

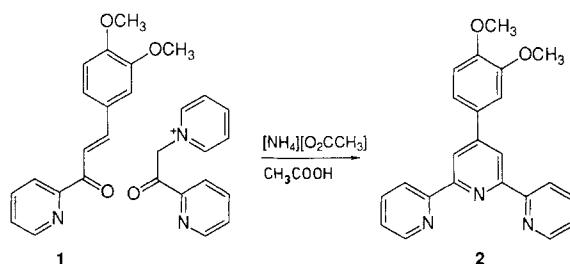
Schrittweise Synthese von zweikernigen photoaktiven Komplexen mit einem verbrückenden 3,4-Dihydroxyphenylterpyridin-Liganden**

Von Christine A. Howard und Michael D. Ward*

Daß Polypyridylruthenium(II)-Komplexe als Photosensibilisatoren fungieren können, ist durch zahlreiche Beispiele belegt^[1]. Vor kurzem hat sich die Aufmerksamkeit dem Einbau von lichtsammelnden Rutheniumzentren in große Komplexe mit kovalent gebundenen Quencher-Gruppen zugewandt, da bei diesen die Energie- oder Elektronenübertragung vom Chromophor auf die Acceptorgruppe intramolekular verläuft^[2]. Diese kovalent gebundenen Quencher-Gruppen können Elektronenacceptoren wie Phenothiazine^[3] oder Viologene^[4, 5], Energieacceptoren wie Anthracen^[3] oder anorganische Komplexe wie $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ ^[6] sein. Eines der Ziele dieser Forschung ist die Synthese großer Komplexe, die – als photochemische Funktionseinheiten – die biologische Photosynthese durch eine effiziente intramolekulare Energieübertragung vom angeregten Zustand des „Antennenkomplexes“ auf das Reaktionszentrum nachahmen sollen. Das Reaktionszentrum verwertet anschließend die Energie in einem katalytischen Prozeß. Synthesemethoden für die Herstellung von heteropolynuklearen Komplexen mit solchen photoaktiven Gruppen sind aber trotz dieses großen Interesses kaum bekannt.

Die erfolgreiche Synthese von supramolekularen Mehrkomponentensystemen dieser Art ist über die *schrittweise* Synthese von heteropolynuklearen Komplexen mit einem „Komplex-als-Ligand“-Ansatz möglich; dabei wird ein Metallkomplex hergestellt, der eine freie, nach außen gerichtete Bindungsstelle hat. An diese freie Bindungsstelle kann nun ein zweites Komplexfragment koordiniert werden, so daß sich schrittweise mehrkernige Verbindungen aus einzelnen Bausteinen mit bekannten Eigenschaften bilden. Deshalb haben wir vor kurzem einige Derivate von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = 2,2'-Bipyridin) mit nach außen weisenden Pyridyl- oder Phenolliganden synthetisiert^[5]. Im folgenden beschreiben wir die Synthese von **4**, eines Derivats von $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$ (terpy = 2,2':6,2"-Terpyridin), bei dem ein terpy-Ligand einen 3,4-Dihydroxyphenyl-Substituenten trägt, sowie die Synthese und die Eigenschaften der zweikernigen Komplexe **5** und **6**, die durch die anschließende Anlagerung eines zweiten Metallkomplexfragments an die Brenzcatechin-Bindungsstelle von **4** hergestellt werden.

Die Schlüsselverbindung dieser Synthese ist der Ligand 3,4-Dimethoxyphenylterpyridin **2**, der durch die Reaktion von **1** mit *N*-[2-(2-Pyridyl)-2-oxoethyl]pyridiniumiodid in

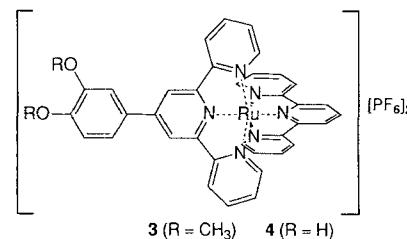


Schema 1. Die Synthese von 3,4-Dimethoxyphenylterpyridin **2** wird in Eisessig unter Rückfluß durchgeführt.

