

Synthese von Konjugaten aus Ruthenium(II)-2,2'-Bipyridin-
Komplexen mit Elektronendonoren sowie Untersuchungen zum
Elektronentransfer
und
Bipyridinkomplexe als Vernetzer von supramolekularen Hydrogelen

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Master of Science

RALF ALBRECHT

aus Potsdam

Januar 2014

1. Gutachter: Prof. Dr. C. C. Tschucke

2. Gutachter: Prof. Dr. R. Haag

Disputation am 26. März 2014

Für Maja und meine Familie

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom Mai 2010 bis Januar 2014 unter Betreuung von Prof. Dr. C. C. Tzschucke am Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin angefertigt.

Ein Teil der Ergebnisse wurde bereits veröffentlicht:

T. Rossow, S. Bayer, R. Albrecht, C. C. Tzschucke, S. Seiffert, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 1401–1407.

Danksagung

Ich danke Prof. Dr. C. Christoph Tzschucke für die Aufnahme in seinem Arbeitskreis und für die Möglichkeit, an diesem interessanten Forschungsthema zu arbeiten sowie für die intensive Betreuung und Unterstützung während der Durchführung der Dissertation.

Prof. Dr. Rainer Haag danke ich für die zweite Begutachtung meiner Dissertation und für seine Unterstützung während der Durchführung der Dissertation.

Weiterhin gilt mein Dank allen jetzigen und ehemaligen Laborkollegen/innen, Dr. Michal Andrä, Dr. Sasa Duric, Swantje Wiebalck, Fanni Daruny Sypaseuth, Anja Sokolowski, Sina Zucker, Shanshan Liu, Emma Svensson, Lisa Suntrup, Stefan Hentschel, Jann Sonnenfeld und Silke Plachetta für die freundliche Atmosphäre und für die vielen Ratschläge während der letzten Jahre.

Den Mitarbeiter der Service- und Analytikabteilung der Freien Universität Berlin danke ich für die zügige Anfertigung zahlreicher Analysen.

Bernd Schultz (AG Heberle, Physik, Freie Universität Berlin) und Till Stensitzki (AG Heyne, Physik, Freie Universität Berlin) danke ich für die Untersuchung meiner Proben mittels Blitzlichtphotolyse und ihrer Unterstützung bei der Auswertung der Daten.

Für die experimentelle Unterstützung danke ich meinen Praktikanten/innen Sina Zucker, Miriam Großkopf, Laura Vossen, Susanne Huhmann, Stefan Hentschel, Lisa Suntrup, Jann Sonnenfeld, Goswin de Kruijff und Johannes Schwan.

Meiner Familie und Maja Kandziora danke ich für die liebevolle Unterstützung während meines Studiums und der Doktorarbeit. Nicht zuletzt danke ich meinen Freunden für ihre Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	IX
Kurzzusammenfassung	XII
Abstract	XIV
Teil I Konjugate von Ruthenium(II)-Komplexen mit Elektronendonoren	17
1 Einleitung	18
1.1 Die Natur als Vorbild für den grundlegenden Aufbau von Photosystemen	18
1.2 Physikalische und photochemische Eigenschaften von Tris-bipyridylruthenium(II)-Komplexen	21
1.3 Ligandendesign für Ruthenium(II)-Komplexe in Donor-Chromophor Diaden und Donor-Chromophor-Akzeptor Triaden	23
1.4 Künstliche Photosysteme aus Diaden und Triaden	28
1.5 Ruthenium(II)-Komplexe in chemischen Transformationen	32
1.6 Induzierte Elektronentransferprozesse in Redoxproteinen.....	36
2 Zielsetzung	38
3 Ergebnisse und Diskussion	40
3.1 Darstellung von Elektronenüberträgern	40
3.1.1 Darstellung von unsymmetrischen Metallocensandwichkomplexen.....	40
3.1.1.1 Darstellung von funktionalisierten Fluorenen als Liganden	41
3.1.1.2 Untersuchungen zur Synthese unsymmetrischer Metallocensandwichkomplexe.....	46
3.1.2 Darstellung von Elektronendonoren auf organischer Basis.....	54
3.1.2.1 Darstellung von methoxyarylbasieren Elektronendonoren.....	54
3.1.2.2 Darstellung von triarylaminbasieren Elektronendonoren	61
3.1.3 Elektrochemische Charakterisierung der Elektronendonoren	64
3.1.4 Funktionalisierung ausgewählter Verbindungen	67
3.1.5 Darstellung eines alternativen Fluorenrückgrats	70
3.2 Darstellung von zweizähligen Liganden	76
3.2.1 Darstellung von unsymmetrisch funktionalisierten 2,2'-Bipyridinen.....	76
3.2.2 Darstellung von funktionalisierten 2,2'-Phenylpyridinen	84
3.2.3 Darstellung von funktionalisierten Pyridyl-1,2,3-triazolylden	86
3.3 Darstellung von Ruthenium(II)-Komplexen	93
3.3.1 Darstellung von Bipyridylruthenium(II)-Komplexen	93

3.3.2	Darstellung von cyclometallierten Bipyridylruthenium(II)-Komplexen	95
3.3.3	Darstellung von Pyridyl-1,2,3-triazolyliidenruthenium(II)-Komplexen.....	99
3.3.4	Darstellung von Chromophor-Donor-Konjugaten.....	100
3.4	Elektrochemische Charakterisierung von Elektronenüberträgern und Chromophor-Donor-Konjugaten	104
3.5	UV/Vis- und Lumineszenzcharakterisierung von Elektronenüberträgern und Chromophor-Donor-Konjugaten.....	112
3.6	Zeitaufgelöste UV/Vis-Spektroskopie von Chromophor-Donor-Konjugaten.....	122
3.7	Chinonbasierter Elektronenakzeptor im Chromophor-Akzeptor-Konjugat	136
3.7.1	Darstellung eines Ruthenium(II)-Naphthochinon-Konjugats	136
3.7.2	Elektrochemische, UV/Vis- und Lumineszenzcharakterisierung des Ruthenium(II)-Komplex-Naphthochinon-Konjugats.....	141
4	Schlussfolgerung und Ausblick	145
Teil II	Bipyridinkomplexe als Vernetzer von supramolekularen Hydrogelen.....	149
5	Einleitung	151
6	Zielsetzung.....	156
7	Ergebnisse und Diskussion	157
7.1	Synthese von Polymer-Bipyridin-Konjugaten.....	157
7.2	Supramolekulare Hydrogele mit verschiedenen Metallionen	159
7.2.1	Synthese und Untersuchung der Stabilität von supramolekularen Hydrogelen.....	159
7.2.2	Zellverkapselung mit vernetzenden Mikrogelpartikeln und deren Kapseleigenschaften	165
8	Schlussfolgerung und Ausblick	169
9	Experimenteller Teil.....	170
9.1	General Aspects.....	170
9.2	Part I	174
9.2.1	Synthesis of Unsymmetrical Sandwich Complexes	174
9.2.2	Synthesis of Methoxyaryl based Electron Shuttles	194
9.2.3	Synthesis of Triarylamine based Electron Shuttles	213
9.2.4	Further Functionalization of Selected Electron Shuttles	226
9.2.5	Synthesis of an Alternative Fluorene Backbone.....	242
9.2.6	Synthesis of Unsymmetrical Functionalized 2,2'-Bipyridine	248
9.2.7	Synthesis of Functionalized 2,2'-Phenylpyridine	262
9.2.8	Synthesis of Functionalized Pyridyl-1,2,3-triazolylidene	269
9.2.9	Synthesis of Bipyridylruthenium(II) Complexes	278

9.2.10	Synthesis of Cyclometalated Bipyridylruthenium(II) Complexes.....	285
9.2.11	Synthesis of Pyridyl-1,2,3-triazolylderuthenium(II) Complexes	292
9.2.12	Synthesis of Chromophor Donor Conjugates	293
9.2.13	Synthesis of Ruthenium(II) Naphthoquinone Conjugate.....	302
9.3	Part II.....	313
9.3.1	Synthesis of Polymer Bipyridine Conjugates.....	313
9.3.2	Synthesis of Hydrogels.....	316
9.3.3	Stability Experiments	317
9.3.4	Microfluidic Devices.....	319
9.3.5	Preparation of Cell-Laden PEG Microgels.....	320
9.3.6	Degradation of Cell-Laden PEG Microgels in a Microfluidic Device	320
9.3.7	Shear Rheology	321
10	Bibliographie.....	323
	Lebenslauf.....	333

Abkürzungsverzeichnis

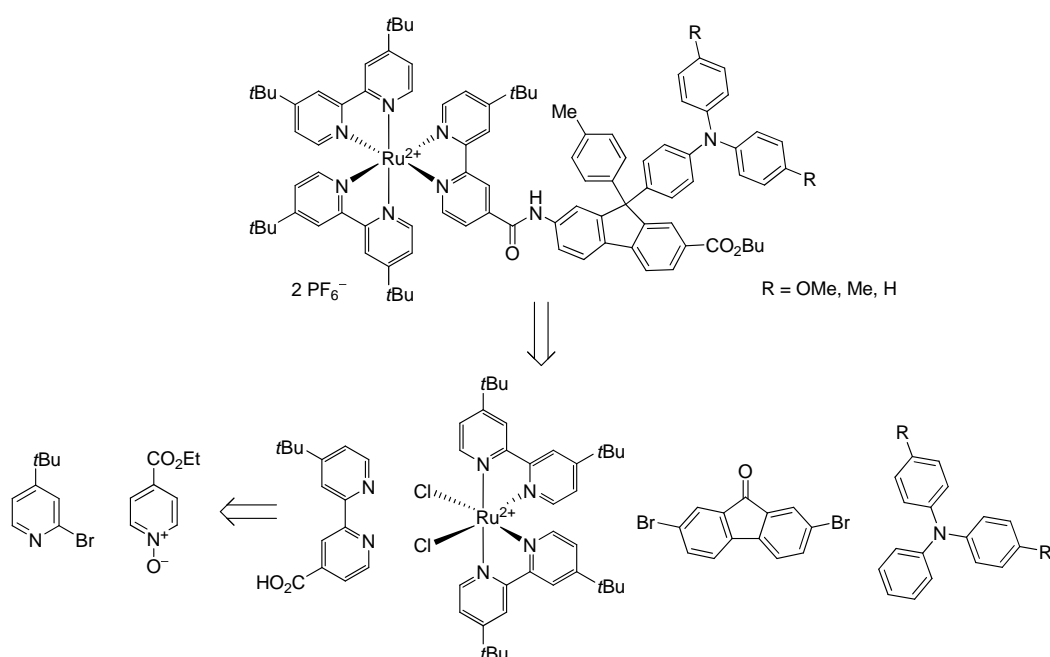
acac	Acetylaceton
AG	Arbeitsgruppe
aq.	wässrig
Äq.	Äquivalent
ATP	Adenosintriphosphat
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
bpy	2,2'-Bipyridin
BQ	Benzochinon
C _{Cbz}	Kohlenstoffatom der Benzyloxycarbonylgruppe
C _{Flu}	Kohlenstoffatom der Fluorenylgruppe
C _{Tolyl}	Kohlenstoffatom der Tolyllgruppe
calcd.	<i>calculated</i> , berechnet
CAN	Cer(IV)-ammoniumnitrat
Cbz	Benzyloxycarbonyl
Cbz-NH ₂	Benzylcarbammat
COSY	<i>Correlation Spectroscopy</i> , Korrelationsspektroskopie
Cp	Cyclopentadienyl-Ligand
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand
CV	Cyclische Voltammetrie
Cy-PF- <i>t</i> Bu	(2 <i>S</i>)-1-[(1 <i>S</i>)-1-[Bis(1,1-dimethylethyl)phosphino]ethyl]-2-(dicyclohexylphosphino)ferrocen
d (NMR)	Duplett
dba	Dibenzylidenaceton
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
ddpd	<i>N,N''</i> -Dimethyl- <i>N,N''</i> -dipyridin-2-ylpyridin-2,6-diamin
ΔA	Änderung der Absorption
DIPEA	<i>N,N'</i> -Diisopropylethylamin, Hünig-Base
DMAE	<i>N,N'</i> -Dimethylaminoethanol
DMAP	4- <i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin
DME	Dimethylether
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNS	Desoxyribonukleinsäure
dpaTyr	Bis-2,6-(dipicolylaminomethyl)tyrosin-ethylester
DPPA	Diphenylphosphorazid
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan
ε	Extinktionskoeffizient
<i>E</i> _{1/2}	Halbstufenpotential
EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EI	<i>electron impact ionization</i> , Elektronenstoßionisierung

elemental anal.	<i>elemental analysis</i> , Elementaranalyse
E_{Ox}	Oxidationspotential
equiv.	<i>equivalent</i> , Äquivalent
E_{Red}	Reduktionspotential
ESI	Elektronenspray Ionisation
ESR	Elektronenspinresonanz-Spektroskopie
Fc	Ferrocen
GC	Gaschromatographie
HATU	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl- <i>O</i> -(7-azabenzotriazol-1-yl)uroniumhexafluorophosphat
H_{Cbz}	Wasserstoffatom der Benzylloxycarbonylgruppe
H_{Flu}	Wasserstoffatom der Fluorenylgruppe
H_{Tolyl}	Wasserstoffatom der Tolylylgruppe
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation Spectroscopy</i>
HMDS	Bis(trimethylsilyl)amin
HMQC	<i>Heteronuclear Multiple Quantum Correlation Spectroscopy</i>
HOAt	1-Hydroxy-7-azabenzotriazol
HOBt	Hydroxybenzotriazol
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i> , höchstes besetztes Molekülorbital
hPG	hyperverzweigtes Polyglycerin
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> , Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
J	Kopplungskonstante
IPr-NHC · HCl	1,3-Bis(2,6-Diisopropylphenyl)imidazoliumchlorid
IR	Infrarotspektroskopie
isc	<i>intersystem crossing</i> , Wechselwirkung zwischen zwei Zuständen
JohnPhos	(2-Biphenyl)di- <i>tert</i> -butylphosphin
Kat.	Katalysator
Da	Dalton
konz.	konzentriert
λ	Wellenlänge
LC	ligandenzentriert
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LED	lichtemittierende Diode
LiHMDS	Lithium-bis(trimethylsilyl)amid
LiTMP	Lithium-tetramethylpiperidyl
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i> , niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
m (NMR)	Multiplet
MC	metallzentriert
MesCl	Mesylchlorid
MLCT	<i>Metal-to-ligand charge transfer</i> , Metall zu Liganden Ladungstransfer
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
m.p.	<i>melting point</i> , Schmelzbereich
MS	Massenspektrometrie
MV^{2+}	Methylviologen, 1'-Methyl-4,4'-bipyridin-1,1'-dium
M_w	Massenmittel der Molmasse
MWCO	<i>Molecular Weight Cut Off</i> , Ausschlussmolekulargewicht
NADP ⁺	Nicotinsäureamid-Adenin-Dinukleotid-Phosphat, oxidierte Form
NADPH/H ⁺	Nicotinsäureamid-Adenin-Dinukleotid-Phosphat, reduzierte Form

