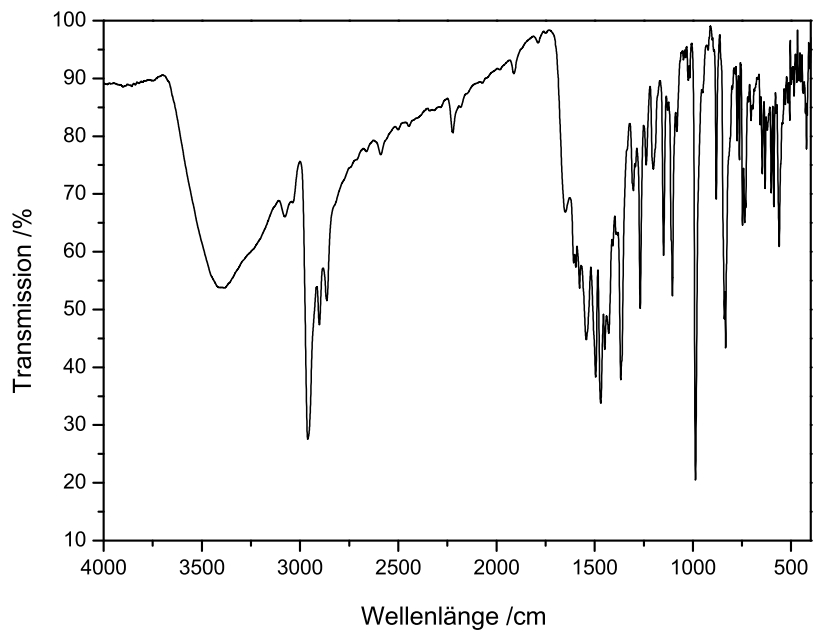


Abbildung B.16.: IR-Spektrum von Zn<sub>3</sub>Dinit<sub>1</sub>Dicnq<sub>1</sub>Ru

## C. NMR-Spektren

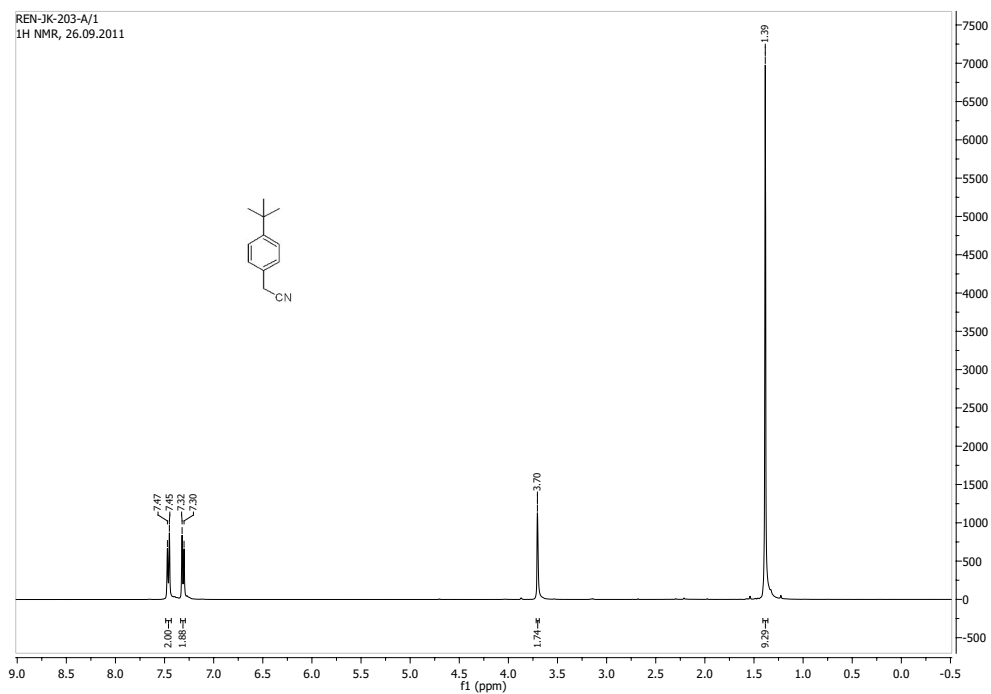


Abbildung C.1.:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (4-*tert*-Butylphenyl)acetonitril

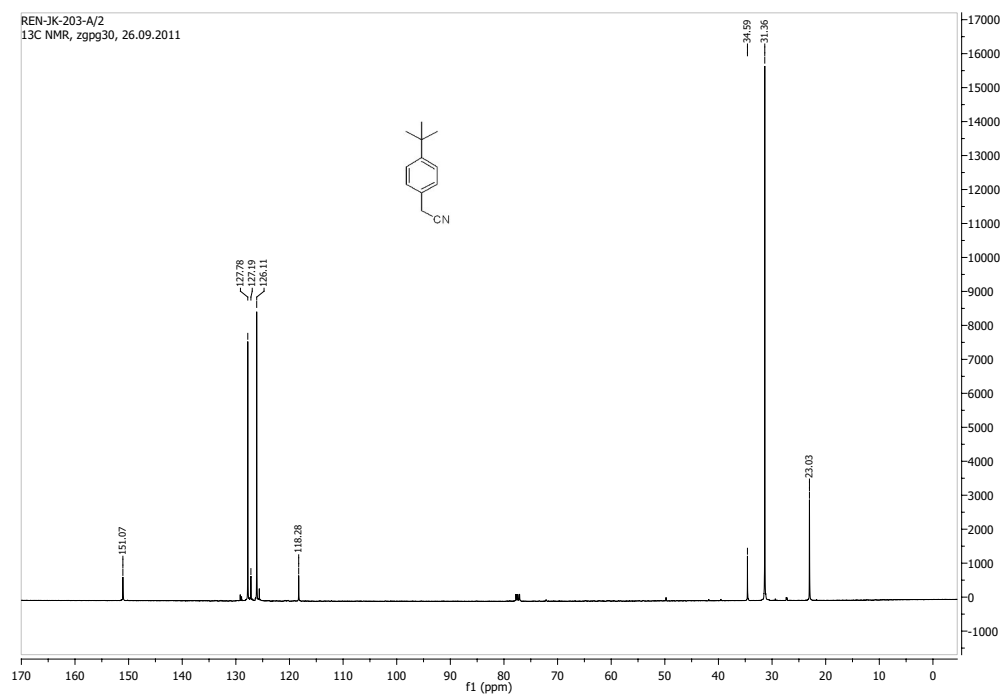


Abbildung C.2.:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von (4-*tert*-Butylphenyl)acetonitril