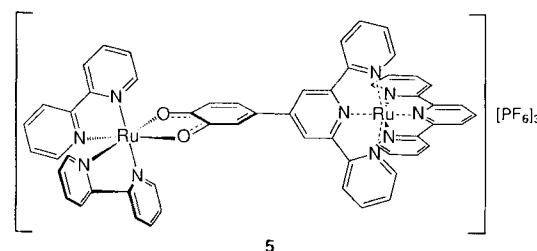
[*] Dr. M. D. Ward, C. A. Howard
School of Chemistry, Cantock's Close
GB-Bristol BS8 1TS (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde teilweise von der Nuffield Foundation gefördert. Wir danken Dr. J. Maher für Unterstützung bei der ESR-Spektroskopie und Dr. M. Murray für die Aufnahme der zweidimensionalen NMR-Spektren.

Gegenwart von Ammoniumacetat in zum Rückfluß erhitztem Eisessig hergestellt wird (eine Standard-Pyridinsynthese nach Kröhnke^[7], Ausbeute 42 %, Schema 1). Der Ligand wurde durch Isolierung als Fe^{II} -Komplex, anschließende Demetallierung^[8] und Umkristallisieren aus Ethanol gereinigt^[9]. Das Chalcon **1** wurde durch Kondensation von 2-Acetylpyridin mit 3,4-Dimethoxybenzaldehyd in wäßrigem Ethanol/KOH bei Raumtemperatur synthetisiert (Ausbeute 63 %). Die Reaktion von **2** mit $[\text{Ru}(\text{terpy})\text{Cl}_3]$ in Ethylenglycol unter Rückfluß und die anschließende Addition von wäßrigem KPF_6 ergaben Komplex **3** (Ausbeute 75 %); dieser



wurde durch Chromatographie an Kieselgel mit einem Gemisch aus Acetonitril und wäßrigem KPF_6 als Elutionsmittel gereinigt. Die Reaktion von **3** mit BBr_3 in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur^[10] bewirkte eine fast quantitative Abspaltung der Methoxy-Schutzgruppen; die sekundäre Brenzcatechin-Bindungsstelle wird somit erst im Anschluß an die Bildung des Komplexes mit einem Rutheniumzentrum demaskiert.



Der zweikernige Rutheniumkomplex **5** wird durch Reaktion von **4** mit $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ unter den gleichen Bedingungen, die für die Bildung des analogen einkernigen Komplexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{sq})]^+$ (sq = der mono-anionische Semichinonligand, der bei der Einelektronenoxidation von Brenzcatechin entsteht^[11]) erforderlich sind, hergestellt und mit KPF_6 gefällt. Die Ausbeute betrug 40 % nach Reinigung durch präparative Dünnschichtchromatographie (DC) an Aluminiumoxidplatten mit Acetonitril/Toluol (2:1) als Elutionsmittel. Wie bei $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{sq})]^+$ wird der Brenzcatechinligand an Luft zur Oxidationsstufe des Semichinons oxidiert. Das Kation von **5** ist daher ein Trikation und der Komplex paramagnetisch; das ESR-Spektrum zeigt ein einzelnes, scharfes Signal bei $g = 2.00$. Die NMR-spektroskopische Charakterisierung ist aufgrund des Paramagnetismus ausgeschlossen, doch das Fast-Atom-Bombardment(FAB)-Massenspektrum liefert einen Peak mit Zentrum bei m/z 1088, der der Masse des zweikernigen Kations von **5** entspricht und das entsprechende Isotopenmuster hat.