<i>n</i> BuAd ₂ P	Butyldi-1-adamantylphosphin
NDI	Naphthalincarbodiimid
NH ₂ -bpy	4-Amino-2,2'-bipyridin
NHC	<i>N</i> -heterozyklisches Carben
NHE	Wasserstoffnormalelektrode
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy</i> , Kernmagnetresonanz-Spektroskopie
NuH	Nukleophil
OLED	organische lichtemittierende Diode
OTA	Oligotriarylamin
P/N-Ligand	2,8,9-Tri- <i>iso</i> -butyl-2,5,8,9-tetraaza-1-phosphabicyclo[3.3.3]-undecan
P ₁ - <i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butylamino-tris(dimethylamino)phosphazen
PDMS	Polydimethylsiloxan
PEG	Polyethylenglykol
ppm	<i>parts per million</i> , Anteil pro Millionen
PTSA	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure
PTZ	Phenothiazin
PyBOP	Benzotriazol-1-yl-oxytripyrrolidinophosphoniumhexafluorophosphat
q (NMR)	Quartett
quant.	<i>quantitative</i> , quantitativ
RP-C18	Umkehrphase mit C18-Funktionalisierung
RT, r.t.	RT, <i>room temperature</i>
s (NMR)	Singulett
SCE	Standardkalomelektrode
S _N 2	Nukleophile Substitution zweiter Ordnung
t (NMR)	Triplett
T3P	Propylphosphorsäureanhydrid
TaON	Tantaloxynitrid
TBAP	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumperchlorat
TBAPF ₆	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumhexafluorophosphat
<i>t</i> Bu ₂ -bpy	4,4'-Di- <i>tert</i> -butyl-2,2'-bipyridin
TBTA	Tris-(benzyltriazolylmethyl)amin
<i>t</i> Bu-XPhos	2-Di- <i>tert</i> -butylphosphino-2',4',6'-triisopropylbiphenyl
Temp.	Temperatur
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
TMS	Tetramethylsilan
TMSA	Tetramethylsilylazid
UV/Vis	Ultraviolett/Sichtbarer Bereich Spektroskopie
Xantphos	4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthen
XPhos	2-Dicyclohexylphosphino-2',4',6'-triisopropylbiphenyl
XtalFlour-E	<i>N,N</i> -Diethylamino- <i>S,S</i> -difluorosulfoniumtetrafluoroborat

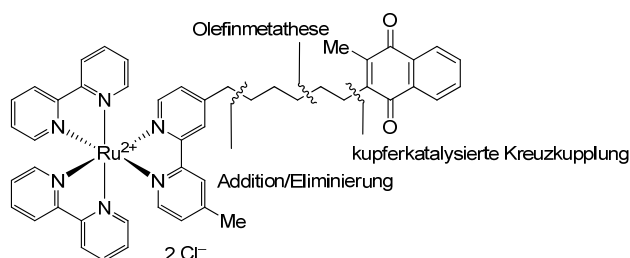
Kurzzusammenfassung

Für die Untersuchung des Elektronentransfers in Chromophor-Donor-Konjugaten wurden potentielle Elektronenüberträger, die in der C-9 Position eines Fluorengerüsts mit verschiedenen Methoxyarylgruppen oder Triarylaminen funktionalisiert waren, dargestellt und mittels Cyclovoltammetrie sowie UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Die triarylaminfunktionalisierten Elektronenüberträger wiesen als einzige der untersuchten Gruppen ein geeignetes Redoxpotential auf, woraufhin auf deren Basis drei Verbindungen mit unterschiedlichem Redoxpotential ausgewählt und mit je einer Amino- und Carboxylgruppe funktionalisiert wurden. Die Darstellung von unsymmetrischen Sandwichkomplexen mit Eisen oder Cobalt als Zentralatom, die einen funktionalisierten Fluorenylliganden tragen, konnte hingegen nicht realisiert werden. Als Chromophor wurden Ruthenium(II)-Komplexe mit substituierten Bipyridinen eingesetzt, die mittels palladiumkatalysierter, direkter C-H-Arylierung von Pyridin-*N*-oxiden und darauf folgender Reduktion synthetisiert und anschließend an einen Ruthenium(II)-Komplex koordiniert wurden. Cyclometallierte Ruthenium(II)-Komplexe mit 2,2'-Phenylpyridin als Liganden sowie Pyridyl-1,2,3-triazolyliidenruthenium(II)-Komplexe konnte dargestellt werden; jedoch eigneten sich diese nicht als Chromophor für die geplante Anwendung, da sie kein geeignetes Redoxpotential aufwiesen bzw. nicht ausreichend stabil waren. Die Elektronenüberträger wurden über die Aminofunktion als Amid an den Chromophor unter Bildung von Chromophor-Donor-Diaden gebunden. Für die Diade, bei der der Elektronenüberträger über die Carboxylatgruppe gebunden wurde, wurde der Elektronenüberträger zunächst über ein Säurechlorid mit den Bipyridinliganden umgesetzt und erst anschließend an das Metall koordiniert. Modellkomplexe mit Toly- oder Benzylgruppe anstelle des Elektronenüberträgers wurden ebenfalls dargestellt und als Vergleichssubstanzen bei den elektrochemischen und spektroskopischen Charakterisierungen herangezogen.



Die Diaden weisen ein reversibles Redoxpotential für das $\text{Ru}^{II}/\text{Ru}^{III}$ -Paar sowie bei kleinerem Potential eine weitere reversible Redoxwelle für die Triarylamineinheit auf. Die Verbindungen zeigen die charakteristischen MLCT-Absorptionsbanden des Bipyridylruthenium(II)-Komplexes, deren Lumineszenzintensität von Substitutionsmuster des Elektronenüberträgers abhängig ist. Ein sich nach Anregung mit einem Laserblitz bildendes Radikalkation des Elektronenüberträgers konnte mittels zeitaufgelöster UV/Vis-Spektroskopie jedoch nicht beobachtet werden, was darauf hinweist, dass bei den untersuchten Systemen kein Elektronentransfer stattfindet.

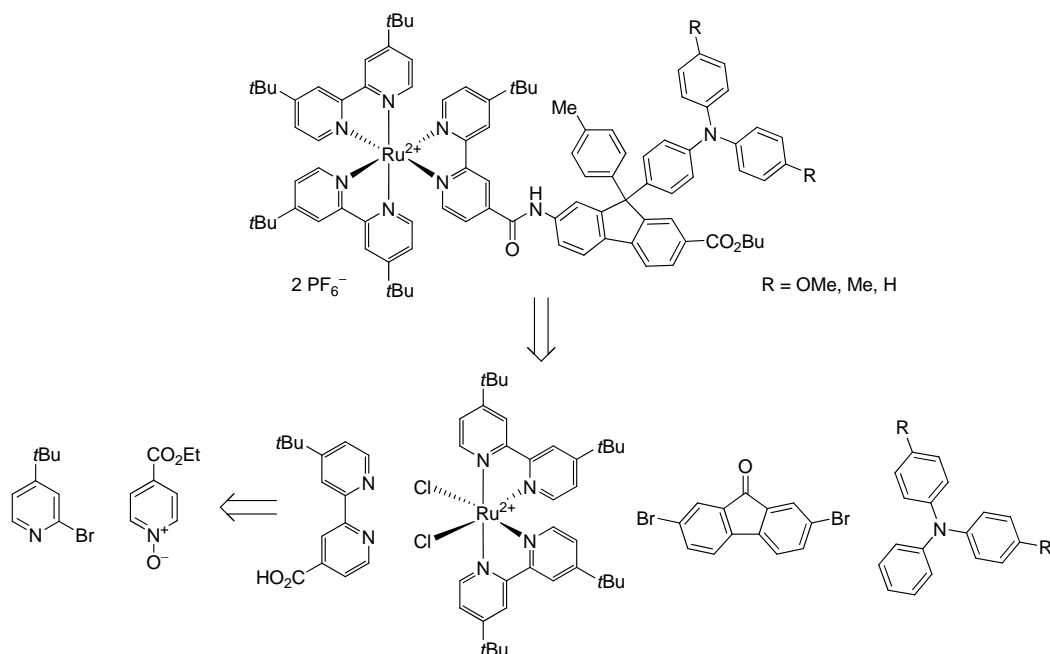
In einem weiteren Teil dieses Projektes wurde für Untersuchungen zum Mechanismus des Elektronentransfers von Ubichinol auf das Enzym Cytochrom-*bo*₃-Ubichinol-Oxidase und nachfolgend ablaufende Prozesse ein Ruthenium(II)-Naphthochinon-Konjugat über zwölf Reaktionsschritte dargestellt und mittels Cyclovoltammetrie sowie UV/Vis- und Lumineszenzspektroskopie charakterisiert. Bei den elektrochemischen Untersuchungen wurde neben den Redoxprozessen des Ruthenium(II)-Komplexes und des Naphthochinons eine Oxidation der Chloridgegenionen des Konjugats beobachtet.



In einem weiteren Projekt wurden supramolekulare Hydrogele mit bipyridinfunktionalisierten, hyperverzweigtem Polyglycerin (hPG) und linearem Polyethylenglykol (PEG) mit Eisen(II)-Ionen als Vernetzer dargestellt. Das modifizierte hPG bildete ein festes Hydrogel mit geringem Wasseranteil, wohingegen mit linearem PEG Hydrogele mit bis zu 96 Gew.-% Wasseranteil entstanden. Die PEG-basierten Hydrogele waren oberhalb einer Konzentration von 40 mg/mL Polymer im sauren sowie basischen Milieu, in gepufferter NaH_2PO_4 -Lösung, in Nährlösung und in wässrigem Medium mit einem Überschuss an Eisen(II)-Ionen stabil. In Gegenwart von Konkurrenzliganden sowie Oxidationsmitteln verlieren diese Hydrogele ihre Stabilität und konnten so reversibel wieder vollständig in Lösung gebracht werden. Mit einem tropfenbasierten Mikrofluidikverfahren wurden Mikrogelpartikel dargestellt und dieses Verfahren zur Verkapselung lebender Zellen in eine Gelmatrix angewendet. Die Elastizität der Mikrogelpartikel konnte durch Variation des Molekulargewichts des PEG-Vorläufers und/oder dessen Konzentration verändert werden, wobei trotz des Verkapselungsprozesses Zellüberlebensraten von über 90% erreicht wurden. Unter milden Bedingungen konnten die Mikrogelpartikel wieder aufgelöst werden, ohne die Zellüberlebensrate der verkapselten und freigesetzten Zellen zu beeinflussen.

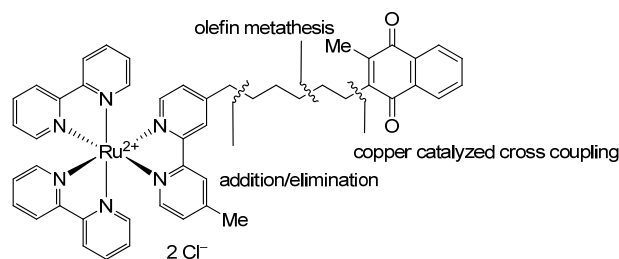
Abstract

For the investigation of an electron transfer in chromophore-donor conjugates electron shuttles were prepared on basis of a fluorene scaffold, which carried in C-9 position methoxyaryl groups or triaryl amines. The electron shuttles were characterized by cyclic voltammetry and UV/Vis spectroscopy. Only the triarylamine functionalized electron shuttles displayed suitable redox potentials and three compounds were selected for further functionalization with amino and carboxyl groups. The synthesis of asymmetrically structured sandwich complexes of iron or cobalt with a functionalized fluorene ligand however could not be achieved. As chromophore ruthenium(II) complexes with substituted bipyridines, which were prepared by palladium-catalyzed direct arylation of pyridine *N*-oxides and subsequent reduction. Cyclometalated ruthenium(II) complexes with 2,2'-phenylpyridine as ligand and pyridyl-1,2,3-triazolyliene ruthenium(II) complexes were successfully prepared, but these complexes were not suitable as chromophores for the application, because they possess no suitable redox potential or were not stable enough. The electron shuttles were coupled by an amide bond via the amino function to the chromophore. For the dyad, at which the electron shuttle was coupled via carboxylate, the electron shuttle was first converted into the acid chloride form and then coupled to the bipyridine followed by coordination to the metal. Model complexes with a tolyl or phenyl group instead of the electron shuttle were prepared as reference.



For the dyads a reversible redox potential for the $\text{Ru}^{+II}/\text{Ru}^{+III}$ couple and an additional reversible redox wave at lower potential for the triarylamine were observed. Additionally, the dyads showed a characteristic MLCT absorption band and the intensity of the luminescence was depending on the substitution pattern of the electron shuttles. In time-resolved UV/Vis experiments no absorption for radical cations of the electron shuttles were observed after laser-flash excitation of the chromophore, indicating that an electron transfer does not occur in these dyads.

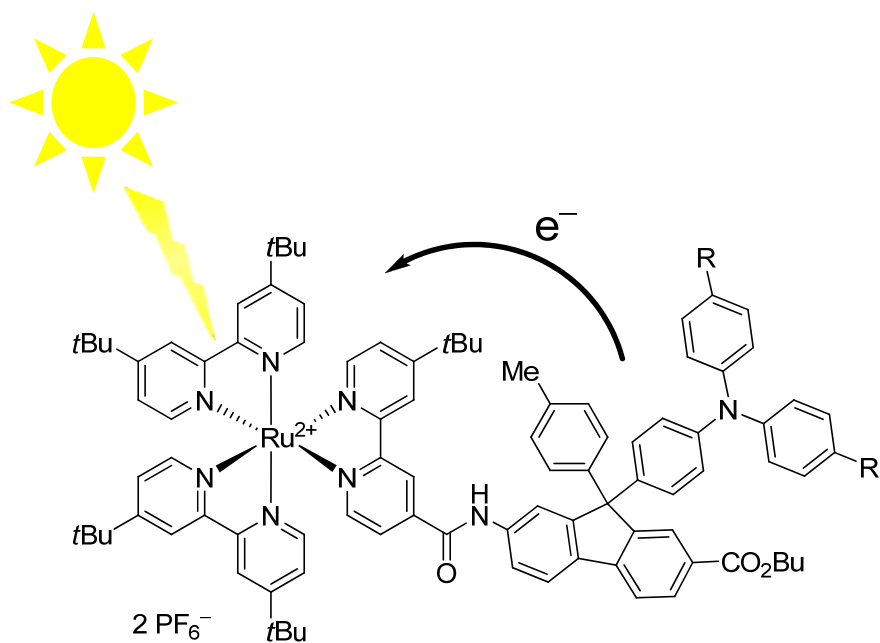
In a further part of this project for the investigation of the mechanism of the electron transfer from ubiquinol to the enzyme cytochrom-*bo*₃-oxidase and subsequent processes a ruthenium(II) naphthoquinone conjugate was prepared via a 12 step synthesis and characterized by cyclic voltammetry as well as UV/Vis and luminescence spectroscopy. The electrochemical investigations showed redox processes of the ruthenium(II) complex, the naphthoquinone and the oxidation of the chloride counter ion of the conjugate.



In an additional project supramolecular hydrogels with bipyridine functionalized hyperbranched polyglycerol (hPG) or linear polyethylene glycol (PEG) and iron(II) ions as cross linker were prepared. The modified hPG formed a solid hydrogel with low water content, whereas linear PEG led to hydrogels with 96 wt.% water content. PEG based hydrogels were stable above a concentration of 40 mg/mL polymer in acidic and basic environment, buffered aqueous NaH₂PO₄ solution, cell culture medium as well as in aqueous media with an excess of iron(II) ions. The hydrogels decompose in the presence of competitive ligands or oxidative reagents. By a droplet-based microfluidic approach microgel capsules were prepared and this technique was applied to encapsulate living mammalian cells in the hydrogels. The properties of the microgel capsules are controlled by the microgel elasticity and can be varied by using PEG precursors of different molecular weights at different concentrations. The influence of these parameters on the cell viabilities was studied. The cell viability exceeded 90% after optimization. Reversibility of the supramolecular polymer crosslinking allowed the degradation of the microcapsules at mild conditions with no effect on the viability of the encapsulated and released cells.