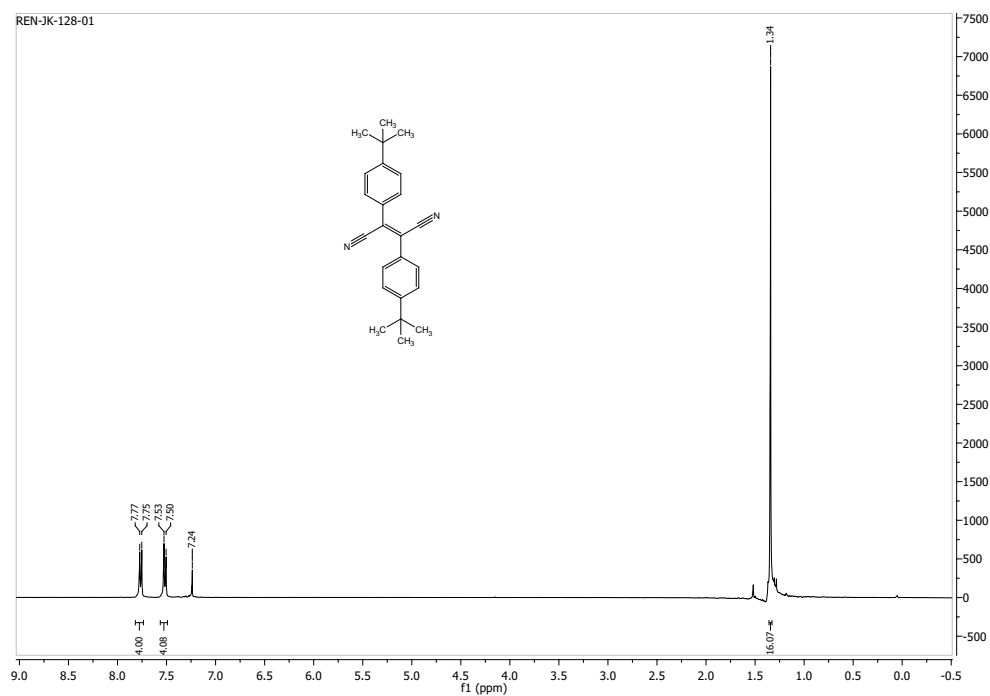
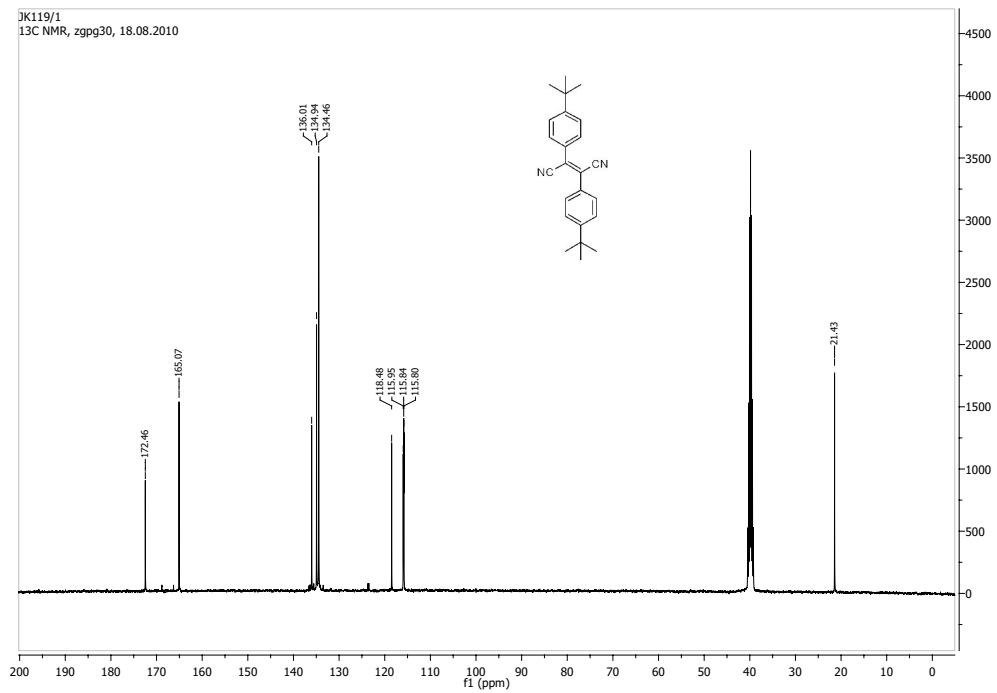
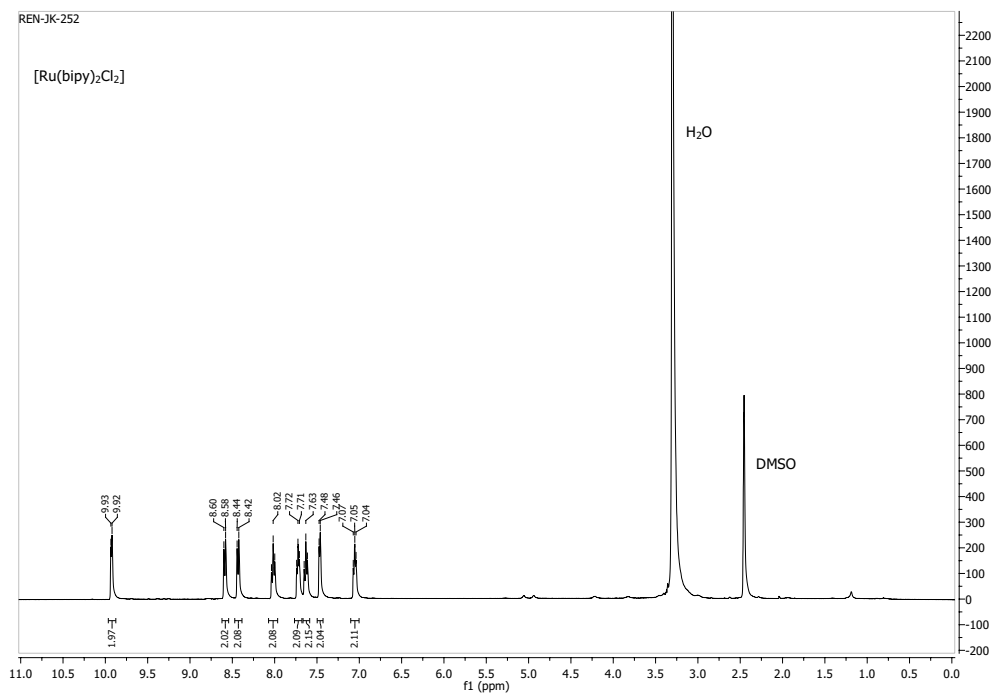


Abbildung C.3.:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (4-*tert*-Butylphenyl)fumarodinitril

Abbildung C.4.:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Bis(4-*tert*-Butylphenyl)fumarodinitrilAbbildung C.5.:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von [Ru(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

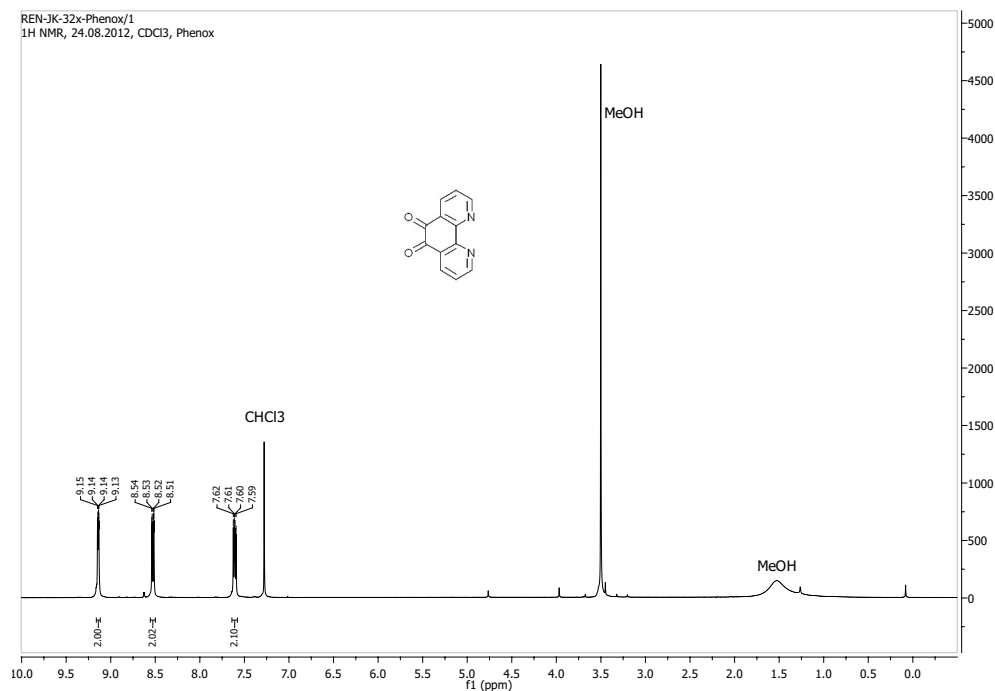


Abbildung C.6.: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 1,10-Phenanthroline-5,6-dion - Phenox