Das Cyclovoltammogramm von **5** (Abb. 1) zeigt drei reversible Redoxprozesse ($\Delta E_p = 60-90 \text{ mV}$ bei Scan-Geschwindigkeiten bis zu 500 mV s^{-1} ; $i_{p,a} \approx i_{p,c}$). Die ersten beiden Prozesse mit $E_{1/2} = -0.51 \text{ V}$ gegen Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+) und $+0.26 \text{ V}$ entsprechen dem Brenzcatechinat/Semichinon- bzw. dem Semichinon/Benzochinon-

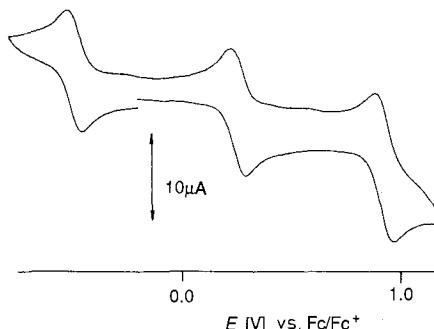


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von **5** in CH_3CN mit einer Scan-Geschwindigkeit von 0.2 V s^{-1} .

Redoxpaar des verbrückenden Liganden. Die analogen Redoxprozesse in den Liganden von $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{sq})]^+$ sind ebenfalls reversibel und erfolgen bei -0.69 V und $+0.16 \text{ V}$ (gegen Fc/Fc^+)^[12]; die bei **5** beobachtete Verschiebung dieser Wellen um ca. $100\text{--}200 \text{ mV}$ zu positiveren Potentialen resultiert wohl aus dem benachbarten zweiten kationischen Metallzentrum, das die oxidierten Formen des Brenzcatechins elektrostatisch destabilisiert. Der dritte Prozeß ($E_{1/2} = +0.94 \text{ V}$ gegen Fc/Fc^+) findet im Voltammogramm von $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{sq})]^+$ keine Entsprechung; er ist dem $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ -Paar des Bis(terpyridyl)rutheniumzentrums zuzuordnen (das Redoxpotential von $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$ ist unter den gleichen Bedingungen $+0.90 \text{ V}$ gegen Fc/Fc^+).

Ein Teil des UV/VIS-Spektrums von Komplex **5** zeigt Abbildung 2, in der das Spektrum von **5** mit der Summe

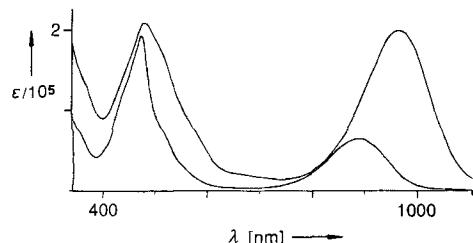
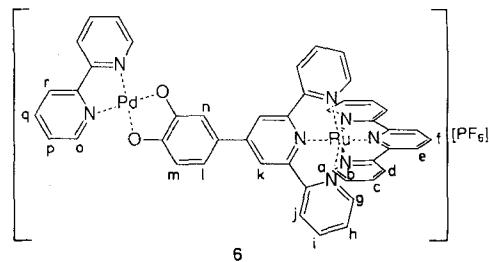


Abb. 2. UV/VIS-Spektrum von **5** in CH_3CN (obere Linie) und die Summe der Spektren von $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{sq})]\text{[PF}_6\text{]}$ und $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]\text{[PF}_6\text{]}_2$ bei der gleichen Konzentration (untere Linie).

der Spektren der entsprechenden einkernigen Komplexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{sq})]^+$ und $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$ bei gleicher Konzentration verglichen wird. Die Metall \rightarrow Ligand-Charge-Transfer(MLCT)-Bande von **5** bei 480 nm ist gegenüber dem Summenspektrum deutlich verbreitert; der größte Unterschied ist jedoch bei der Ru^{II} -Semichinon-MLCT-Bande zu beobachten. Bei $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{sq})]^+$ liegt sie bei 889 nm ($\epsilon = 6400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), bei **5** ist sie zu 976 nm verschoben und etwa dreimal so intensiv ($\epsilon = 20000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Dies lässt darauf schließen, daß das Semichinonfragment in **5** durch seine Bindung an das $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$ -Fragment, d. h. aufgrund eines einfachen Substituenteneffekts, ein besserer Elektronenacceptor als in $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{sq})]^+$ ist.