Teil I

Konjugate von Ruthenium(II)-Komplexen mit Elektronendonoren



1 Einleitung

Die Entwicklung künstlicher Photosysteme hat das Ziel, Licht in Analogie zur Natur als Energiequelle für chemische Reaktionen zu nutzen.^[1] Grundlage eines erfolgreichen Energietransfers sind Chromophore, die sichtbares Licht aufnehmen und auf chemische Verbindungen übertragen können. Die Natur verwendet hierfür bei der Photosynthese sehr komplexe Strukturen und eine Vielzahl von Reaktionsschritten. Wissenschaftler arbeiten seit Jahrzehnten daran, diese Komplexität in künstlichen Photosystemen auf ein Minimum zu reduzieren, um einerseits Verständnis für die Prozesse, die in der Natur ablaufen, zu erhalten, und andererseits die Kosten einer möglichen Anwendung zu reduzieren. Synthetische Porphyrine wurden bereits intensiv als Chromophore in künstlichen Photosystemen eingesetzt.^[2] Jedoch erwies sich deren Redoxstabilität als nicht hinreichend. Bei der Suche nach weiteren Elektronenüberträgern erwiesen sich Polypyridylruthenium(II)-Komplexe, insbesondere Trisbipyridylruthenium(II)-Komplexe, für die Anwendung in künstlichen Photosystemen als prinzipiell geeignete Alternativen, da diese temperatur- und luftstabil sind und einfach dargestellt werden können. Untersuchungen zum Elektronentransfer in Donor-Chromophor-Akzeptor-Systemen führten zu einem grundlegenden Verständnis der Prozesse, wie die Natur Sonnenenergie nutzt, um diese in energiereicheren Stoffen zu speichern.^[3] Rutheniumkomplexe finden nicht nur in der Photokatalyse^[4], sondern auch als molekulare Schalter bzw. Maschinen^[5], als Energiespeicher^[6], als Triplettemitter in organischen lichtemittierenden Dioden (OLED's)^[7], in der Photovoltaik für Farbstoffsolarzellen^[8], als chemische Sensoren^[9] oder im medizinischen Bereich zur Krebstherapie^[10] Anwendung.

1.1 Die Natur als Vorbild für den grundlegenden Aufbau von Photosystemen

Die Photosynthese ist ein komplexer Prozess, bei dem das Sonnenlicht zur Elektronenübertragung in zwei getrennten Proteinkomplexen, dem Photosystem I und dem Photosystem II, genutzt wird. Durch diese Elektronenübertragung wird einerseits die Photolyse von Wasser, und andererseits die Bildung von NADPH/H⁺ katalysiert (Abbildung 1.1).^[11] NADPH/H⁺ wirkt in nachgeschalteten Prozessen als Reduktionsmittel bei der Synthese von Adenosintriphosphat (ATP).

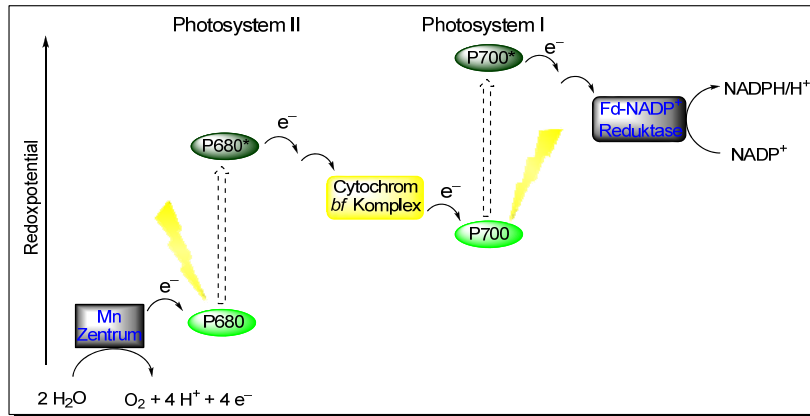


Abbildung 1.1: Allgemeine Darstellung des Z-Schemas der Lichtreaktionen I und II bei der Photosynthese.^[11]

Das Sonnenlicht wird bei der natürlichen Photosynthese von einem Chromophor, dem Blattfarbstoff Chlorophyll, aufgenommen. Im Photosystem II (Photolyse von Wasser) wird mit Hilfe von Sonnenlicht ($\lambda > 680 \text{ nm}$) das Chlorophyll angeregt und ein Elektron auf einen Elektronenakzeptor übertragen, wobei es zu einer Ladungstrennung kommt. Das Elektron wird über eine Elektronentransportkette zum Photosystem I (P700) weitergeleitet und nicht direkt auf ein NADP^+ übertragen, da das Redoxpotential des Elektrons noch nicht ausreicht, um NADP^+ zu reduzieren. Im Photosystem I kommt es durch photochemische Anregung ($\lambda > 700 \text{ nm}$) eines weiteren Chlorophylls zur erneuten Ladungstrennung, indem ein Elektron auf einen Elektronenakzeptor übertragen wird. Über eine weitere Elektronentransportkette gelangt das Elektron zum NADP^+ , wo es über ein Enzym die Bildung von NADPH/H^+ auslöst. Das Photosystem II wird durch die Oxidation von Wasser an einem Tetramangan-Cluster wieder reduziert. Die Protonen, die bei der Oxidation von Wasser gebildet werden, bilden einen Protonengradienten, der zur ATP-Synthese dient. Die reaktiven Zentren sind durch Membranen voneinander getrennt, um die energetisch günstigeren Rückreaktionen zu unterbinden. Die Natur ist so in der Lage, endotherme Redoxprozesse unter milden Bedingungen ablaufen zu lassen.

In Anlehnung an die natürliche Photosynthese sollte daher ein photoaktives, künstliches Photosystem aus einem Chromophor, einem Elektronenakzeptor, einem Elektronendonator und entsprechenden oxidierend bzw. reduzierend wirkenden Katalysatoren aufgebaut sein (Abbildung 1.2). Unter Verwendung von Ruthenium(II)-Komplexen als Chromophor wird der Chromophor bei Bestrahlung mit Licht in einen Triplettzustand überführt. Dieser Prozess wird als Metall zu Liganden Ladungstransfer (MLCT, *metal-to-ligand charge transfer*) bezeichnet, weil dabei ein Elektron des Metalls in ein π^* -Orbital eines Liganden übertragen wird. Trägt der Chromophor einen Elektronenakzeptor, so kann das Elektron aus dem angeregten Zustand bevorzugt auf diesen Elektronenakzeptor übertragen werden. Die am Chromophor gebildete Elektronenlücke kann wiederum durch einen Elektronentransfer von einem Elektronendonator zum Chromophor ausgeglichen werden. Der Elektronendonator hat nun eine positive und der Elektronenakzeptor eine negative Ladung, die für Reaktionen genutzt werden können.

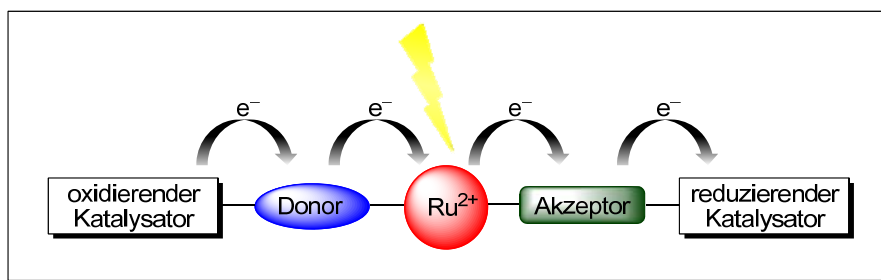


Abbildung 1.2: Modularer Aufbau des künstlichen Photosystems.

Um eine katalytische Reaktion mit einem künstlichen Photosystem durchführen zu können, muss die Reaktionsgeschwindigkeit der aus dem angeregten Zustand folgenden katalytischen Reaktion schneller als die Geschwindigkeit der Rekombination der Redoxäquivalente (Rückreaktion der Ladungstrennung) sein. Um einen derartigen Ablauf zu gewährleisten, muss ein künstliches System Voraussetzungen, wie die Möglichkeit eines gerichteten Ladungstransfers, aufeinander abgestimmte Redoxpotentiale zwischen Elektronendonator und -akzeptor und einen möglichst langlebigen, ladungstrennten Zustand erfüllen. Eine Ladungsrekombination führt dazu, dass die gebildeten Redoxäquivalente nicht mehr für die gewünschte Reaktion zur Verfügung stehen, wobei ein größtmöglicher Abstand zwischen Elektronendonator und -akzeptor diese Rekombination minimiert. Es ist unter Verwendung von Porphyrinen sehr gut dokumentiert, dass eine lineare Anordnung der einzelnen Module den Ladungstransfer vorteilhaft unterstützt.^[12] Durch die Modifizierung der Liganden von Metallkomplexen ist es möglich, die Lage des niedrigsten, unbesetzten Molekülorbitals (LUMO, *lowest unoccupied molecular orbital*) und des höchsten, besetzten Molekülorbitals (HOMO, *highest occupied molecular orbital*) zu beeinflussen. Um einen möglichst schnellen Ladungstransfer vom angeregten Metallkomplex auf den Elektronenakzeptor zu gewährleisten, sollte das LUMO des Metallkomplexes ein möglichst hohes Energieniveau aufweisen. Dies erfordert eine hohe Energie für die Anregung der MLCT Bande. Je größer die Energiedifferenz zwischen dem LUMO des Chromophors und dem LUMO des Elektronenakzeptors ist, desto schneller erfolgt der Ladungstransfer auf den Elektronenakzeptor. Jedoch darf das LUMO des Elektronenakzeptors energetisch nicht zu tief liegen, damit der Elektronentransfer zum Redoxkatalysator noch stattfinden kann. Es müssen daher alle Redoxpotentiale aufeinander abgestimmt sein, damit eine Elektronentransferkette vom angeregten Zustand des Metallkomplexes bis zum Redoxkatalysator aufgebaut werden kann. Die energetische Lage vom HOMO des Elektronendonors, der die Elektronenlücke am Metallzentrum auffüllen soll, muss ebenfalls an die energetische Lage des HOMO des Metallkomplexes angepasst sein. Dabei ist auch hier ein möglichst hohes Energieniveau von Vorteil. Jedoch muss beachtet werden, dass der Elektronendonator nach der Elektronenübertragung von einem Redoxkatalysator wieder reduziert werden muss. Folglich darf das HOMO des Elektronendonors energetisch nicht höher als das HOMO des Redoxkatalysator liegen. Marcus und Mitarbeiter entwickelten 1956 eine Theorie, die die Grundlagen für die Übertragung von Elektronen in Lösung beschreibt.^[13] Mit Hilfe der Marcus-Theorie ist es möglich, die Geschwindigkeit der Elektronenübertragung anhand der Änderung der freien Standardenthalpie abzuschätzen ($k \propto \Delta\Delta G$). Somit sollte es möglich sein, verschiedene Photosysteme bezüglich kinetischer und thermodynamischer Größen zu bewerten und miteinander zu vergleichen.^[1a, 3m]

1.2 Physikalische und photochemische Eigenschaften von Tris-bipyridyl-ruthenium(II)-Komplexen

Ausgehend von Ruthenium(III)-chlorid sind homoleptische Tris-bipyridylruthenium(II)-Komplexe, die luft- und temperaturstabil sind, einfach zu synthetisieren.^[14] Die Synthese von heteroleptischen Tris-bipyridylruthenium(II)-Komplexen kann über unterschiedliche Synthesestrategien durchgeführt werden, wobei das Auftreten von Stereoisomeren häufig zu Produktgemischen führt.^[15] Es entstehen *cis-/trans*-Isomere, die zusätzlich helikale Chiralitäten besitzen können.

Erstmals wurde $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 1972 als lichtinduziertes Reduktionsmittel von Adamson und Mitarbeiter beschrieben.^[16] Sie untersuchten den Elektronentransfer von $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ zu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{NO}_3)_2$. Bei diesem Prozess wird die MLCT-Absorptionsbande von Ru(II) durch Licht der Wellenlänge $\lambda = 410 \text{ nm}$ zu $[\text{Ru}^{2+}]^*$ angeregt, das dann ein Elektron auf Co(III) überträgt. Der dabei entstandene Ru(III)-Komplex oxidiert das Lösungsmittel und wird durch diese Reaktion wieder zu Ru(II) reduziert, was den Kreis schließt.

Das Absorptionsspektrum von $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ weist eine charakteristische MLCT-Absorptionsbande im sichtbaren Bereich (452 nm, $d \rightarrow \pi^*$) sowie weitere Banden für einen metallzentrierten Übergang (MC, 323 nm, 347 nm, $d \rightarrow d^*$), einen ligandenzentrierten Übergang (LC, 285 nm, $\pi \rightarrow \pi^*$) sowie einen energetisch höherliegenden, zweiten MLCT-Übergang (244 nm, $d \rightarrow \pi^*$) auf (Abbildung 1.3).^[17] Die Emission erfolgt mit einer Quantenausbeute von 4.2% bei 609 nm (bei 25 °C in H_2O).^[18]

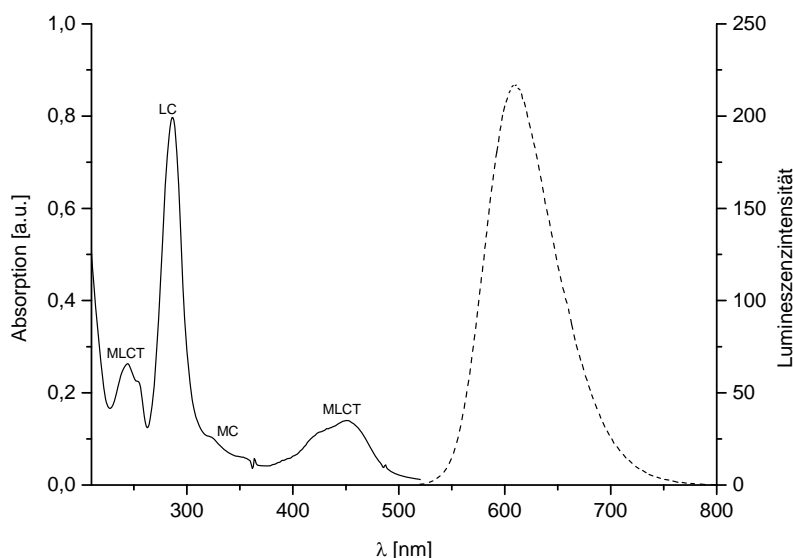


Abbildung 1.3: UV/Vis- (volle Linie) und Lumineszenzspektrum (gestrichelte Linie) von $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$.