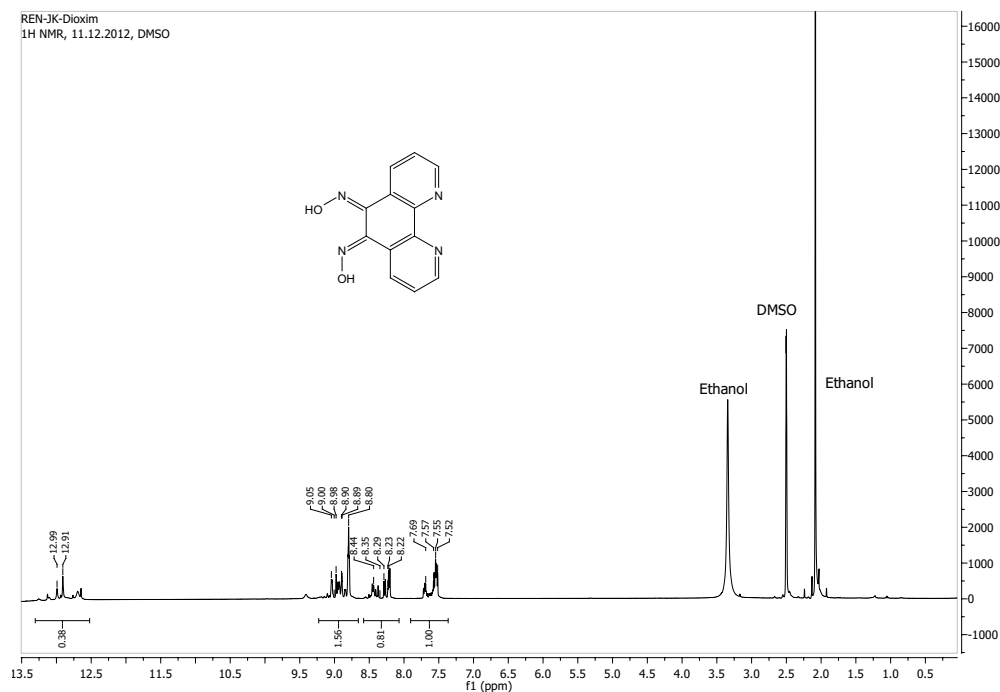


Abbildung C.7.: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 1,10-phenanthroline-5,6-dioxim - Phendioxim

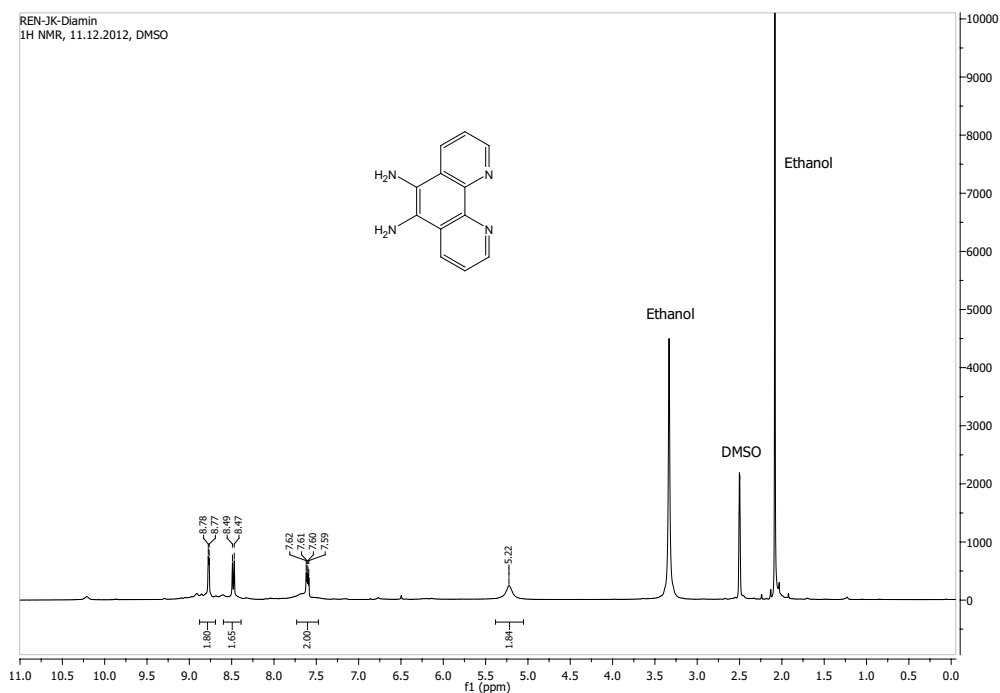


Abbildung C.8.:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 5,6-diamino-1,10-phenanthrolin – Phendiamin – Phendiamin

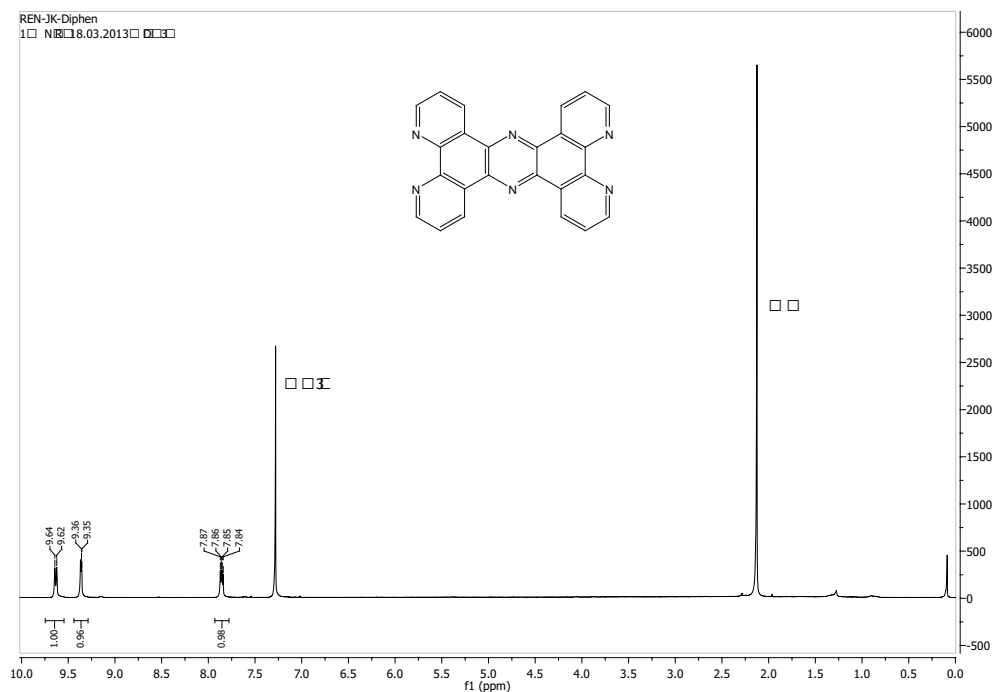


Abbildung C.9.:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Tetrapyrido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2'''3''']phenazin - Tpphz

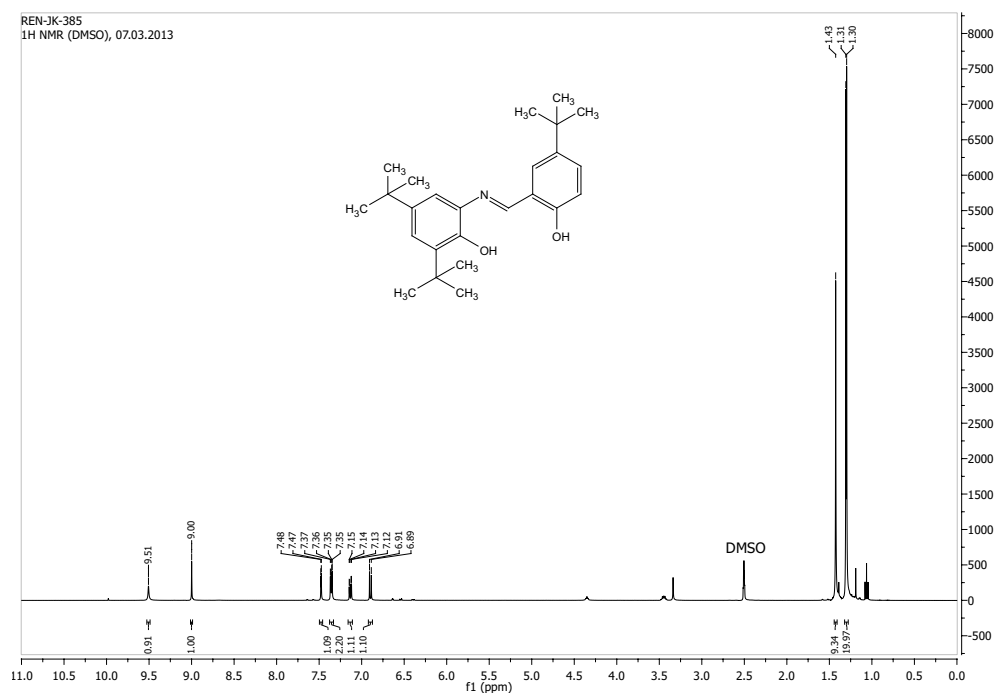


Abbildung C.10.: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 2,4-Di-tert-butyl-6-[(5-tert-butyl-2-hydroxyphenylimino)-methyl]-phenol - 3<sup>t</sup>Bu-sapH2