Der zweikernige Ru-Pd-Komplex **6** entsteht bei der Umsetzung von **4** mit einem Äquivalent $[\text{Pd}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ und drei Äquivalenten KOH in Methanol bei Raumtemperatur unter N_2 (Schema 2). Der erhaltene violette Niederschlag wurde durch präparative DC an Aluminiumoxidplatten mit Acetonitril/Toluol (2:1) als Elutionsmittel gereinigt (Endausbeute 30%). Bei **6** wird der Brenzcatechinatligand – wie im einkernigen Analogon $[\text{Pd}(\text{bpy})(\text{cat})]$ ^[12] (cat = Brenzcatechin-Di-



Schema 2. Die Kleinbuchstaben entsprechen der Kennzeichnung der Protonen, die für die Zuordnung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum verwendet wurde[13].

anion) – nicht oxidiert. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt 18 Signale im Bereich der aromatischen Protonen; die Zuordnung erfolgte mit Hilfe eines zweidimensionalen COSY-Spektrums und durch Vergleich des Spektrums mit denen von **4** und $[\text{Pd}(\text{bpy})(\text{cat})]$ ^[13]. Das FAB-Massenspektrum zeigt einen Peak mit Zentrum bei m/z 936, der der Masse des zweikernigen Kations von **6** entspricht und das erwartete Isotopenmuster hat.

Im Cyclovoltammogramm von **6** ist eine irreversible Oxidation bei $+0.18 \text{ V}$ gegen Fc/Fc^+ zu sehen, die charakteristisch für das $[\text{Pd}(\text{bpy})(\text{cat})]$ -Fragment ist^[12, 14], sowie eine reversible Oxidation bei $+0.93 \text{ V}$, die dem $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ -Paar entspricht. Das UV/VIS-Spektrum von **6** wird in Abbildung 3 mit der Summe der Spektren der einkernigen Analoga

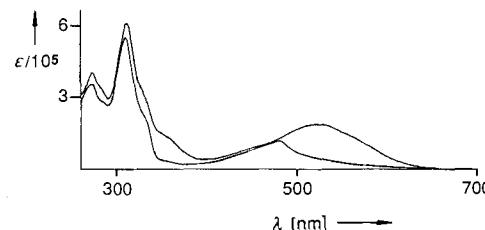


Abb. 3. UV/VIS-Spektrum von **6** in Dimethylformamid (obere Linie) und die Summe der Spektren von $[\text{Pd}(\text{bpy})(\text{cat})]$ und $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]\text{[PF}_6\text{]}_2$ bei der gleichen Konzentration (untere Linie).

ga $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$ und $[\text{Pd}(\text{bpy})(\text{cat})]$ bei gleicher Konzentration verglichen. Am auffälligsten unterscheiden sich die Ligand \rightarrow Ligand-Charge-Transfer(LLCT)-Banden (Brenzcatechinat-Bipyridin). Bei $[\text{Pd}(\text{bpy})(\text{cat})]$ liegt die Absorption bei $\lambda_{\text{max}} = 535 \text{ nm}$ ($\epsilon = 1300 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); bei **6** ist diese Bande zwar nur leicht verschoben ($\lambda_{\text{max}} = 524 \text{ nm}$), doch hat die Intensität um mehr als eine Größenordnung zugenommen ($\epsilon = 19000$). Deshalb ergibt sich eine schöne, sehr intensive weinrote Farbe beim Lösen von **6**. Das Brenzcatechinatfragment in **6** ist offensichtlich elektronenreicher als der Brenzcatechinatligand in $[\text{Pd}(\text{bpy})(\text{cat})]$. Dies kann man durch die Bindung des Fragments an den π -aciden Terpyridinliganden, der vom Ruthenium übernommene Elektronendichte enthält, erklären. Dies steht in einem interessanten Gegensatz zum offenbar verstärkten elektronenakzeptierenden Charakter des Semichinonenfragments in **5**.