Bei Anregung der MLCT-Absorptionsbande wird ein Elektron des Grundzustandes durch die eingestrahelte Energie des Lichtes in einen angeregten Singulettzustand überführt, wonach es aufgrund von Spin-Orbital-Wechselwirkungen (isc, *intersystem crossing*) über einen „spinverbotenen“

Übergang mit einer Quantenausbeute von bis zu eins (bei $T = 77\text{ K}$) direkt in den energetisch tieferliegenden Triplettzustand übergeht (Abbildung 1.4), da dieser aufgrund des „Schweratom-Effekts“ für Übergangsmetallkomplexe möglich und schneller als eine konkurrierende Fluoreszenz ist.^[19] Die Lebensdauer des Triplettzustands ist stark temperaturabhängig und beträgt bei Raumtemperatur (RT) bis zu 850 ns, wobei diese bei tiefen Temperaturen ($T = 77\text{ K}$) auf bis zu 5 μs ansteigen kann.^[17, 20] Das Elektron wird aus dem MLCT-Triplettzustand durch Phosphoreszenzprozesse oder über einen strahlungslosen Abbau zurück in den Grundzustand überführt. In einem dritten Abbauprozess wird das Elektron über Wechselwirkung mit einem metallzentrierten Orbital (MC) strahlungslos in den Grundzustand überführt (Abbildung 1.4).^[3a, 17]

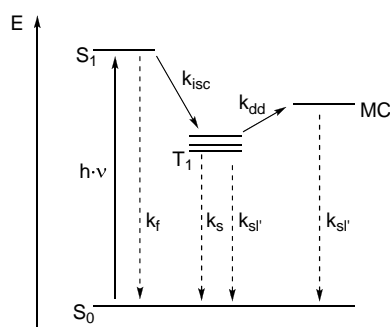
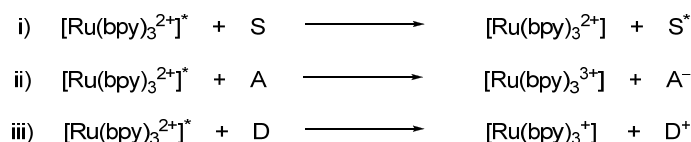


Abbildung 1.4: Jablonski Termschema von $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ für die unterschiedlichen Übergänge nach photochemischer Anregung. Nach photochemischer Anregung wird ein Elektron vom Grundzustand (S_0) in den angeregten Singulettzustand (S_1) überführt. Durch *intersystem crossing* (k_{isc}) gelangt das Elektron in den energetisch tieferliegenden Triplettzustand (T_1); dieser Prozess verläuft schneller als der direkte Fluoreszenzprozesse zurück in den Grundzustand. Über Phosphoreszenzprozesse (k_s), strahlungslos (k_{sl}') oder über Wechselwirkungen (k_{dd}) mit einem metallzentrierten Orbital (MC) gelangt der Komplex aus dem Triplettzustand zurück in den Grundzustand.

Nach photochemischer Anregung des Ruthenium(II)-Komplexes stellt der Komplex einerseits ein gutes Oxidationsmittel, und andererseits ein gutes Reduktionsmittel dar. Der angeregte Ruthenium(II)-Komplex kann durch einen Energietransfer auf ein Substrat bzw. durch einen oxidativen oder reduktiven Prozess abgebaut werden (Schema 1.1).^[17] Der oxidative bzw. reduktive Elektronentransfer ist von den Redoxeigenschaften des Elektronenakzeptors bzw. -donors abhängig.



Schema 1.1 Abbau des angeregten Ruthenium(II)-Komplex durch: i) Energietransfer auf ein Substrat, ii) oxidativer Abbau durch ein Elektronenakzeptor, iii) reduktiver Abbau durch ein Elektronendonator.

Das reversible Redoxpotential für das $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ -Paar beträgt in Acetonitril 1.29 V (gemessen gegen Standardkalomelektrode, SCE) und variiert mit der Polarität des Lösungsmittels, da durch die Art des Lösungsmittels der Komplex unterschiedlich solvatisiert wird. Des Weiteren kann der Komplex eine Redoxwelle bei -1.33 V (gegen SCE) für das $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{I}}$ -Paar sowie eine Welle für die Reduktion der Bipyridinliganden bei -1.76 V (gegen SCE) aufweisen.^[21]

1.3 Ligandendesign für Ruthenium(II)-Komplexe in Donor-Chromophor Diaden und Donor-Chromophor-Akzeptor Triaden

Ruthenium(II)-Komplexe mit Bipyridinliganden

Für den gerichteten Elektronentransport ist eine lineare Anordnung der Elektronendonoren bzw. -akzeptoren vorteilhaft, da dadurch die gebildeten Ladungen den größtmöglichen Abstand zueinander haben. Jedoch können bei tris-heteroleptischen Ruthenium(II)-Komplexen häufig Regioisomere auftreten, deren Bildung nur schwer kontrolliert werden kann (Abbildung 1.5, **1–3**), so dass Aussagen zu deren Elektronentransfereigenschaften sich oft auf Mischungen aus verschiedenen Isomeren beziehen, bei denen der Donor-Akzeptorabstand variiert.^[3g, 22] Damit dieses Problem umgangen werden kann, können Elektronendonator und -akzeptor in der C-5 und C-5' Position eines Liganden gebunden werden, um einen möglichst großen Abstand zu gewährleisten (Abbildung 1.5, **4**).^[23]

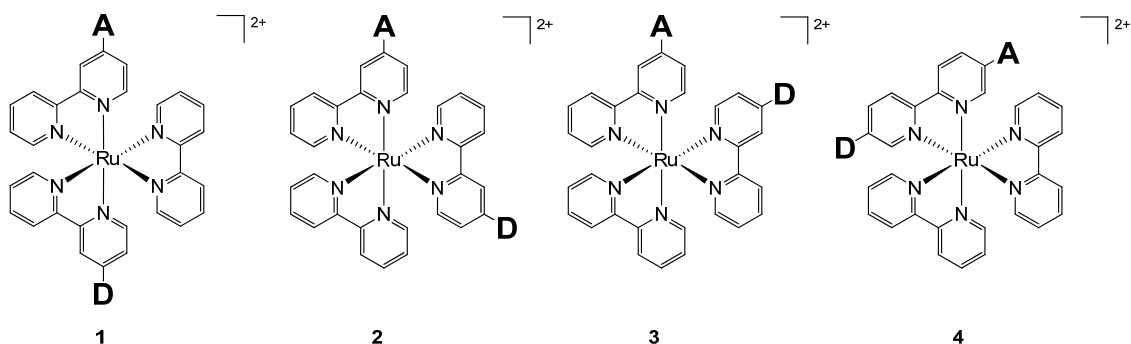


Abbildung 1.5: Struktur von Ruthenium(II)-Komplexen mit Bipyridinliganden und Elektronendonor/-akzeptor.

Meyer und Mitarbeiter berichteten über einen tris-heteroleptischen Ruthenium(II)-Komplex mit Elektronendonator und -akzeptor (Abbildung 1.6, **5**), der aus zwei unterschiedlichen Bipyridinliganden mit einem Elektronendonator (Phenothiazin, PTZ), einem Elektronenakzeptor (1'-Methyl-4,4'-bipyridin-1,1'-diium, MV²⁺) und einem 4,4'-Dimethylbipyridin besteht.^[24] An diesem System wies die Gruppe um Meyer mittels Laser-Blitz-Photolyse ($\lambda = 460 \text{ nm}$ oder 532 nm) einen intramolekularen Elektronentransfer nach Anregung der MLCT-Absorptionsbande nach. Der Elektronentransfer vom PTZ-Donor zum angeregten Ruthenium(II)-Komplex ist thermodynamisch nicht begünstigt (Energiedifferenz ist 0.1 eV größer als für die Oxidation durch den Elektronenakzeptor) und ist somit langsamer als der Elektronentransfer des Elektrons zum Elektronenakzeptor. Der Zustand der Ladungstrennung variiert, je nach Isomer, mit $\tau = 115\text{--}220 \text{ ns}$ ($\Phi \approx 0.25$, bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ in Acetonitril). Bemerkenswert ist, dass die in Abbildung 1.6 gezeigten *cis*-Isomere die längste Ladungstrennungsdauer aufweisen.

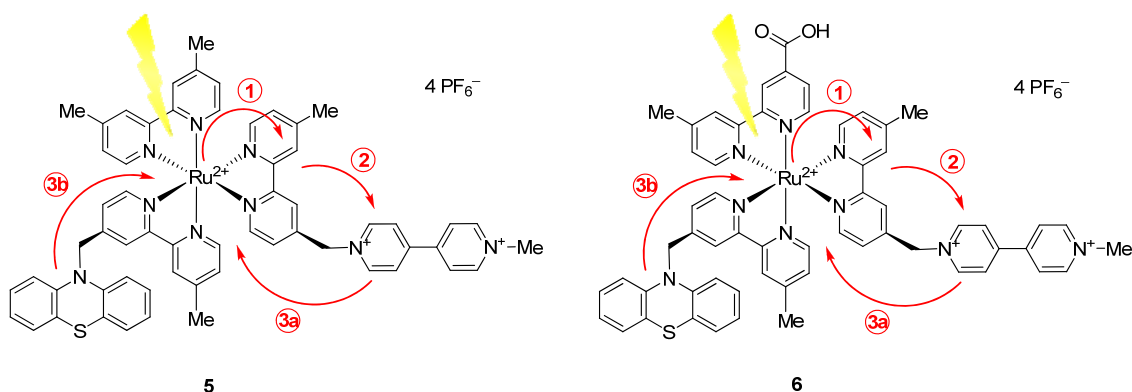


Abbildung 1.6: Ruthenium(II)-Komplexe **5** und **6** von Meyer und Mitarbeiter zur Darstellung eines Donor-Chromophor-Akzeptor-Systems.^[3g, 24] 1: MLCT-Anregung, 2: Elektronentransfer auf den Elektronenakzeptor, 3a: Rückreaktion von 2, 3b: Elektronentransfer vom Elektronendonator auf den Chromophor, wodurch ein ladungstrennter Zustand gebildet wird.

An einem ähnlich strukturierten Komplex **6** mit Carboxylfunktionalität, die zur Anbindung an eine Oberfläche verwendet werden kann, wurden ebenfalls die Elektronentransfereigenschaften untersucht (Abbildung 1.6, **6**).^[3g] Mittels Laser-Blitz-Photolyse ($\lambda = 464 \text{ nm}$) wurde auch an diesem System eine MLCT-Anregung ($\tau = 200 \text{ ps}$) mit anschließendem intramolekularem Elektronentransfer mit einer Lebensdauer der Ladungstrennung von $\tau = 160 \text{ ns}$ ($\Phi \approx 0.35 \pm 0.05$, bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ in Acetonitril) beobachtet. Dieses Ergebnis ist der Durchschnittwert der möglichen acht Stereoisomere. Beide Komplexe weisen charakteristische Absorptionsbanden für das reduzierte MV^{2+} auf, was einen Elektronentransfer belegt. Dieser Schritt ist schnell und mit -0.60 eV für Komplex **5** und -0.34 eV für Komplex **6** thermodynamisch begünstigt. Der anschließende Elektronentransfer von PTZ zu Ru(III) ist in beiden Fällen ebenfalls exergon (-0.4 eV für **5** bzw. -0.5 eV für **6**); jedoch steht die Rückübertragung des Elektrons vom reduzierten Viologen hierzu in starker Konkurrenz (-1.54 eV für **5** bzw. -1.65 eV für **6**).

Ruthenium(II)-Komplexe mit Terpyridin- und N,N' -Dimethyl- N,N' -dipyridin-2-ylpyridin-2,6-diaminliganden

Bis-terpyridylruthenium(II)-Komplexe sind achiral und können ohne das Auftreten von Regioisomeren dargestellt werden (Abbildung 1.7, **7**). Die Lebensdauer des angeregten Zustands ($\tau = 250 \text{ ps}$, bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ in alkoholischer Lösung) ist jedoch sehr kurz.^[25] Folglich sind diese Liganden in künstlichen Photosystemen, wo eine lange Ladungstrennung gewünscht wird, in dieser Form nicht optimal. Die Quantenausbeute liegt aufgrund einer strahlungslosen Deaktivierung über einen metallzentrierten Triplettzustands lediglich bei $\Phi \leq 5 \cdot 10^{-4}\%$ (bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ in Acetonitril).^[26] Trotzdem wurden Terpyridinliganden zur Aufklärung von photoinduzierten Prozessen in Diaden und Triaden verwendet, da eine starre und insbesondere lineare Anordnung von Elektronenakzeptor und Elektronendonator einfach synthetisch zugänglich ist.^[27] Die Gruppe um Berlinguette entwickelte eine Reihe von asymmetrisch cyclometallierten Terpyridylruthenium(II)-Komplexen mit unterschiedlich funktionalisierten Triarylaminen, die auf Titandioxidoberflächen adsorbiert wurden, um diese in Farbstoffsolarzellen einzubinden.^[28] Farbstoffsolarzellen mit cyclometallierten Terpyridinliganden zeigten

einen guten Wirkungsgrad mit $\eta \sim 10\%$.^[29] Die Triarylamine fungieren als Elektronendonoren, die, bedingt durch einen Elektronentransfer auf den Chromophor, eine mögliche Rekombination zwischen Halbleiter und oxidiertem Chromophor verringern. Die Effizienz des Elektronentransfers ist hier vom Redoxpotential des Elektronendonors abhängig. Berlinguette und Mitarbeiter erreichten für die von ihnen untersuchten Systeme Wirkungsgrade von $\eta > 8\%$.

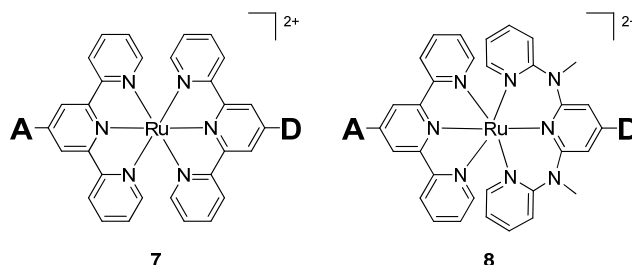


Abbildung 1.7: Struktur von Ruthenium(II)-Komplexen mit Terpyridinliganden **7** sowie mit Dimethyldipyridinylpyridindiaminligand **8** und Elektronendonor/-akzeptor.

Die Lebensdauer des angeregten Zustands sowie die Quantenausbeute kann durch die Veränderung der Lage von HOMO und LUMO oder die Vergrößerung des Bisswinkels der Liganden verbessert werden, wodurch die Orbitale stärker aufgespalten werden, da die d-Orbitale des Rutheniums besser mit den Elektronenpaaren des Stickstoffs überlappen können. Der Dimethyldipyridinylpyridindiaminligand wurde von der Arbeitsgruppe um Heinze entwickelt und weist eine solche Weitung des Bisswinkels auf (Abbildung 1.7, **8**), wodurch eine höhere Lebensdauer des angeregten Zustands $\tau = 841$ ns (bei 22 °C in Propionitril) und eine höhere Quantenausbeute von 1.1% erreicht werden konnte. Damit könnte es zukünftig möglich sein, einen effizienten Elektronentransfer zu erreichen, die Elektronendonoren/-akzeptoren linear anzuordnen und das Auftreten von Regioisomere zu vermeiden.^[30]

Ruthenium(II)-Komplexe mit Diquinolinpyridinliganden

Ruthenium(II)-Komplexe mit Diquinolinpyridinliganden (Abbildung 1.8, **9**) sind ebenfalls achirale, fast perfekt oktaedrische Komplexe und ermöglichen eine lineare Anordnung von Elektronendonoren und -akzeptoren.^[31] Die Lebensdauer des angeregten Zustands ist mit $\tau = 3 \mu\text{s}$ (bei 25 °C in Ethanol/Methanol) bei einer Quantenausbeute von 2% für tridentate Liganden exzellent. Der Komplex mit dem 4'-Ethylester-diquinolinpyridinliganden weist sogar eine Lebensdauer mit $\tau = 5.5 \mu\text{s}$ ($\Phi = 7\%$, bei 25 °C in Ethanol/Methanol) auf.^[32]

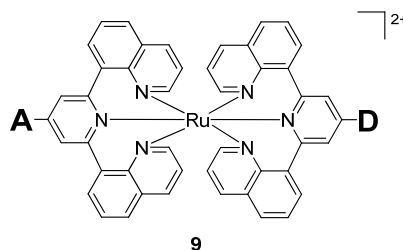


Abbildung 1.8: Struktur von Ruthenium(II)-Komplex mit Diquinolinpyridinliganden **9** und Elektronendonoren/-akzeptoren.