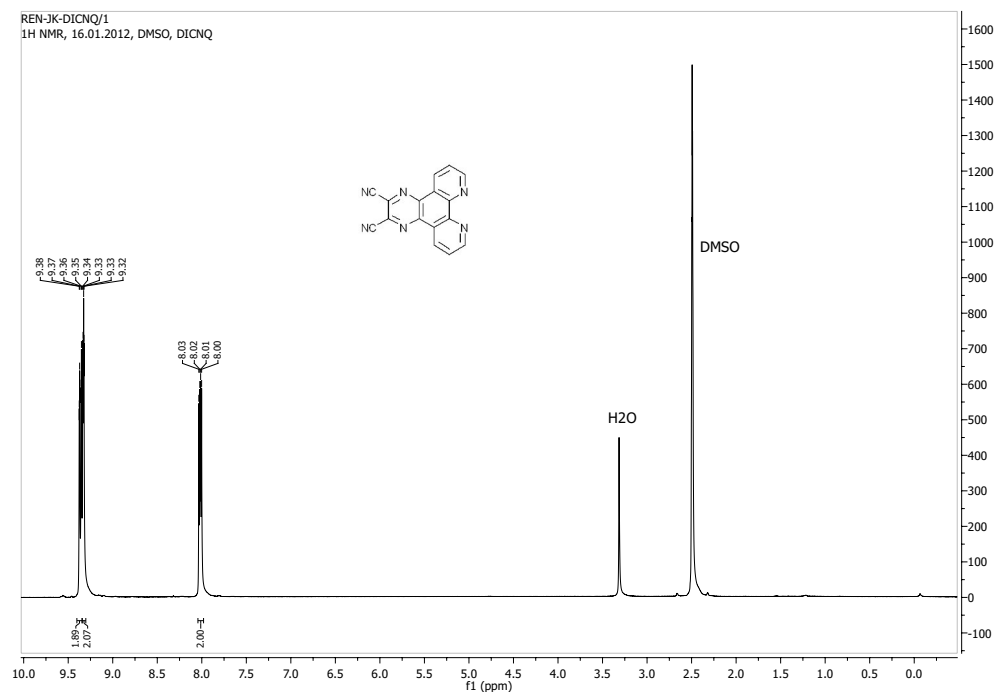


Abbildung C.11.: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Dicnq

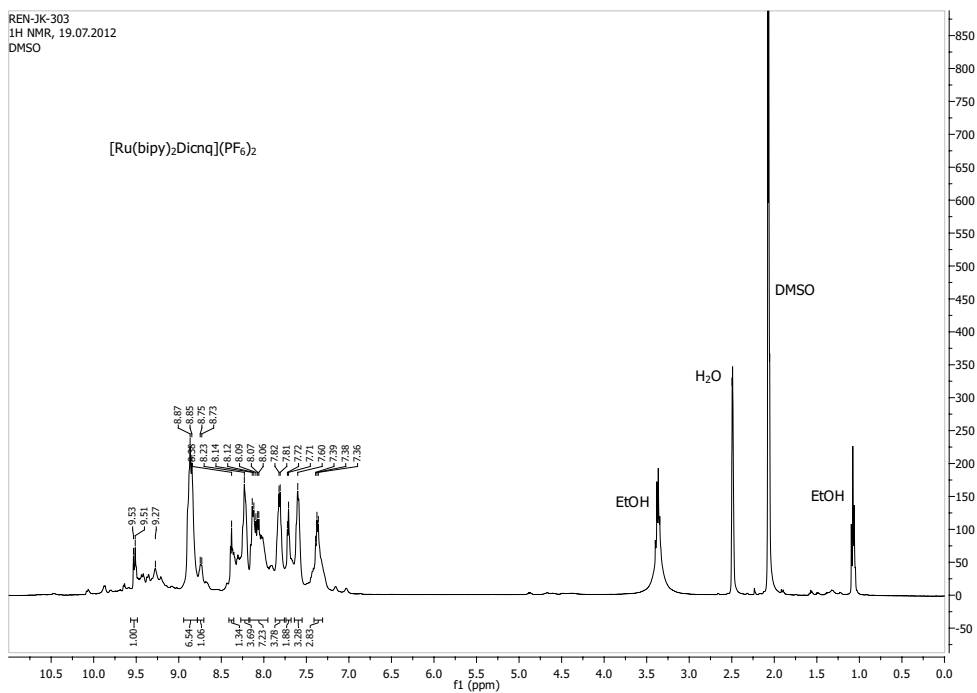


Abbildung C.12.: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von [Ru(bipy)<sub>2</sub>Dicnq](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>

## D. UV/Vis-Spektren

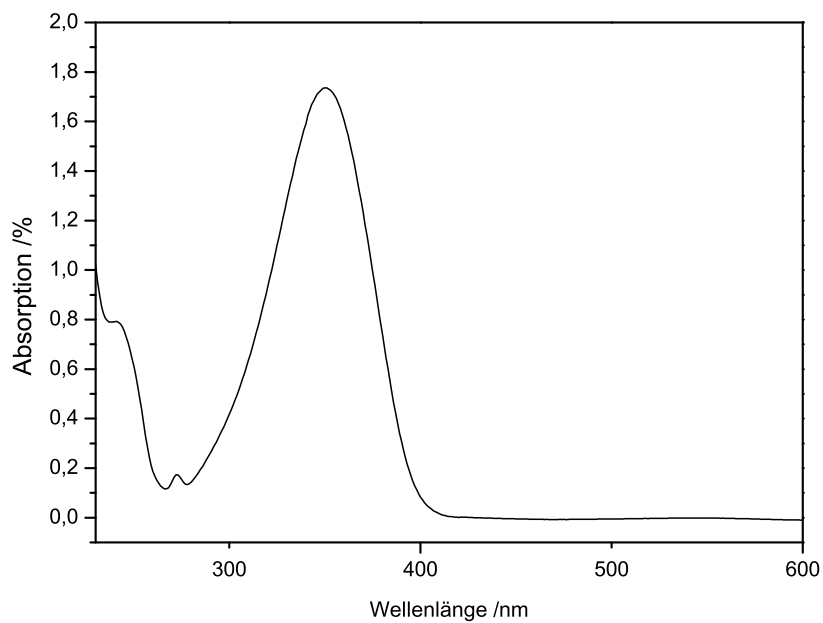


Abbildung D.1.: UV/Vis-Spektrum von (4-*tert*-Butylphenyl)acetonitril in Dichlormethan

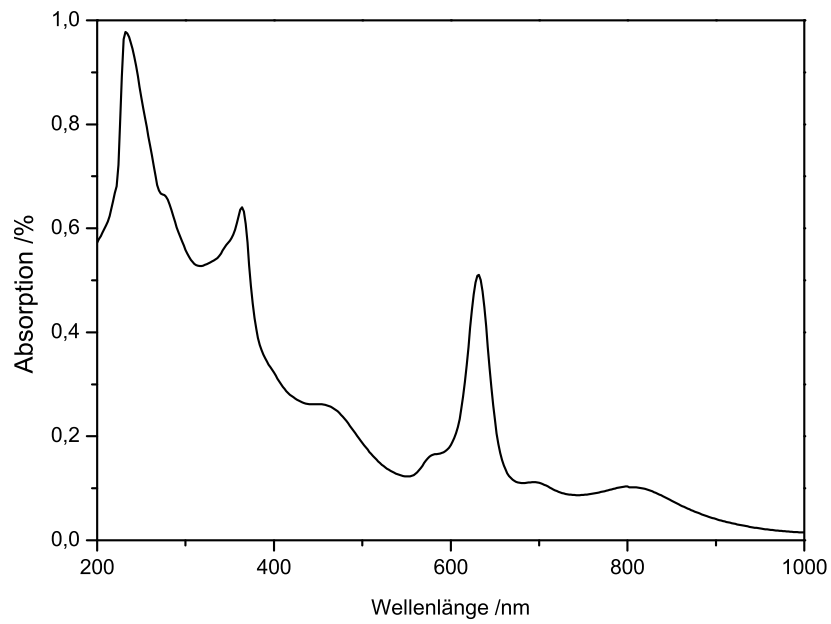


Abbildung D.2.: UV/Vis-Spektrum von Kupfer(II)-tetraazaporphyrin in Dichlormethan