Der angeregte LLCT-Zustand von $[\text{Pd}(\text{bpy})(\text{cat})]$ wird in Lösung durch Triplet-O₂ gelöscht, wodurch Singulett-O₂ entsteht^[15]. Da Singulett-O₂ mit 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinol zu einem stabilen Nitroxyl-Radikal reagiert, kann man die Effizienz der Produktion von Singulett-O₂ bei Bestrahlung bestimmen. Dazu wird die Intensität des ESR-Signals des Nitroxyl-Radikals als Funktion der Bestrahlungszeit in einer O₂-gesättigten Lösung des Palladium-Komplexes, der 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinol zugesetzt

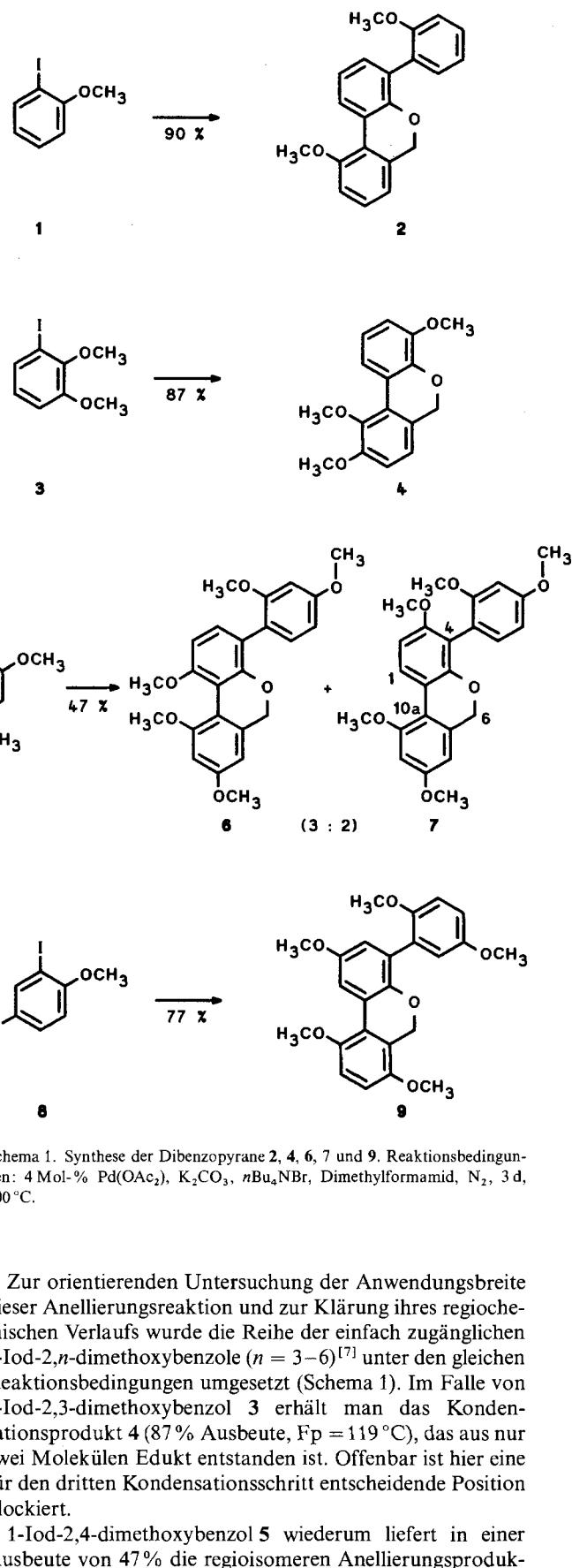
wurde, gemessen^[12]. Vergleicht man nun die Ergebnisse von $[\text{Pd}(\text{bpy})(\text{cat})]$ mit denen von **6**, so ist **6** bei der photokatalytischen Erzeugung von Singulett- O_2 etwa 50 % effizienter.

Wir haben also eine neue direkte Methode für die schrittweise Synthese von mehrkernigen Komplexen, die ein $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$ -Chromophor enthalten, entwickelt. Die Demaskierung der zweiten Koordinationsstelle nach der Bildung des ersten Komplexes ermöglicht die effiziente und gezielte Synthese von heterobinuclearen Komplexen mit starken Wechselwirkungen zwischen den beiden Fragmenten.