Hammarström und Mitarbeiter berichteten erstmals über die Donor-Chromophor-Akzeptor Triaden **10b** und **11b**, die auf bis-tridentaten Ruthenium(II)-Komplexen mit Phenothiazin (PTZ) als Elektronendonator und Benzochinon (BQ) als Elektronenakzeptor basieren (Abbildung 1.9).^[33] Die entsprechenden Diaden **10a** und **11a** wurden ebenfalls in die Untersuchungen einbezogen (Abbildung 1.9), um die beim Elektronentransfer ablaufenden Einzelprozesse besser verstehen zu können. Alle Komplexe wurden nach einer konvergenten Synthesestrategie dargestellt.

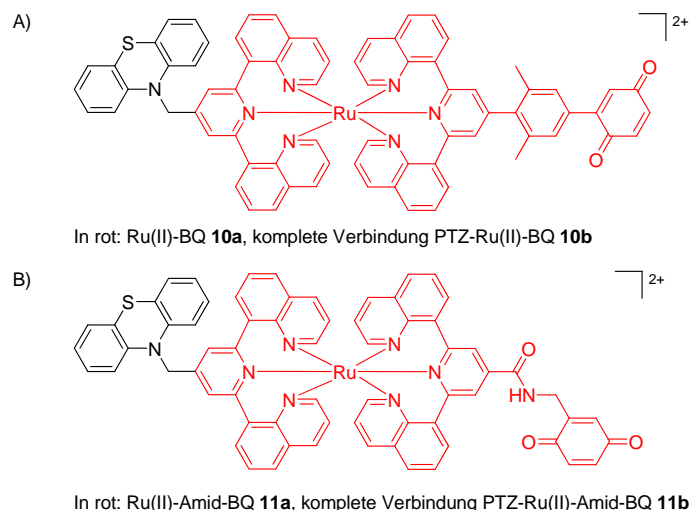


Abbildung 1.9: Struktur von Donor-Chromophor-Akzeptor Triaden auf Basis eines Ruthenium(II)-Komplex mit Diquinolinpyridinliganden.^[33]

Die vier untersuchten Komplexe **10a, b** und **11a, b** besitzen eine vergleichsweise lange MLCT-Lebensdauer von 2.7 μ s bis 3.5 μ s (in der Methoxyhydrochinonform, bei 25 °C in Acetonitril). Mit dem Benzochinon als Elektronenakzeptor beobachtet man bei allen vier Komplexen eine lange Lebensdauer des ladungstrennten Zustands mit bis zu 140 ns für die Diaden bzw. 300 ns für die Triaden. Mittels zeitaufgelöster UV/Vis-Spektroskopie konnte das Auftreten von Benzochinon- und Phenothiazin-Radikalen nachgewiesen werden, was als Beweis für eine Ladungstrennung angesehen werden kann. Die Quantenausbeute in bis-tridentaten Systemen, wie $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$, sind allerdings sehr gering, da die Lebensdauer des angeregten Chromophor bei RT nur sehr kurz ist. Im Fall des Photosystems **10b** wurde hingegen eine Quantenausbeute der Ladungstrennung von 50% erhalten. Für das Photosystem **11b** wurde sogar eine Quantenausbeute der Ladungstrennung von 95% beobachtet. Dies ist auf die lange Aufrechterhaltung des angeregten MLCT-Zustand des $[\text{Ru}(\text{dqp})_2]^{2+}$ zurückzuführen. Somit sind diese Komplexe für weitere Untersuchungen aussichtsreich, da auch hier das Problem des Entstehens von Regioisomere nicht auftritt.

Ruthenium(II)-Komplexe mit Pyridyltriazolyliidenliganden

1,2,3-Triazolylidene sind ein häufig verwendetes Motiv in der Komplexsynthese, da sie über kupferkatalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition leicht zugänglich sind.^[34] Albrecht und Mitarbeiter zeigten erstmals die Verwendung von 1,2,3-Triazolyliidenen als vielversprechende Liganden für späte Übergangsmetalle (Abbildung 1.10, **12**).^[35]

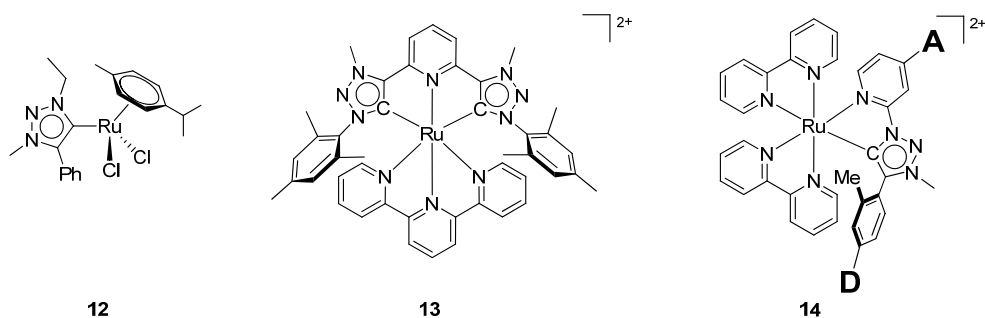


Abbildung 1.10: Schematische Darstellung von Ruthenium(II)-Komplexen mit 1,2,3-Triazolylidenliganden. Ruthenium(II)-Komplex **12** von Albrecht und Mitarbeiter^[35], Ruthenium(II)-Komplex **13** von Berlinguette und Mitarbeiter^[36] sowie Ruthenium(II)-Komplex mit 1,2,3-Triazolylidenliganden **14** und Elektronendonoren/-akzeptoren.

Berlinguette und Mitarbeiter beschrieben die Verwendung von 1,2,3-Triazolylidenliganden für Photosysteme, die in verschiedene Terpyridylruthenium(II)-Komplexe eingebunden wurden (Abbildung 1.10, **13**).^[36] Die Komplexe wiesen eine hervorragende Redoxstabilität sowie unter Photoabsorption im Vergleich zu Bis-terpyridylruthenium(II)-Komplexen eine verlängerte Lebensdauer des angeregten Zustandes ($\tau = 7.90 \mu\text{s}$, bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ in Ethanol/Methanol, 80:20 v/v) auf. Mit Phosphonatfunktionalisierung war es zudem möglich, diese Ruthenium(II)-Komplexe auf TiO_2 -Oberflächen für die Anwendung in Farbstoffsolarzellen zu immobilisieren.^[37] Für cyclometallierte Ruthenium(II)-Komplexe mit 1,2,3-Triazolylidenliganden wurde ebenfalls sehr vielversprechende spektroskopische sowie Redox Eigenschaften beschrieben.^[38] Mit Hilfe dieser Liganden sollte es möglich sein, Elektronenakzeptoren und -donoren in einer nahezu linearen Anordnung am Chromophor zu positionieren (Abbildung 1.10, **14**).

Durch gezieltes Ligandendesign ist es möglich, die Lebensdauer des Chromophors im angeregten Zustand zu verlängern, wobei in den dargestellten Beispielen auch Alternativen zu Bipyridinliganden aufgezeigt wurden, mit denen Photosysteme mit linear angeordneten Elektronenüberträger aufgebaut werden können. Dabei ist es von Vorteil, wenn die Diaden/Triaden über divergente Synthesestrategien aufgebaut werden können.

1.4 Künstliche Photosysteme aus Diaden und Triaden

Wenger und Mitarbeiter untersuchten Elektronentransferprozesse unter anderem an Trisbipyridylruthenium(II)-Komplexen.^[39] Hierbei sind Elektronendonoren und -akzeptoren am selben Bipyridinliganden über die C-5 und C-5' Position gebunden und die Synthese erfolgte über konvergente Strategien. In Fortsetzung hat die Gruppe um Wenger eine Reihe von Diaden und Triaden auf ihre Eignung für Elektronentransferprozesse untersucht. Für die Triade Triarylamin-Ru(bpy)₃²⁺-Antrachinon beschrieben sie eine Aufrechterhaltung der Ladungstrennung von über 1.3 μs (Abbildung 1.11).^[23]

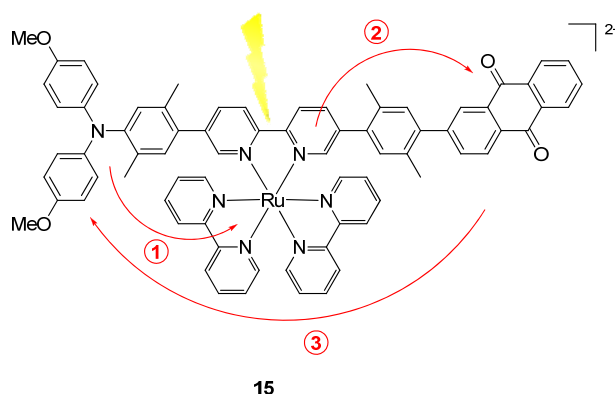
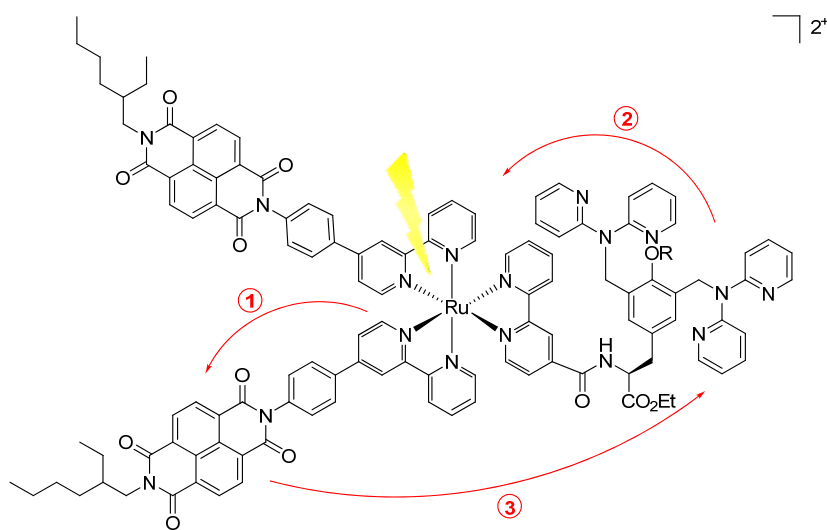


Abbildung 1.11: Lineare Triarylamin-Ru(bpy)₃²⁺-Antrachinon Triade **15**.^[23] 1: Elektronentransfer vom Elektronendonator auf den angeregten Chromophor, 2: Elektronentransfer auf den Elektronenakzeptor, wobei ein ladungstrennter Zustand gebildet wird, 3: Ladungsrekombination.

Nach Anregung des Chromophors mit Licht beobachteten sie im zeitaufgelösten Absorptionsexperiment drei unterschiedliche Absorptionsbanden, die sowohl dem Radikalkation des Triarylamins (770 nm) als auch dem Radikalanion des Antrachinon (565 nm, 378 nm) zugeordnet werden konnten. Der Elektronentransfer vom Elektronendonator zum Chromophor ist exergon, bei dem zunächst der Chromophor durch einen sehr schnellen Prozess (9 ps) reduziert wird. Der vollständig ladungstrennte Zustand wird durch einen anschließenden Elektronentransfer zum Elektronenakzeptor erhalten, der aufgrund der starren Verknüpfung von Elektronendonator und -akzeptor eine Lebensdauer von 1.3 μs aufwies (bei 25 °C in Acetonitril).

Bei Untersuchungen einer Tyrosin-oligoarylamminruthenium(II)-bisanthralindiimid Triade **16** beobachteten Hammarström und Mitarbeiter eine lang anhaltende Ladungstrennung im ns bis μs Bereich (Abbildung 1.12).^[40] Im Photosystem mit dpaTyr(H)-Donor (dpaTyr = Bis-2,6-(dipicolylamino-methyl)tyrosinethylester) wird die Emission durch einen Elektronentransfer zu den Naphthalin-carbodiimid-Akzeptoren (NDI) mit $\tau = 27$ ns (75%) und 7 ns (25%) biexponentiell ausgelöscht (bei 25 °C in Acetonitril). Im Photosystem mit dpaTyr(H)-Donor werden nach einem Elektronentransfer vom angeregten Ruthenium(II)-Komplex zum Elektronenakzeptor jedoch 90% des Ru(III) durch Rekombination von NDI⁻ und lediglich 10% durch einen Elektronentransfer des dpaTyr(H)-Donors reduziert, wobei die Ladungstrennung eine Lebensdauer von $\tau = 250$ ns (bei 25 °C in Acetonitril)

aufweist. Im dpaTyr(Me)-Ru(II)-(NDI)₂-Photosystem bewirken lediglich 5% der Elektronen vom dpaTyr(Me)-Donor eine Reduktion des Ru(III); jedoch kann die Ladungstrennung in diesem Photosystem 10 μ s aufrechterhalten werden (bei 25 °C in Acetonitril).



16

Abbildung 1.12: Tyrosin-oligoarylamineruthenium(II)-naphthalendiimid Triade **16** von Hammarström und Mitarbeiter; dpaTyr(H)-Ru(II)-(NDI)₂ R = H, dpaTyr(Me)-Ru(II)-(NDI)₂ R = Me.^[40] 1: Elektronentransfer vom angeregten Chromophor auf den Elektronenakzeptor, 2: Elektronentransfer vom Elektronendonator auf den Chromophor, wobei ein ladungstrennter Zustand gebildet wird, 3: Ladungsrekombination.

Mit diesen Photosystemen gelang es erstmals, sehr lange Ladungstrennungen zwischen Elektronendonoren und -akzeptoren nachzuweisen; jedoch war die Quantenausbeute sehr gering.

Um einen Einblick in den Mechanismus der Wasseroxidation im Photosysteme II, an dem Mn₄Ca-Cluster beteiligt sind, zu erhalten, ist es von Interesse, diesen Teil der Photosynthese künstlich nachzubilden.^[1b, 41] Dabei ist die Entwicklung von Katalysatoren in Kombination mit Photosystemen von besonderer Bedeutung. Åkermark und Mitarbeiter untersuchten in diesem Zusammenhang Trisbipyridylruthenium- und Mangankomplexe, mit denen sie Elektronentransferprozesse sowie gute Katalysatoraktivitäten zur Wasseroxidation aufzeigen konnten.^[42] Eine exzellente Ladungstrennung beobachteten Hammarström und Mitarbeiter in einem Mn₂(II, II)-Ru(II)-(NDI)₂-Photosystem **17** (Abbildung 1.13).^[43] Die Rekombination der Ladungen war sehr langsam ($\tau_1 = 15 \mu$ s [50%], $\tau_2 = 200 \mu$ s [25%], $\tau_3 = 2.3$ ms [25%], bei 25 °C in Acetonitril) und konnte in Butyronitril als Lösungsmittel bei -133 °C auf 0.5 Sekunden verlängert werden. Aufgrund dieser langen Ladungstrennungsdauer gelang es ihnen mittels ESR-Spektroskopie nachzuweisen, dass der Mn₂(II, III)-Donor und NDI-Akzeptor im Verhältnis 1:1 vorliegen.