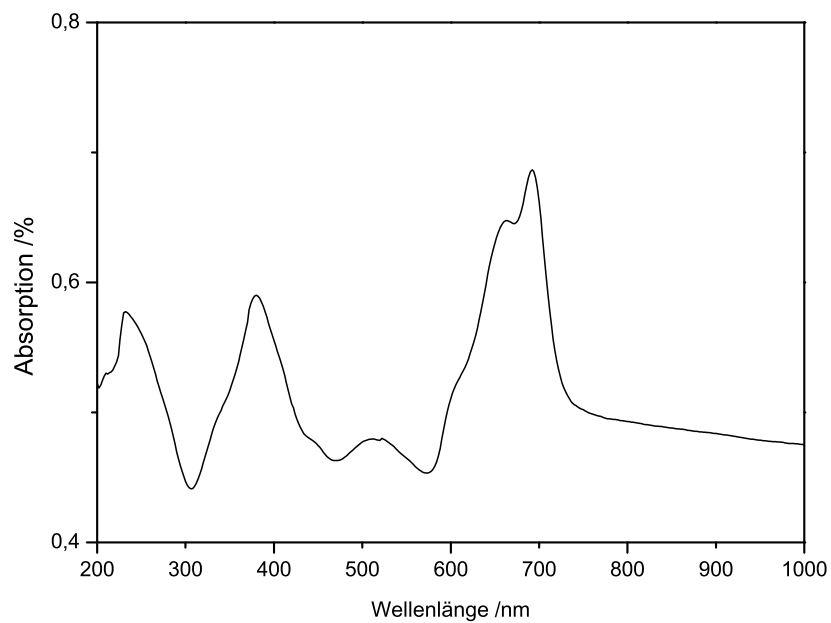


Abbildung D.3.: UV/Vis-Spektrum von Zink(II)-tetraazaporphyrin in Dichlormethan

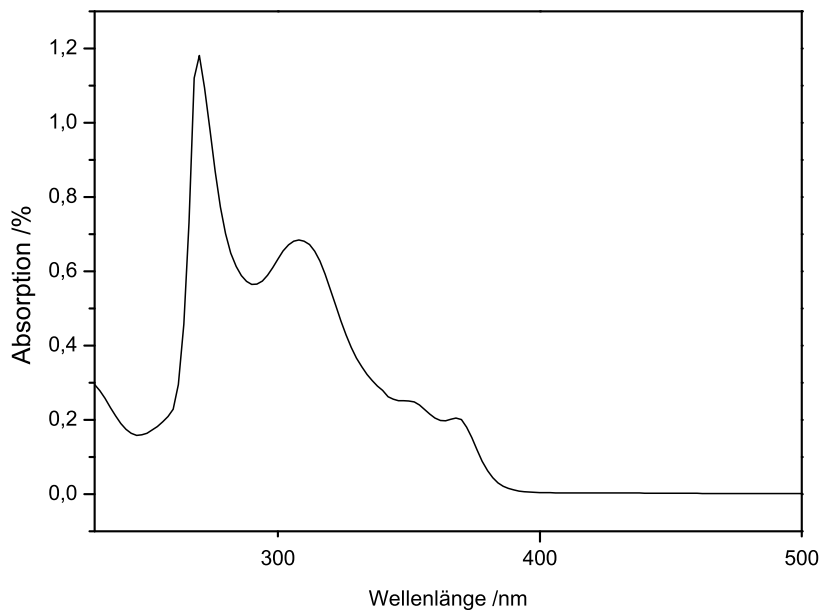


Abbildung D.4.: UV/Vis-Spektrum von Dicnq in DMF

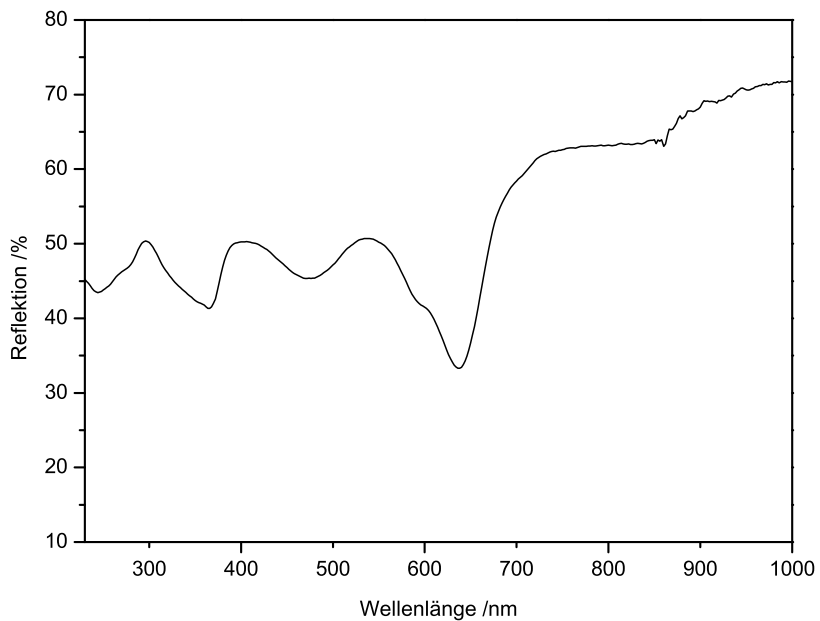


Abbildung D.5.: UV/Vis-Spektrum von Cu3Dinit1Dicnq in BaSO<sub>4</sub>

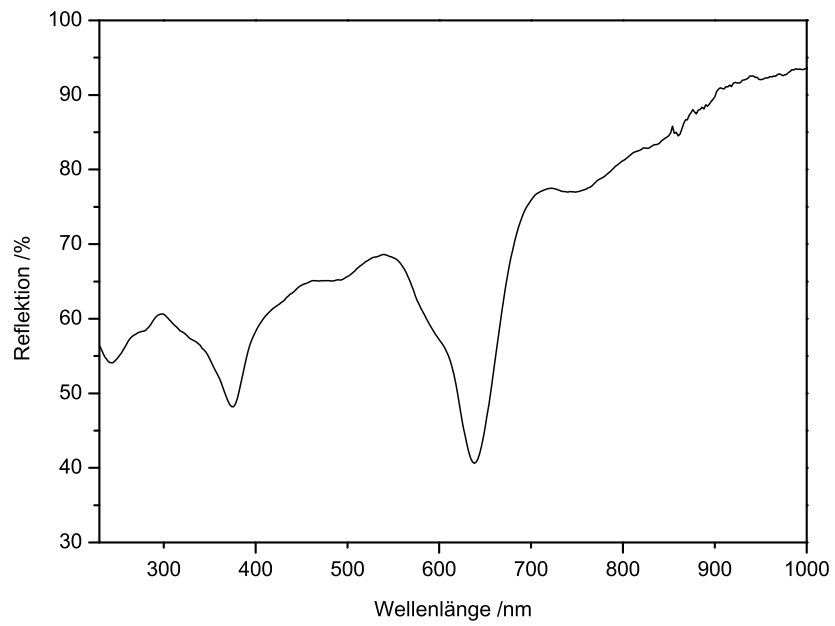


Abbildung D.6.: UV/Vis-Spektrum von Zn<sub>3</sub>Dinit1Dicnq in BaSO<sub>4</sub>

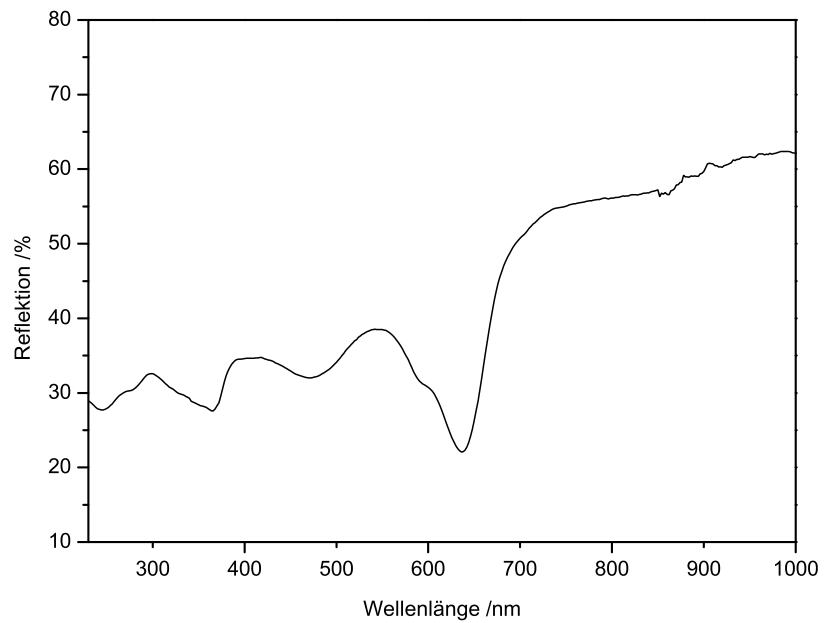


Abbildung D.7.: UV/Vis-Spektrum von Cu<sub>3</sub>Dinit1Dicnq in BaSO<sub>4</sub>