Eingegangen am 4. Februar 1992 [Z 5167]

- [1] A. Juris, V. Balzani, F. Barigeletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85.
- [2] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, Chichester, **1991**.
- [3] T. J. Meyer, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1003, zit. Lit.
- [4] B. P. Sullivan, H. Abruna, H. O. Finkle, D. J. Salmon, J. K. Nagle, T. J. Meyer, H. Spritschnik, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *58*, 389.
- [5] M. A. Hayes, C. A. Meckel, E. Schatz, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, *703*.
- [6] E. Kimura, S. Wada, M. Shionoya, T. Takahashi, Y. Iitaka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 397.
- [7] F. Kröhnke, *Synthesis* **1976**, 1.
- [8] E. C. Constable, M. D. Ward, S. Corr, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *141*, 201.
- [9] Alle neuen Verbindungen wurden durch NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse zufriedenstellend charakterisiert.
- [10] J. F. W. McOmie, M. L. Watts, D. E. West, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 2289.
- [11] M. Haga, E. S. Dodsworth, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 447.
- [12] K. H. Puthraya, T. S. Srivastava, *Polyhedron* **1985**, *4*, 1579.
- [13] **6**: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN , TMS): $\delta = 6.65$ (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H; H_{p}), 7.12 (td, $J = 5.6, 1.2$ Hz, 2 H; H_{b}), 7.19 (td, $J = 5.6, 1.2$ Hz, 2 H; H_{b}), 7.27 (d, $J = 2.3$ Hz, 1 H; H_{a}), 7.29 (dd, $J = 5.6, 0.7$ Hz, 2 H; H_{d}), 7.32 (dd, $J = 8.1, 2.3$ Hz, 1 H; H_{c}), 7.49 (d, $J = 5.6$ Hz, 2 H; H_{f}), 7.73 (m, 2 H; H_{p}), 7.91 (m, 4 H; $\text{H}_{\text{c}} + \text{H}_{\text{f}}$), 8.24 (m, 4 H; $\text{H}_{\text{g}} + \text{H}_{\text{h}}$), 8.38 (t, $J = 8.2$ Hz, 1 H; H_{g}), 8.49 (d, $J = 7.8$ Hz, 2 H; H_{d}), 8.64 (d, $J = 7.8$ Hz, 2 H; H_{a}), 8.70 (m, 2 H; H_{b}), 8.74 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H; H_{c}), 8.90 (s, 2 H; H_{h}).
- [14] S. S. Kamath, V. Uma, T. Srivastava, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *166*, 91.
- [15] Y. Lion, M. Delmelle, A. Van de Vorst, *Nature* **1976**, *263*, 442; Y. Lion, E. Gandin, A. Van de Vorst, *Photochem. Photobiol.* **1980**, *31*, 305.

ortho-Iodanisol **1** wird unter Palladiumkatalyse in 90 % Ausbeute zum substituierten 6*H*-Dibenzo[*b,d*]pyran **2**, einem farblosen, kristallinen Feststoff ($\text{Fp} = 135^\circ\text{C}$)^[16], kondensiert (Schema 1).



Palladium-katalysierte C-H-Aktivierung von Methoxygruppen: einfache Synthese substituierter 6*H*-Dibenzo[*b,d*]pyrane **

Von Gerald Dyker*

Für die Synthese anellierter Ringsysteme haben sich Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen als besonders leistungsfähig erwiesen^[1]. Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen von Arylhalogeniden mit Alkenen^[2], Alkinen^[3] und intramolekular auch mit Arenen^[4] sind inzwischen gut untersucht und haben zahlreiche Anwendungen in der organischen Synthese gefunden. In einigen Fällen wurden Dominoprozesse beobachtet, bei denen aus mehreren Molekülen der einfachen Synthesebausteine Polycyclen entstehen^[5]. Hier wird nun von einer neuen Dominokupplungsreaktion berichtet, in deren Verlauf erstmals eine Palladium-katalysierte C-H-Aktivierung an einer Methoxygruppe auftritt.

[*] Dr. G. Dyker

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Hagenring 30, W-3300 Braunschweig

[**] Übergangsmetall-katalysierte Anellierungsreaktionen, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie mit einem Liebig-Stipendium und von der Bayer AG, Monheim, mit einer Chemikalien- und Glasgerätespende gefördert. – 1. Mitteilung: G. Dyker, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 7241–7242.