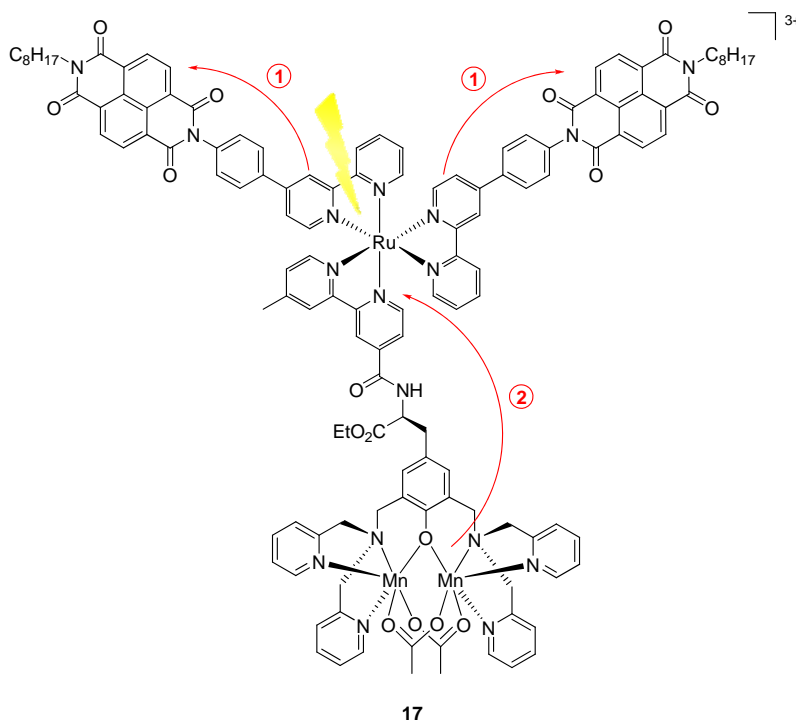


Abbildung 1.13: Struktur des Donor-Chromophor-Akzeptor Photosystems **17** mit einem Mangan(II)-Dimer als Elektronendonator.^[43] 1: Elektronentransfer nach MLCT-Anregung des Chromophors auf den Elektronenakzeptor, 2: Elektronentransfer vom Mangan-Cluster zum oxidierten Chromophor.

Die Adsorption von Photosystemen auf Oxidoberflächen, wie zum Beispiel Titandioxid, bzw. deren Einbindung in ein Polymergerüst ermöglicht eine für viele Reaktionen notwendige Akkumulation von chemischen Redoxäquivalenten. Mit der Immobilisation sind jedoch oft auch veränderte Eigenschaften des Photosystems verbunden, so dass Photoprozesse nach Immobilisation von Photosystemen separat untersucht werden müssen.^[44]

Hammarström und Mitarbeiter berichteten über akkumulierende Ladungstrennungsprozesse in einem Donor-Chromophor-Akzeptor System, das aus einer Titandioxidoberfläche als Elektronenakzeptor, einem Ruthenium(II)-Komplex als Chromophor und einem Oligotriarylamid (OTA) als Elektronendonator, der über einen Imidazol- bzw. einen Oxazoliganden an einen Ruthenium(II)-Komplex gebunden war, aufgebaut ist (Abbildung 1.14).^[45] OTA's sind für einen mehrfachen Elektronentransfer gut geeignet, da sie zwei energetisch nah aneinander liegende, reversible Oxidationsstufen aufweisen. Um Elektronenakkumulierungen zu erreichen, muss die Ladungstrennung für den ersten ladungstrennten Zustand sehr schnell stattfinden. Nach photochemischer Anregung (~ 120 fs Laserimpuls bei 510 nm) des Ruthenium(II)-Komplexes **18a** erfolgte der Elektronentransfer sehr schnell ($\tau = 5$ ps, in 1 M LiClO₄ Propylencarbonat Elektrolyt) und erfüllte damit das Kriterium für die Bildung eines schnellen ersten ladungstrennten Zustands. Der reduktive Elektronentransfer vom Elektronendonator zum Chromophor ist biexponentiell und mit $\tau = 29$ ps und 1.2 ns ($\Phi \approx 1$) langsamer, jedoch im Vergleich zu anderen Systemen immer noch sehr schnell. In einem Doppelimpulsexperiment (zwei Impulse im Abstand von 1 μ s) gelang es, den Chromophor doppelt, kurz hintereinander anzuregen.

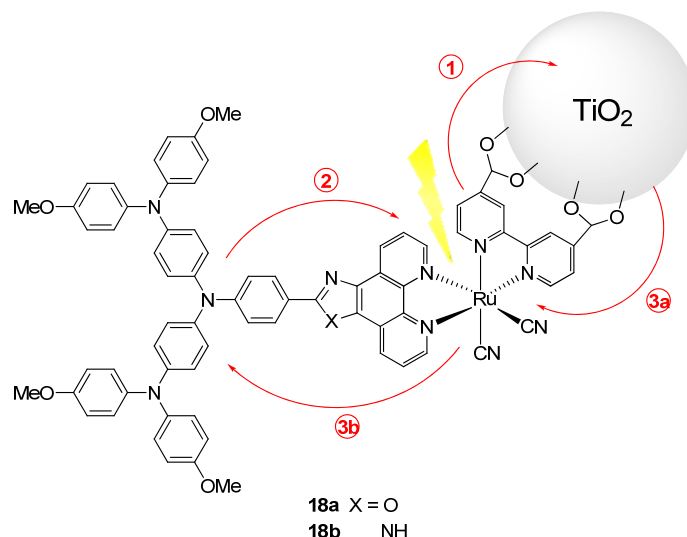


Abbildung 1.14: Photosystem **18a, b** auf Titandioxidoberfläche immobilisiert.^[45a] 1: Elektronentransfer nach MLCT-Anregung des Chromophors in das Leitungsband der TiO₂-Schicht, 2: Elektronentransfer von Elektronendonator auf den Chromophor, 3a/b: Rekombination der Ladungen.

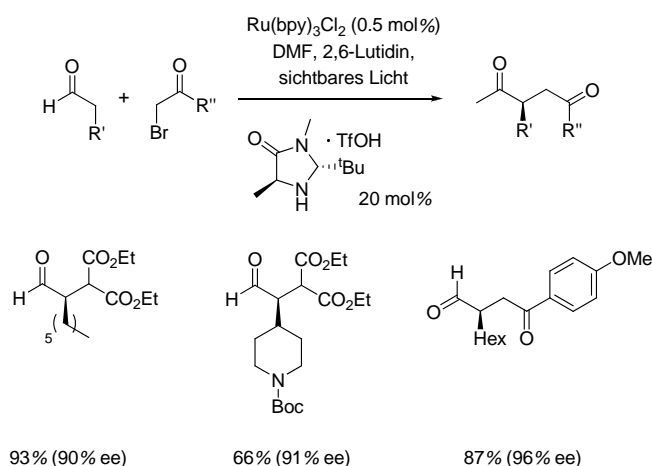
Hammarström und Mitarbeiter schlussfolgerten aus ihren Experimenten, dass es nach dem zweiten Impuls zu einem zweiten Elektronentransfer kommt und OTA²⁺-Ru(II)-TiO₂²⁻ ($\Phi = 0.10$ nach zwei Laserimpulsen) entsteht. Im Komplex mit Imidazolliganden **18b** beobachteten sie anstelle eines zweiten Elektronentransfers des Elektronendonors eine protonentransfergekoppelte Oxidation des Imidazolliganden, da durch Deprotonierung das Redoxpotential des Imidazolliganden abgesenkt wird, wodurch der Ligand durch den Ruthenium(III)-Komplex oxidiert wird. Analoge Beobachtungen wurden im Photosystem II mit Tyrosin sowie in künstlichen Photosystemen mit Tyrosineinheit beschrieben.^[46] Obwohl nur geringe strukturelle Unterschiede vorhanden sind, ist das Verhalten der beiden Komplexe nach photochemischer Anregung vollkommen unterschiedlich. Bei Untersuchungen an diesen Photosystemen konnten intermolekulare Rekombinationsprozesse ausgeschlossen werden, da die Beschichtung der TiO₂-Oberfläche viel geringer und somit der Abstand zwischen den einzelnen Photoeinheiten viel größer als bei typischen Monolagen war.

Prinzipiell ist es möglich, dass Prozesse, wie Ladungsrekombination oder Anregung in tiefer liegende angeregte Zustände, auftreten, die nicht zu einer gewünschten Akkumulation der Ladungen führen. Allgemein ist der Elektronentransfer von der Beladung der Oberfläche abhängig, so dass eindeutige Aussagen schwierig sind, da lokal unterschiedliche Elektronentransferprozesse entstehen können. Trotz dieser Einschränkungen eignet sich die Adsorption auf Oberflächen gut, um zuverlässig ladungsgetrennte Zustände zu generieren, da das Elektron des angeregten Chromophors sehr schnell über einen oxidative Prozess auf die Oxidoberfläche übertragen werden kann.

In allen beschriebenen Beispielen wurden die Elektronenüberträger direkt an Liganden gebunden, die zumeist über eine konvergente Synthesestrategie aufgebaut sind. Dies führt dazu, dass bei kleinen Änderungen am Elektronenüberträger das gesamte Photosystem neu aufgebaut werden muss. Es zeigte sich ebenfalls, dass der angeregte Chromophor meist über einen oxidativen Prozess abgebaut wird. Dies lässt sich jedoch, wie Wenger und Mitarbeiter berichteten, nicht generell verallgemeinern.^[23]

1.5 Ruthenium(II)-Komplexe in chemischen Transformationen

Die Verwendung von Ruthenium(II)-Komplexen als Ein-Elektronenüberträger für Redoxprozesse bei organischen Synthesen bietet die Möglichkeit, diese Reaktionen unter milden Bedingungen durchzuführen.^[47] Deronzier und Mitarbeiter berichteten erstmals über die photokatalytische Pschorr Reaktion von Phenanthren aus Stilbendiazoniumsalzen, die mit einer Ein-Elektronenreduktion durch einen Ruthenium(II)-Komplex mit quantitativem Umsatz realisiert werden konnte.^[48] Da das Redoxverhalten der Polypyridylruthenium(II)-Komplexe von großer Bedeutung für die chemische Transformation ist, wurde mit Hilfe eines gezielten Ligandendesign das Redoxpotential des Photokatalysators variiert, um die Katalysatoreigenschaften zu optimieren.^[47] Eine Vielzahl von photokatalytischen Transformationen unter Verwendung von Ruthenium(II)-Komplexen, wie zum Beispiel die Oxidation von Alkoholen, die selektive Dehalogenierung, [2+2]-Cycloadditionen, Isomerisierungen, die Dimerisierung von Olefinen, die CO₂-Reduktion oder die Wasserstoffherzeugung sind bekannt.^[49] MacMillan und Mitarbeiter verwendeten einen Tris-bipyridylruthenium(II)-Komplex zur enantioselektiven α -Alkylierung von Aldehyden (Schema 1.2).^[50]



Schema 1.2: Direkte asymmetrische α -Alkylierung von Aldehyden nach MacMillan und Mitarbeiter.^[50]

Ebenfalls gelang MacMillan und Mitarbeiter die enantioselektive α -Trifluormethylierung von Aldehyden mit Togni's Reagenz.^[51] Stephenson und Mitarbeiter zeigten, dass die chemoselektive Aktivierung von Alkoholen und deren anschließende Halogenierung mit Tetrabrommethan ebenfalls mittels Photokatalyse realisiert werden kann.^[52] Fukuzumi und Mitarbeiter berichteten über photokatalytische Epoxidierungen von Olefinen sowie Hydroxylierungen und Sulfonierungen von Alkanen mit nahezu 100% Quantenausbeute, bei der sie zur Oxidation ein Mangan(III)-Porphyrin als Katalysator sowie ein Ruthenium(II)-Komplex als Ein-Elektronenlieferanten einsetzten.^[53]

Arbeiten der Gruppe um Ishitani beschreiben die Anwendung von Ruthenium(II)-Komplexen zur photokatalytischen Reduktion von Kohlenstoffdioxid zu höherwertigen chemischen Stoffen.^[54] Sie kombinierten zwei unterschiedliche Arten von Redoxkatalysatoren: Einen dinuklearen Rutheniumkatalysator sowie einen mit Silber dotierter Tantaloxynitrid-Katalysator (TaON) in Partikelform (Abbildung 1.15). Die photokatalytische Reaktion verläuft über eine schrittweise photochemische

Anregung des TaON-Partikels bzw. des dinuklearen Rutheniumkatalysators analog zum Z-Schema der Lichtreaktion in den Photosystemen I und II der Photosynthese.

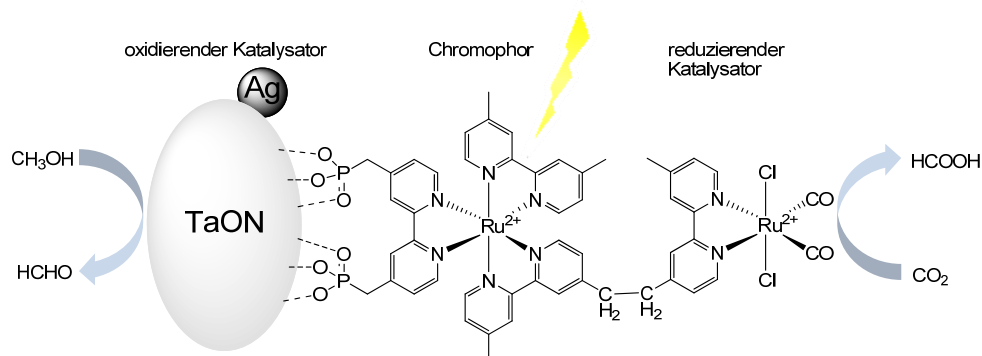


Abbildung 1.15: Photokatalytische Reduktion von Kohlenstoffdioxid nach Ishitani und Mitarbeiter.^[54]

Mit diesem Katalysatorsystem wird Methanol am TaON-Zentrum zu Formaldehyd oxidiert und die Elektronen über den Rutheniumchromophor zum zweiten Ruthenium(II)-Komplex, dem reduktiven Katalysator, übertragen. Der reduktive Katalysator reduziert Kohlenstoffdioxid zu Ameisensäure. Dabei entstehen ebenfalls geringe Mengen an Kohlenstoffmonoxid, was im Wesentlichen durch Dissoziation vom Rutheniumkatalysator verursacht wird. Da die Reduktion von Kohlenstoffdioxid zwei Elektronen benötigt, muss der Elektronentransferprozess schrittweise doppelt ablaufen, um zum Zielprodukt zu führen. Im Einzelexperiment konnten sie nachweisen, dass das RuBLRu'-Katalysatorsystem (BL = Brückenligand) in einer mit Kohlenstoffdioxid-gesättigten Methanol/Triethanolamin-Lösung (4:1) mit 1-Benzyl-1,4-dihydronicotinamid als stöchiometrischen Elektronendonator nach photochemischer Anregung ebenfalls Ameisensäure sowie eine kleine Menge an Kohlenstoffmonoxid bildet.