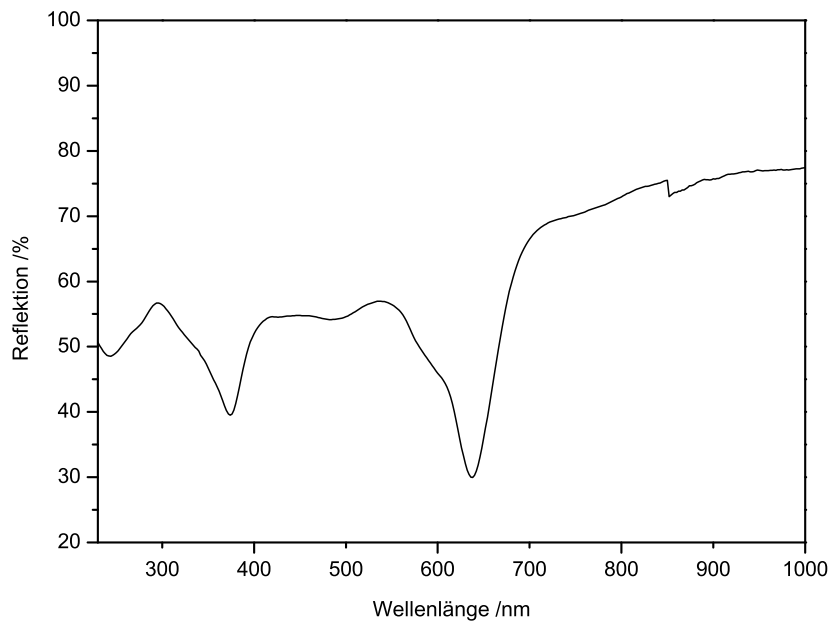


Abbildung D.8.: UV/Vis-Spektrum von Zn<sub>3</sub>Dinit<sub>1</sub>Dicn<sub>q</sub> in BaSO<sub>4</sub>

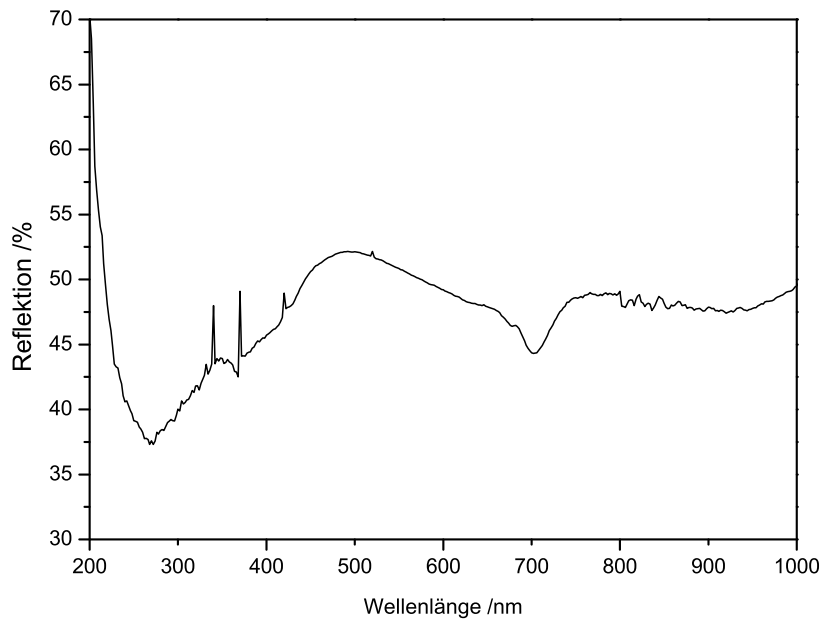


Abbildung D.9.: UV/Vis-Spektrum von Cu<sub>4</sub>Dicn<sub>q</sub> in BaSO<sub>4</sub>

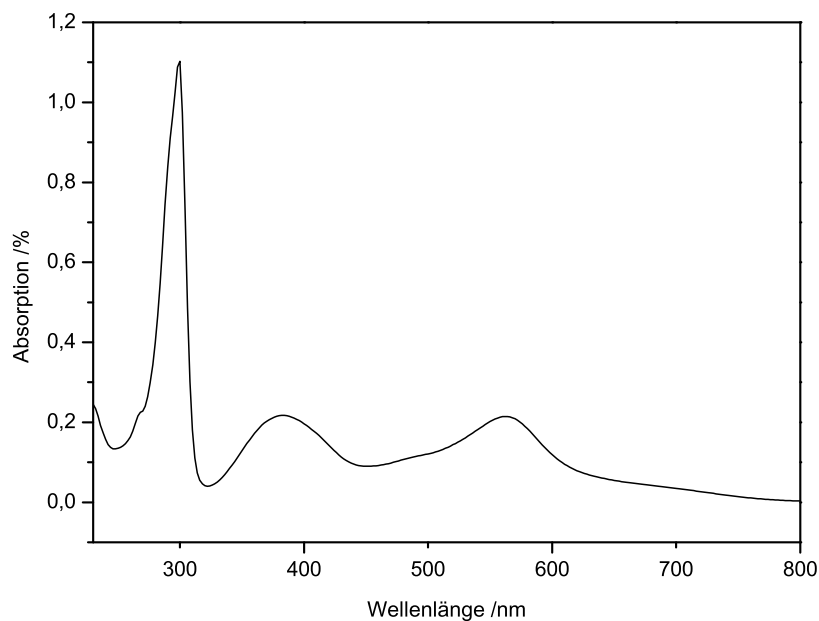


Abbildung D.10.: UV/Vis-Spektrum von [Ru(bipy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] in DMF

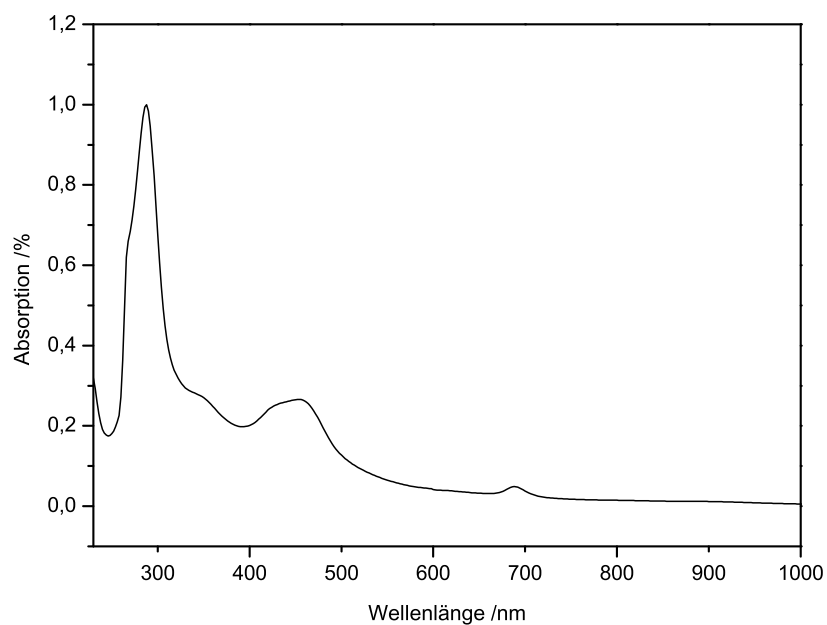


Abbildung D.11.: UV/Vis-Spektrum von Cu<sub>4</sub>Dicnq-4Ru in DMF

## E. Röntgenstrukturanalysen

Verbindung	Bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)-fumarodinitril
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub>
Molekulargewicht / g <sub>mol</sub>	342,47
Kristallgröße / mm	0,47 x 0,30 x 0,08
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
a / Å	29,909(8)
b / Å	6,0949(4)
c / Å	10,7054(6)
$\alpha$ / °	90
$\beta$ / °	93,981(2)
$\gamma$ / °	90
Temperatur / K	173
Volumen / Å <sup>3</sup>	1946,8(2)
Diffraktometer	Smart CCD
Strahlung	Mo-K $\alpha$ Graphitmonochromator
Scan-Typ	CCD Scan
Messbereich	2,7 < $\theta$ < 34,0 -38 < h < 43 -7 < k < 9 -16 < l < 15
gemessene Reflexe	13310
unabhängige Reflexe	3533
beobachtete Reflexe	2186
Korrekturen	keine
Lösung Programm	SIR-97 (Direkte Methoden)
Verfeinerung Programm	SHELXL-97 (Vollmatrixverfahren) Wasserstoffe geometrisch eingefügt und reitend verfeinert Nichtwasserstoffe anisotrop verfeinert
Diskrepanzfaktor	$R_{\text{all}} = 0,1129$ , $R_{\text{obs}} = 0,0670$ $wR2_{\text{all}} = 0,1903$ , $wR2_{\text{obs}} = 0,1730$
Fitgüte	S = 1,068
Bemerkung	C11 ist fehlgeordnet

Verbindung	Kupfer(II)-tetraazaporphyrin
Summenformel	$C_{90}H_{104}N_8Cu$
Molekulargewicht / $g/mol$	1433,41
Kristallgröße / mm	0,70 x 0,17 x 0,1
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P c b a
a / Å	23,587(3)
b / Å	22,013(2)
c / Å	30,266(3)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	90
$\gamma / ^\circ$	90
Temperatur / K	173
Volumen / Å <sup>3</sup>	15715(3)
Diffraktometer	Smart CCD
Strahlung	Mo-K $\alpha$ Graphitmonochromator
Scan-Typ	CCD Scan
Messbereich	1,4 < $\theta$ < 28,0 -30 < h < 31 -28 < k < 27 -39 < l < 39
gemessene Reflexe	183263
unabhängige Reflexe	18784
beobachtete Reflexe	3905
Korrekturen	keine
Lösung Programm	SIR-97 (Direkte Methoden)
Verfeinerung Programm	SHELXL-97 (Vollmatrixverfahren) Wasserstoffe geometrisch eingefügt und reitend verfeinert Nichtwasserstoffe anisotrop verfeinert
Diskrepanzfaktor	$R_{all} = 0,3329$ , $R_{obs} = 0,0721$ $wR2_{all} = 0,1916$ , $wR2_{obs} = 0,1276$
Fitgüte	S = 0,740
Bemerkung	

## Anhang E. Röntgenstrukturanalysen

Verbindung	Zink(II)-tetraazaporphyrin
Summenformel	$C_{141}H_{138}C_{112}Zn$
Molekulargewicht / $g/mol$	2449,88
Kristallgröße / mm	0,30 x 0,18 x 0,09
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a / Å	17,610
b / Å	21,510
c / Å	37,610
$\alpha / ^\circ$	73,57
$\beta / ^\circ$	84,18
$\gamma / ^\circ$	71,56
Temperatur / K	173
Volumen / Å <sup>3</sup>	12961,9
Diffraktometer	Smart CCD
Strahlung	Mo-K $\alpha$ Graphitmonochromator
Scan-Typ	CCD Scan
Messbereich	3,1 < $\theta$ < 28,2 -23 < h < 23 -24 < k < 28 -49 < l < 49
gemessene Reflexe	106961
unabhängige Reflexe	57973
beobachtete Reflexe	16088
Korrekturen	keine
Lösung Programm	SIR-97 (Direkte Methoden)
Verfeinerung Programm	SHELXL-97 (Vollmatrixverfahren) Wasserstoffe geometrisch eingefügt und reitend verfeinert Nichtwasserstoffe anisotrop verfeinert
Diskrepanzfaktor	$R_{all} = 0,3224$ , $R_{obs} = 0,1422$ $wR2_{all} = 0,4533$ , $wR2_{obs} = 0,3425$
Fitgüte	S = 0,996
Bemerkung	

Verbindung	Dicnq - Pyrazino[2,3-f][1,10]-phenanthroline-2,3-dicarbonitril
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub>
Molekulargewicht / g <sub>mol</sub>	429,26
Kristallgröße / mm	0,66 x 0,33 x 0,05
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a / Å	7,1486(4)
b / Å	10,4456(5)
c / Å	12,9071(7)
α / °	84,138(2)
β / °	88,053(2)
γ / °	76,612(2)
Temperatur / K	173
Volumen / Å <sup>3</sup>	932,64(9)
Diffraktometer	Smart CCD
Strahlung	Mo-Kα Graphitmonochromator
Scan-Typ	CCD Scan
Messbereich	1,6 < θ < 32,21 -10 < h < 10 -15 < k < 15 -19 < l < 19
gemessene Reflexe	25799
unabhängige Reflexe	6515
beobachtete Reflexe	3712
Korrekturen	keine
Lösung Programm	SIR-97 (Direkte Methoden)
Verfeinerung Programm	SHELXL-97 (Vollmatrixverfahren) Wasserstoffe geometrisch eingefügt und reitend verfeinert Nichtwasserstoffe anisotrop verfeinert
Diskrepanzfaktor	R <sub>all</sub> = 0,0868, R <sub>obs</sub> = 0,0407 wR <sub>2all</sub> = 0,1066, wR <sub>2obs</sub> = 0,0944
Fitgüte	S = 0,896
Bemerkung	

## Anhang E. Röntgenstrukturanalysen

Verbindung	Tpphz - Tetrapyridophenazin
Summenformel	$C_{28}H_{204}N_6$
Molekulargewicht / $g/mol$	504,5
Kristallgröße / mm	0,430 x 0,197 x 0,080
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 21/n
a / Å	4,9758(5)
b / Å	15,8021(14)
c / Å	14,7599(16)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	91,849(8)
$\gamma / ^\circ$	90
Temperatur / K	193
Volumen / Å <sup>3</sup>	1159,93(19)
Diffraktometer	STOE IPDS 2T
Strahlung	Mo-K $\alpha$ Graphitmonochromator
Scan-Typ	STOE
Messbereich	2,57 < $\theta$ < 28,61 -6 < h < 6 -21 < k < 21 -19 < l < 17
gemessene Reflexe	8747
unabhängige Reflexe	2915
beobachtete Reflexe	1622
Korrekturen	keine
Lösung Programm	SIR-97 (Direkte Methoden)
Verfeinerung Programm	SHELXL-97 (Vollmatrixverfahren) Wasserstoffe geometrisch eingefügt und reitend verfeinert Nichtwasserstoffe anisotrop verfeinert
Diskrepanzfaktor	$R_{all} = 0,1040$ , $R_{obs} = 0,0516$ $wR2_{all} = 0,1492$ , $wR2_{obs} = 0,1251$
Fitgüte	S = 0,977
Bemerkung	

Verbindung	[Ru(bipy) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub>
Molekulargewicht / g <sub>mol</sub>	525,39
Kristallgröße / mm	0,32 x 0,04 x 0,04
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C 1 2/c 1
a / Å	29,269(6)
b / Å	14,583(3)
c / Å	13,508(3)
α / °	90
β / °	112,597(4)
γ / °	90
Temperatur / K	173
Volumen / Å <sup>3</sup>	5323(7)
Diffraktometer	Smart CCD
Strahlung	Mo-Kα Graphitmonochromator
Scan-Typ	CCD Scan
Messbereich	2,06 < θ < 27,85 -38 < h < 38 -17 < k < 19 -17 < l < 17
gemessene Reflexe	26345
unabhängige Reflexe	6335
beobachtete Reflexe	4118
Korrekturen	keine
Lösung Programm	SIR-97 (Direkte Methoden)
Verfeinerung Programm	SHELXL-97 (Vollmatrixverfahren) Wasserstoffe geometrisch eingefügt und reitend verfeinert Nichtwasserstoffe anisotrop verfeinert
Diskrepanzfaktor	R <sub>all</sub> = 0,1173, R <sub>obs</sub> = 0,0682 wR <sub>2all</sub> = 0,2132, wR <sub>2obs</sub> = 0,1876
Fitgüte	S = 1,126
Bemerkung	