Aukauloo und Mitarbeiter beschrieben die photokatalytische Aktivierung von molekularem Sauerstoff am Beispiel der Oxidation von Triphenylphosphin (Abbildung 1.16).^[55] Der Chromophor ist über ein Carboxylat an eine freie Koordinationsstelle des Eisendimers gebunden und überträgt nach photochemischer Anregung ein Elektron an den Eisenkatalysator, wobei ein aktives Eisen(II)-dimer gebildet wird. Dieses ist in der Lage, molekularen Sauerstoff zu aktivieren, wobei eine Bis-eisen(III)-peroxo-Spezies gebildet wird, die als Oxidationsmittel wirkt. Nach fünf aufeinanderfolgenden Bestrahlungs- und Sauerstoffzufuhrzyklen waren 36% des Triphenylphosphins umgesetzt. Die Lebensdauer des angeregten Komplexes mit imidazolfunktionalisierten Liganden ist kürzer als bei Trisbipyridylruthenium(II)-Komplexen, da das bei der Reaktion anwesende Triethylamin die Imidazolgruppe deprotoniert, wodurch das gebildete Anion den angeregten Zustand des Komplexes destabilisiert. Folglich ist auch die Aktivität des Rutheniumchromophors geringer, um als Reduktionsmittel wirken zu können.

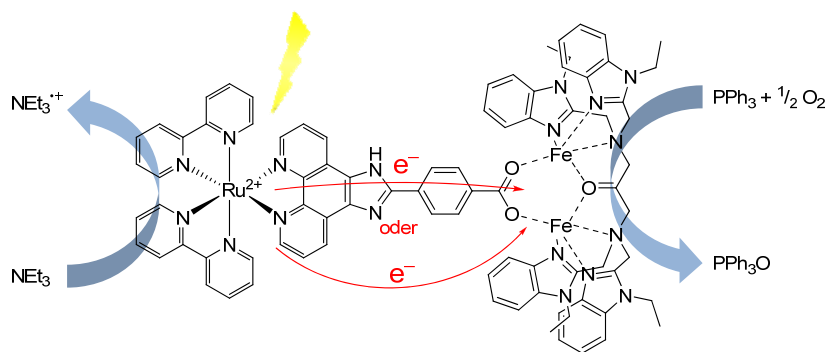
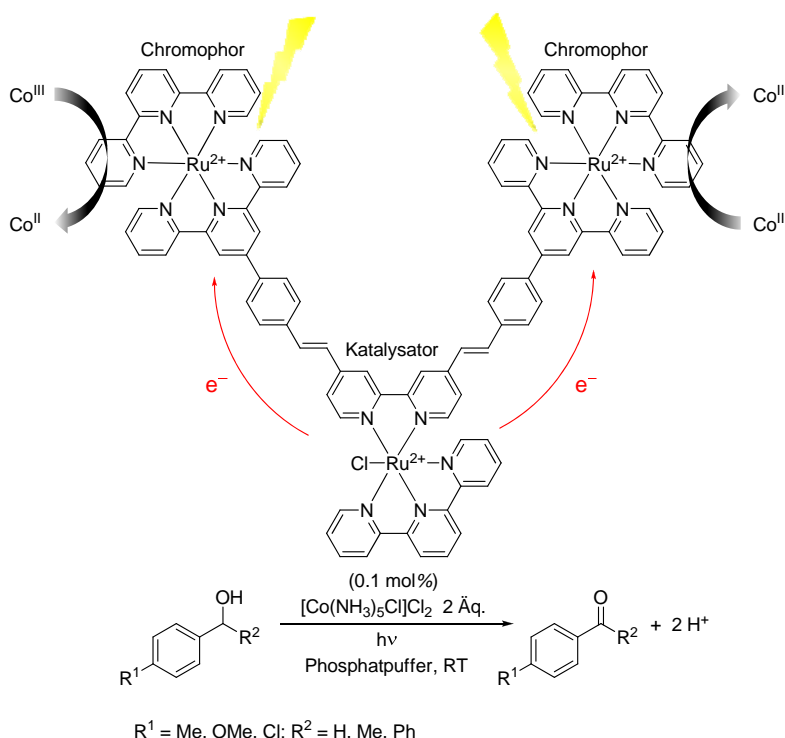


Abbildung 1.16: Biseisen(II)-Komplex mit Rutheniumchromophor zur Aktivierung von molekularem Sauerstoff nach Aukauloo und Mitarbeiter.^[55]

Bei Verwendung von Tris-bipyridylruthenium(II) als Chromophor, das nicht an den Eisenkomplex koordiniert, konnte der Umsatz jedoch bis auf 60% gesteigert werden, da der angeregte Zustand nicht destabilisiert wird, was verdeutlicht, dass der imidazolfunktionalisierten Ligand die Reaktion inhibiert.

Fu und Mitarbeiter berichteten über die lichtinduzierte Oxidation von Alkoholen unter Verwendung eines supramolekularen Photosystems, das aus zwei Bis-terpyridylruthenium(II)-Komplexen als Chromophor sowie einem katalytisch wirkenden Terpyridylruthenium(II)-Komplex bestand (Schema 1.3).^[56]



Schema 1.3: Homogene photokatalytische Oxidation von Alkoholen mittels Rutheniumkatalysatoren nach Fu und Mitarbeiter.^[56]

Als Elektronenakzeptor wurde der Kobaltkomplex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ in stöchiometrischer Menge eingesetzt. Bei Lichteinstrahlung und Einsatz dieses supramolekularen Redoxkatalysatorsystems erfolgte die Oxidation von Alkoholen in gepufferter Phosphatlösung bis zum vollständigen Umsatz, was

gegenüber einem ähnlichen Photosystem von Rocha und Mitarbeiter eine deutlichen Umsatzsteigerung ist.^[49c] Bei Verwendung eines Drei-Komponentensystems aus $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{Cl}]^{2+}$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ konnten hingegen nur geringe Spuren an oxidierten Alkohol identifiziert werden. Somit konnte nachgewiesen werden, dass die supramolekulare Anordnung und die daraus resultierende räumliche Nähe von besonderer Bedeutung für die Effizienz dieses Photosystems ist.

Hayashi und Mitarbeiter untersuchten den Elektronentransfer von Ruthenium(II)-Komplexen auf ein Enzym in einem auf Hydrogenase basierenden Modellsystem zur Wasserstoffherzeugung (Abbildung 1.17).^[57] Hierzu entwickelten sie ein von Cytochrom-*c* abgeleitetes künstliches Metalloenzym. Das katalytische Zentrum bestand hierbei aus einem $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Cluster.

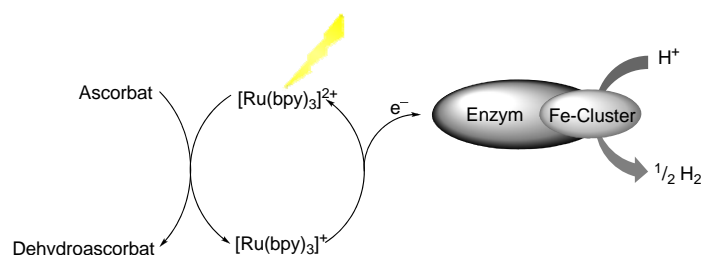


Abbildung 1.17: Künstliches Metalloenzym zur photochemischen Wasserstoffherzeugung im wässrigen Medium.^[57]

Die photochemischen Experimente belegten, dass die Katalysatoraktivität bei einem Katalysator/Ruthenium(II)-Komplex-Verhältnis von 1:10 und Verwendung von Ascorbat als externen Elektronendonator im sauren Medium (pH 4.7) am größten ist. Der angeregte Ruthenium(II)-Komplex überträgt bei diesem Redoxprozess unter den angegebenen Bedingungen das Elektron auf das Metalloenzym, was mit einer Reduktion von H^+ zu H_2 verbunden ist.

Analog zu den Diaden und Triaden weisen die hier vorgestellten Photokatalysatoren zumeist einen verbrückenden Liganden auf, an dem Chromophor und Katalysator gemeinsam gebunden sind, wodurch bereits kleine Veränderungen einen erheblichen synthetischen Aufwand mit sich führen und Ladungsrekombinationen aufgrund der räumlichen Nähe von Elektronendonator und -akzeptor auftreten, die mit einer Deaktivierung der Katalysatoren verbunden sind.

1.6 Induzierte Elektronentransferprozesse in Redoxproteinen

Damit Elektronentransferprozessen in biologischen Systemen effizient ablaufen können, muss der Elektronentransfer schnell, gerichtet und über eine lange Distanz mit einer kleinen Aktivierungsenergie stattfinden. Zur mechanistischen Untersuchung der Elektronentransferprozesse in Redoxproteinen entwickelte die Gruppe um Gray eine Methode, bei der ein Redoxreagenz photochemisch Elektronen in das aktive Zentrum eines Redoxproteins injiziert.^[58] Polypyridylruthenium(II)-Komplexe wurden in diesem Zusammenhang als Redoxreagenzien genutzt, um lichtinduzierte Elektronentransferprozesse in Redoxproteinen zu untersuchen. Mit dieser Technik wurden bereits verschiedene Redoxproteine, wie Myoglobin oder Kupfer-Amin-Oxidasen, untersucht.^[59]

Gray und Mitarbeiter untersuchten mit dieser Strategie Redoxprozesse in der Häm-Einheit von Cytochrom P450, wobei sie Ruthenium(II)-Komplexe mit verschiedenen Linkern verwendeten, die terminal mit enzymespezifischen Liganden zur Bindung an das Protein funktionalisiert sind, um eine effiziente Elektronenübertragung zu gewährleisten.^[60] Mittels Laserblitzanregung beobachteten sie in Gegenwart stöchiometrischer Mengen eines Reduktionsmittels einen Elektronentransfer vom Ruthenium(II)-Komplex zur Häm-Einheit des Cytochrom P450, wobei das Fe(III) im Häm zu Fe(II) reduziert wird. In Gegenwart eines Oxidationsmittels, das den angeregten Ruthenium(II)-Komplex oxidiert, beobachteten sie eine Oxidation der Häm-Einheit, wobei unter Reduktion des Ruthenium(II)-Komplexes Fe(IV) im Häm oder die Radikalkation des Porphyrins entstand.^[61]

In ähnlicher Weise verwendeten Tsukahara und Mitarbeiter einen Ruthenium(II)-Komplex als Inhibitor, an den über eine Alkylkette ein terminales Benzylsulfonamid zur Bindung an das Enzym gebunden war, um unter Anwendung des gleichen Prinzips Elektronentransferprozesse in der Carboanhydrase, einem Zink-Metalloenzym, zu untersuchen, das die reversible Hydratisierung von Kohlenstoffdioxid zu Kohlensäure katalysiert.^[62] In Gegenwart eines Oxidationsmittels beobachteten sie nach Laserblitzanregung die Oxidation des Ruthenium(II)-Komplexes, worauf ein Elektronentransfer vom Metalloenzym zum Ruthenium(III)-Komplex stattfand, bei dem die Carboanhydrase oxidiert wurde und dadurch ihre katalytische Aktivität verlor.

Chow und Mitarbeiter beschrieben eine lichtinduzierte elektrische Aktivierung von Zellen durch Elektronentransferprozesse mit Ruthenium(II)-Komplexen, die durch eine C-17 Alkylkette in der Zellmembran verankert wurden.^[63] In Gegenwart eines Oxidations- oder Reduktionsmittels wird lichtinduziert das Membranpotential durch einen Elektronentransfer verändert, so dass in der Membran liegende Ionenkanäle geöffnet bzw. geschlossen werden.

Elektronenüberträger, wie beispielsweise Chinone, sind ein wesentlicher Bestandteil von Redoxprozessen in biologischen Systemen, da sie in der Lage sind, reversibel Elektronen aufzunehmen und wieder abzugeben; daher weisen viele Enzyme, insbesondere Membranproteine, Bindungsstellen für Elektronenüberträger auf.^[64] Die mitochondriale Elektronentransferkette besteht aus einer Reihe von Komplexen mit mehreren Proteinen, in der Sauerstoff an der Cytochrom-*c*-Oxidase reduziert wird. Ubichinon leitet in dieser Kette Elektronen und Protonen zwischen den Komplexen weiter. Die in

Escherichia coli vorhandene Cytochrom-*bo*₃-Ubichinol-Oxidase ist ein naher Verwandter der mitochondrialen Cytochrom-*c*-Oxidase und kann daher als Modell zur Aufklärung der Elektronentransferprozesse bei der Reduktion von Sauerstoff verwendet werden.^[65] Die ersten drei Untereinheiten der Ubichinol-Oxidase sind in Bezug auf die Struktur und Funktion homolog zum *aa*₃-Typ der Cytochrom-*c*-Oxidase.^[66] Bei der Cytochrom-*bo*₃-Ubichinol-Oxidase handelt es sich um eine Häm-Kupfer-Oxidase, die durch Reduktion von molekularem Sauerstoff einen Protonen- und einen Ladungsgradienten erzeugen kann, um so Energie für die ATP-Synthese bereitzustellen (Abbildung 1.18).^[67]

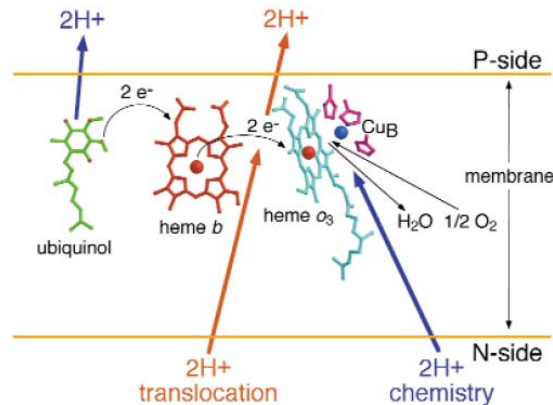


Abbildung 1.18: Schematische Darstellung des Elektronen- und Protonentransfers in der Ubichinol-Oxidase (Abgedruckt mit Genehmigung von Nature Publishing Group).^[66]

Es konnte bereits gezeigt werden, dass ein photoinduzierter Elektronentransfer von nicht kovalent gebundenen Ruthenium(II)-Komplexen auf die Cytochrom-*c*-Oxidase möglich ist.^[68] Millett und Mitarbeiter beschrieben jedoch auch einen photoinduzierten Elektronentransfer unter Verwendung eines Ruthenium(II)-Komplex, der kovalent an Cytochrom-*c* gebunden war.^[69] Dieser initiale Elektronentransfer, der mit einer Geschwindigkeit von $k = 6.0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ abläuft, leitete eine Elektronentransferkaskade in der Cytochrom-*c*-Oxidase ein, die dann spektroskopisch untersucht werden konnte.

2 Zielsetzung

Ziel dieses Teils der Arbeit war die Synthese und Charakterisierung von Photosystemen, die aus einem Elektronenüberträger und einem Chromophor aufgebaut werden sollten (Abbildung 2.1). Hierzu sollte ein modularer Syntheseansatz verwendet werden, damit die einzelnen Komponenten separat optimiert werden können. Die einzelnen Komponenten sollten über Amidbindungen miteinander verknüpft und mittels spektroskopischer Techniken sowie cyclischer Voltammetrie charakterisiert werden.

Als Elektronenüberträger sollten unsymmetrische Ferrocen- und Cobaltocensandwichkomplexe **19** mit amino- und carboxylatfunktionalisierten Fluorenbausteinen, Fluorene mit Methoxyaryl-funktionalisierung **20** sowie mit Triarylaminfunktionalisierung **21** dargestellt werden, um die Redoxpotentiale in einem möglichst weiten Bereich variieren und geeignete Kandidaten aufzufinden, so dass eine optimale Elektronenübertragung realisiert werden kann.