## Anhang E. Röntgenstrukturanalysen

Verbindung	[(Ru(bipy) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Tpphz](BF <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>
Summenformel	C <sub>88</sub> H <sub>100</sub> B <sub>4</sub> F <sub>16</sub> N <sub>22</sub> O <sub>8</sub> Ru <sub>2</sub>
Molekulargewicht / g/mol	2143,28
Kristallgröße / mm	0,44 x 0,17 x 0,03
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 21/c
a / Å	8,6746 (5)
b / Å	21,1273 (8) Å
c / Å	26,1232 (16) Å
α / °	90
β / °	90,376 (5)
γ / °	90
Temperatur / K	173
Volumen / Å <sup>3</sup>	4787,5 (4)
Diffraktometer	STOE IPDS 2T
Strahlung	Mo-Kα Graphitmonochromator
Scan-Typ	STOE
Messbereich	2,4 < θ < 28,6 -11 < h < 10 -28 < k < 26 -34 < l < 30
gemessene Reflexe	30224
unabhängige Reflexe	11985
beobachtete Reflexe	3840
Korrekturen	keine
Lösung Programm	SIR-97 (Direkte Methoden)
Verfeinerung Programm	SHELXL-97 (Vollmatrixverfahren) Wasserstoffe geometrisch eingefügt und reitend verfeinert Nichtwasserstoffe anisotrop verfeinert
Diskrepanzfaktor	R <sub>all</sub> = 0,2586, R <sub>obs</sub> = 0,0900 wR <sub>2all</sub> = 0,2700, wR <sub>2obs</sub> = 0,1852
Fitgüte	S = 0,927
Bemerkung	

Verbindung	[Cu(2 <sup>t</sup> BuEt-sab) <sub>2</sub> ]
Summenformel	C <sub>46</sub> H <sub>60</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cu
Molekulargewicht / g <sub>mol</sub>	737,5
Kristallgröße / mm	? x ? x ?
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P-1
a / Å	17,388 (5)
b / Å	10,292 (5)
c / Å	22,684 (5)
α / °	90
β / °	93,351 (5)
γ / °	90
Temperatur / K	173
Volumen / Å <sup>3</sup>	4053 (2)
Diffraktometer	Smart CCD
Strahlung	Mo-Kα Graphitmonochromator
Scan-Typ	CCD Scan
Messbereich	0,9 < θ < 29,9 -22 < h < 22 -13 < k < 13 -18 < l < 29
gemessene Reflexe	16791
unabhängige Reflexe	9354
beobachtete Reflexe	3404
Korrekturen	keine
Lösung Programm	SIR-97 (Direkte Methoden)
Verfeinerung Programm	SHELXL-97 (Vollmatrixverfahren) Wasserstoffe geometrisch eingefügt und reitend verfeinert Nichtwasserstoffe anisotrop verfeinert
Diskrepanzfaktor	R <sub>all</sub> = 0,2484, R <sub>obs</sub> = 0,1223 wR <sub>2all</sub> = 0,3377, wR <sub>2obs</sub> = 0,2869
Fitgüte	S = 1,137
Bemerkung	

## Anhang E. Röntgenstrukturanalysen

Verbindung	[Cu <sub>4</sub> (3 <sup>f</sup> Bu-sap) <sub>6</sub> ]
Summenformel	C <sub>100</sub> H <sub>132</sub> Cu <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>
Molekulargewicht / g/mol	1772,26
Kristallgröße / mm	0,13 x 0,11 x 0,03
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	I 41/a
a / Å	16,6038 (8)
b / Å	16,604 (5)
c / Å	33,7300 (16)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
Temperatur / K	173
Volumen / Å <sup>3</sup>	9299 (3)
Diffraktometer	Smart CCD
Strahlung	Mo-Kα Graphitmonochromator
Scan-Typ	CCD Scan
Messbereich	1,4 < θ < 27,9 -21 < h < 21 -21 < k < 21 -44 < l < 44
gemessene Reflexe	63877
unabhängige Reflexe	5523
beobachtete Reflexe	2973
Korrekturen	keine
Lösung Programm	SIR-97 (Direkte Methoden)
Verfeinerung Programm	SHELXL-97 (Vollmatrixverfahren) Wasserstoffe geometrisch eingefügt und reitend verfeinert Nichtwasserstoffe anisotrop verfeinert
Diskrepanzfaktor	R <sub>all</sub> = 0,1649, R <sub>obs</sub> = 0,1089 wR <sub>2all</sub> = 0,3184, wR <sub>2obs</sub> = 0,3005
Fitgüte	S = 0,981
Bemerkung	

Verbindung	[Cu <sub>4</sub> (2 <sup>t</sup> Bu-salapy) <sub>6</sub> ](SCN) <sub>2</sub>
Summenformel	C <sub>124</sub> H <sub>150</sub> Cu <sub>4</sub> N <sub>16</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>
Molekulargewicht / g/mol	2278,88
Kristallgröße / mm	0,26 x 0,02 x 0,03
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a / Å	12,784 (4)
b / Å	14,698 (5)
c / Å	17,593 (5)
α / °	95,120 (8)
β / °	102,490 (9)
γ / °	96,060 (8)
Temperatur / K	173
Volumen / Å <sup>3</sup>	3188,2 (17)
Diffraktometer	Smart CCD
Strahlung	Mo-Kα Graphitmonochromator
Scan-Typ	CCD Scan
Messbereich	1,2 < θ < 28,1 -16 < h < 16 -18 < k < 19 -23 < l < 22
gemessene Reflexe	38501
unabhängige Reflexe	15158
beobachtete Reflexe	1890
Korrekturen	keine
Lösung Programm	SIR-97 (Direkte Methoden)
Verfeinerung Programm	SHELXL-97 (Vollmatrixverfahren) Wasserstoffe geometrisch eingefügt und reitend verfeinert Nichtwasserstoffe anisotrop verfeinert
Diskrepanzfaktor	R <sub>all</sub> = 0,4816, R <sub>obs</sub> = 0,0825 wR <sub>2all</sub> = 0,2265, wR <sub>2obs</sub> = 0,1271
Fitgüte	S = 0,688
Bemerkung	

## Anhang E. Röntgenstrukturanalysen

Verbindung	[Ru(bipy) <sub>2</sub> phenox](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>
Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>28</sub> F <sub>12</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Ru
Molekulargewicht / g/mol	995,68
Kristallgröße / mm	0,68 x 0,20 x 0,08
Kristallsystem	orthorombisch
Raumgruppe	P c n b
a / Å	12,7422(4)
b / Å	15,708(5)
c / Å	19,6844(6)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
Temperatur / K	173
Volumen / Å <sup>3</sup>	3940(3)
Diffraktometer	Smart CCD
Strahlung	Mo-Kα Graphitmonochromator
Scan-Typ	CCD Scan
Messbereich	1,9 < θ < 28 -16 < h < 16 -20 < k < 20 -25 < l < 25
gemessene Reflexe	57856
unabhängige Reflexe	4775
beobachtete Reflexe	3121
Korrekturen	keine
Lösung Programm	SIR-97 (Direkte Methoden)
Verfeinerung Programm	SHELXL-97 (Vollmatrixverfahren) Wasserstoffe geometrisch eingefügt und reitend verfeinert Nichtwasserstoffe anisotrop verfeinert
Diskrepanzfaktor	R <sub>all</sub> = 0,0993, R <sub>obs</sub> = 0,0682 wR <sub>2all</sub> = 0,1728, wR <sub>2obs</sub> = 0,1576
Fitgüte	S = 1,004
Bemerkung	

Verbindung	[Ru(bipy) <sub>2</sub> Dicnq]Cl <sub>2</sub>
Summenformel	C <sub>38</sub> H <sub>25</sub> N <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Ru
Molekulargewicht / g <sub>mol</sub>	853,93
Kristallgröße / mm	0,5 x 0,16 x 0,06
Kristallsystem	orthorombisch
Raumgruppe	C c c m
a / Å	12,411(5)
b / Å	36,114(5)
c / Å	19,938(5)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
Temperatur / K	173
Volumen / Å <sup>3</sup>	8936(4)
Diffraktometer	Smart CCD
Strahlung	Mo-Kα Graphitmonochromator
Scan-Typ	CCD Scan
Messbereich	1,1 < θ < 22,5 -13 < h < 12 -36 < k < 38 -21 < l < 21
gemessene Reflexe	22037
unabhängige Reflexe	3053
beobachtete Reflexe	1650
Korrekturen	keine
Lösung Programm	SIR-97 (Direkte Methoden)
Verfeinerung Programm	SHELXL-97 (Vollmatrixverfahren) Wasserstoffe geometrisch eingefügt und reitend verfeinert Nichtwasserstoffe anisotrop verfeinert
Diskrepanzfaktor	R <sub>all</sub> = 0,1455, R <sub>obs</sub> = 0,0982 wR <sub>2all</sub> = 0,3134, wR <sub>2obs</sub> = 0,2769
Fitgüte	S = 1,036
Bemerkung	