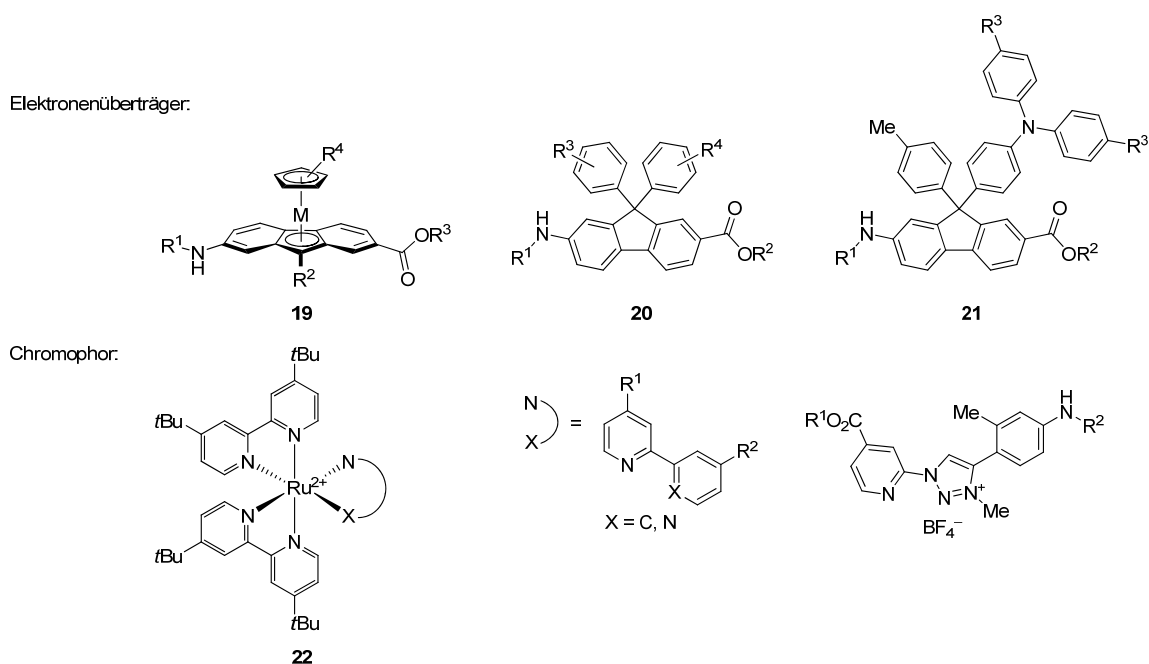


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der potentiellen Elektronenüberträger sowie Ruthenium(II)-Komplexe zur Untersuchung als Chromophor.

Ruthenium(II)-Komplexe **22** mit unsymmetrischen 2,2'-Bipyridin-, 2,2'-Phenylpyridin- sowie Pyridyl-1,2,3-triazolylidengliganden sollten synthetisiert und auf ihre Eigenschaften als Chromophor für Photosysteme untersucht werden. Hierzu sollten zunächst die entsprechenden Liganden dargestellt und deren Komplexe mittels UV/Vis-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie untersucht werden.

Das Elektronenübertragungsvermögen sollte mit zeitaufgelöster UV/Vis-Spektroskopie untersucht und das Elektronentransferverhalten der einzelnen Photosysteme hinsichtlich ihrer Abhängigkeit vom Substitutionsmuster der Elektronenüberträger miteinander verglichen werden.

In einem verwandten Zusammenhang sollte ein Ruthenium(II)-Komplex-Naphthochinon-Konjugat synthetisiert und charakterisiert werden. Dieses Konjugat soll später in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Heberle (Physik, Freie Universität Berlin) eingesetzt werden, um durch einen licht-induzierten Elektronentransfer von Ruthenium auf Cytochrom-*bo*₃-Oxidase den Elektronentransferprozess innerhalb des Enzyms zu untersuchen. Das Naphthochinon sollte als Substratanaloga für das Ubichinon verwendet werden, da es ebenfalls Bindungsaffinitäten zur Cytochrom-*bo*₃-Oxidase aufweist. Chromophor und Naphthochinon sollten separat synthetisiert werden, wobei das Naphthochinon über eine Alkylkette an einen Bipyridinliganden gebunden werden sollte. Das Konjugat sollte mittels spektroskopischer Techniken sowie mittels cyclischer Voltammetrie charakterisiert werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Darstellung von Elektronenüberträgern

Für die Synthese von Elektronenüberträger ist es notwendig, einige Anforderungen zu definieren, damit mittels der zu entwickelnden Produkte ein Elektronentransfer gerichtet stattfinden kann. Elektronenüberträger müssen folgendes Anforderungsprofil erfüllen:

- Das Redoxpotential muss an das Redoxpotential $E_{1/2}(\text{Ru}^{+II}/\text{Ru}^{+III}) = 1.41 \text{ V}$ (gegen NHE) der Referenzverbindung $\text{Ru}(\text{Me}_2\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ angepasst und reversibel sein.
- Die oxidierten bzw. reduzierten Spezies sollten für einen Elektronentransfer ausreichend stabil sein.
- Sie sollten möglichst einfach, reproduzierbar und mit ausreichenden Ausbeuten zu synthetisieren sein.
- Zur kovalenten Verknüpfung der Elektronenüberträger an den Chromophor sollten diese eine Amino- und Carbonsäuregruppe tragen, die möglichst linear zueinander stehen sollen, damit mittels einer Amidbindung lineare Strukturen realisiert werden können.

3.1.1 Darstellung von unsymmetrischen Metallocensandwichkomplexen

Unter Berücksichtigung der Anforderungen an den Elektronenüberträger wurden als erster Ansatz Ferrocen als Elektronendonator und Cobaltocen als Elektronenakzeptor ausgewählt, da beide Sandwichkomplexe passende reversible Redoxpotentiale (Ferrocen 0.64 V, Cobaltocen -0.69 V gegen NHE) sowie stabile oxidierte bzw. reduzierte Spezies aufweisen (Abbildung 3.1).^[70] Dies eröffnet gleichzeitig die Möglichkeit, durch Substituenten am Cyclopentadienylring (Cp) das Redoxpotential zu variieren und somit an die jeweilige Anwendung anzupassen. Um die geplante, kovalente Bindung zu realisieren, wurden zunächst unsymmetrische Sandwichkomplexe ausgewählt, die eine Fluorenyl- und eine Cyclopentadienyleinheit tragen. Mit Hilfe der Fluorenyleinheit sollte eine starre, lineare Verknüpfung an den Chromophor realisiert werden.

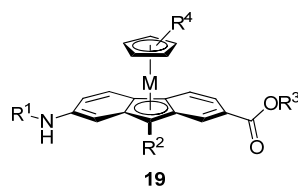
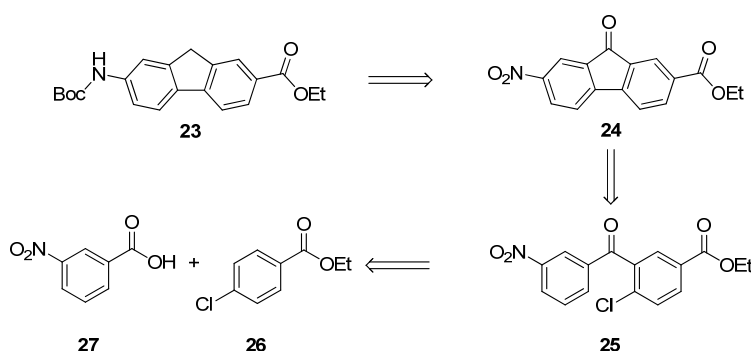


Abbildung 3.1: Unsymmetrischer Sandwichkomplex mit funktionalisiertem Fluorenrückgrat. (M = Eisen, Cobalt; R^1 = Schutzgruppe; R^2 , R^3 = Alkylkette; R^4 = potentielle Modifikation des Redoxpotentials).

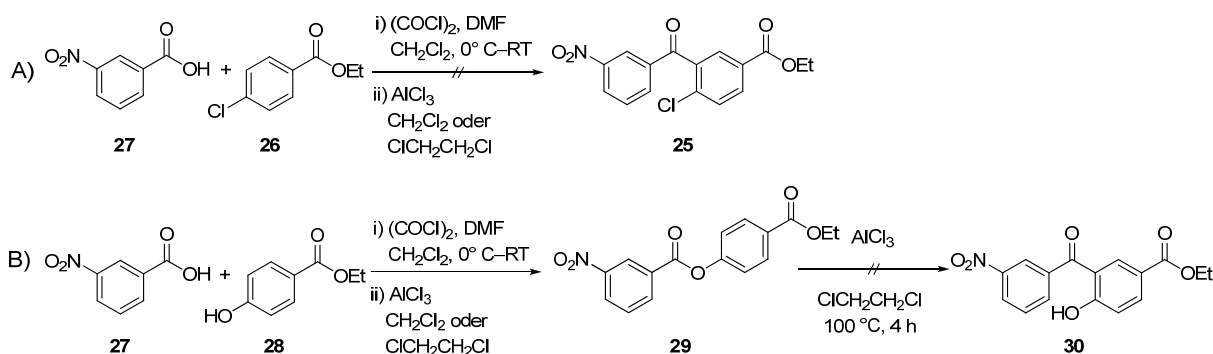
3.1.1.1 Darstellung von funktionalisierten Fluorenen als Liganden

Für die Synthese der Fluorenyleinheit eines unsymmetrischen Sandwichkomplexes wurden zwei sehr ähnliche Synthesewege untersucht. Bei der ersten Syntheseroute sollten die funktionalisierten Aromaten **26** und **27** in einer Friedel-Crafts-Acylierung zu Keton **25** umgesetzt werden (Schema 3.1), wobei es sich um elektronenarme Aromaten handelt, die eine geringe Reaktivität aufweisen. Mittels einer anschließenden, palladiumkatalysierten Cyclometallierung sollte die Fluorenyleinheit **24** aufgebaut werden, wie es von Fagnou und Mitarbeiter an ähnlichen Substraten erfolgreich angewendet wurde.^[71] Nach einer anschließenden Reduktion der Nitrofunktion sollte die entstandene Aminofunktion geschützt werden. Die Amino- und Carboxylfunktion sind hierbei in einer nahezu linearen Anordnung positioniert.



Schema 3.1: Retrosynthese zum Syntheseweg 1 für das Fluorenylgerüst **23**.

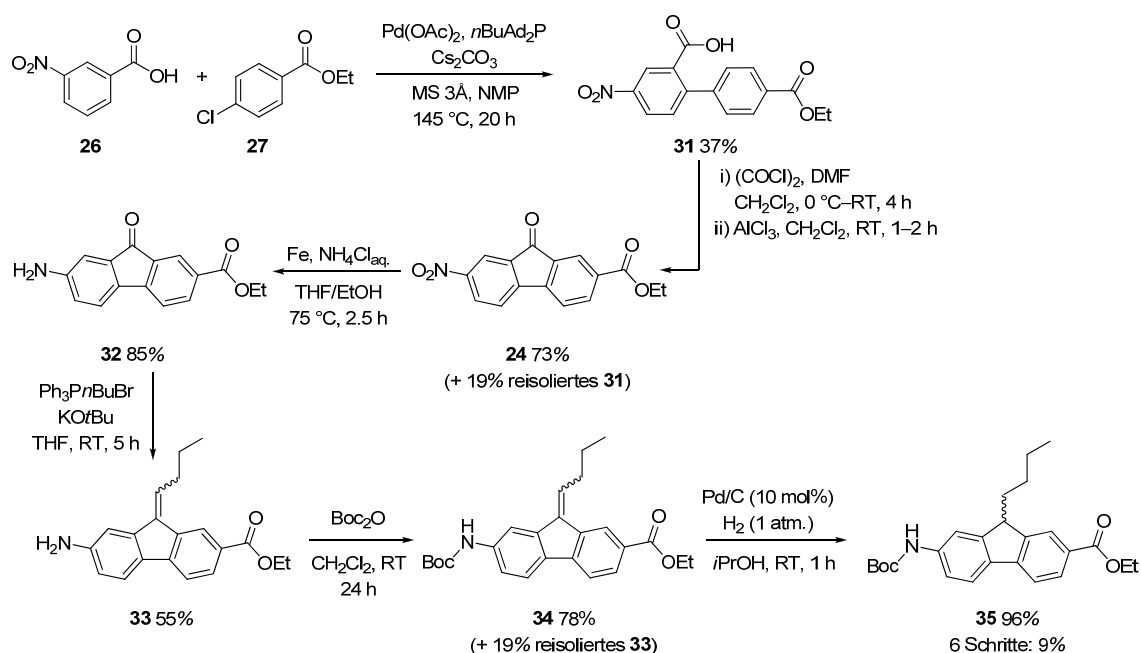
Die experimentellen Untersuchungen zeigten, dass keine C-C-Knüpfung mittels Friedel-Crafts-Acylierung erfolgte, da offensichtlich der elektronenarme Chlorbenzoesäureester **26** nicht ausreichend nukleophil ist (Schema 3.2, A). Unter Verwendung des elektronenreicheren Hydroxybenzoesäureesters **28** konnte lediglich eine Veresterung (Schema 3.2, B) nachgewiesen werden. Die anschließende Fries'sche Verschiebung zum Produkt **30** gelang nicht, so dass auf diesem Weg keine erfolgreiche Darstellung von Fluorenylbausteinen realisiert werden konnte.



Schema 3.2: Friedel-Crafts-Acylierung in Syntheseweg 1 für das Fluorenylgerüst.

Der zweite Syntheseweg beruht darauf, dass zunächst die funktionalisierten Aromaten **26** und **27** mittels direkter, palladiumkatalysierter Kreuzkupplung unter Reaktionsbedingungen verknüpft

werden, wie sie von Daugulis und Mitarbeiter an ähnlichen Substraten erfolgreich angewendet wurden (Schema 3.3).^[72] Die Carbonsäure fungiert dabei als die dirigierende Gruppe für eine *ortho*-C-H-Aktivierung. Die Reaktion verläuft sowohl in DMF als auch in NMP mit mäßiger Ausbeute von 37%, wohingegen Substrate mit ähnlichem Substitutionsmuster mit Ausbeuten von 65% beschrieben sind.^[72] Die anschließende Friedel-Crafts-Acylierung am elektronenarmen Aromaten **31** gelang in diesem Fall mit AlCl₃ in guter Ausbeute von 73%. Hierbei handelt es sich um eine intramolekulare Reaktion, die auch an elektronenarmen Aromaten erfolgreich abläuft. In einer modifizierten Ausführung wurde dieser Acylierungsschritt unter Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur durchgeführt, wobei jedoch nicht das Friedel-Crafts-Produkt resultierte, sondern lediglich das Startmaterial zersetzt wurde.



Schema 3.3: Syntheseweg 2 für das Fluorenylgerüst **35**.

In einer folgenden Reaktion sollte die Nitrogruppe von Fluorenon **24** reduziert werden. Hierzu wurde eine Vielzahl von gängigen Reduktionsbedingungen erprobt (Tabelle 3.1), wobei lediglich unter Verwendung von Eisen in Verbindung mit gesättigter Ammoniumchloridlösung (Tabelle 3.1, Eintrag 8) das Amin **32** mit einer hohen Ausbeute von 85% erhalten wurde.

Tabelle 3.1: Reaktionsbedingungen zur Reduktion von Fluorenon **24**.

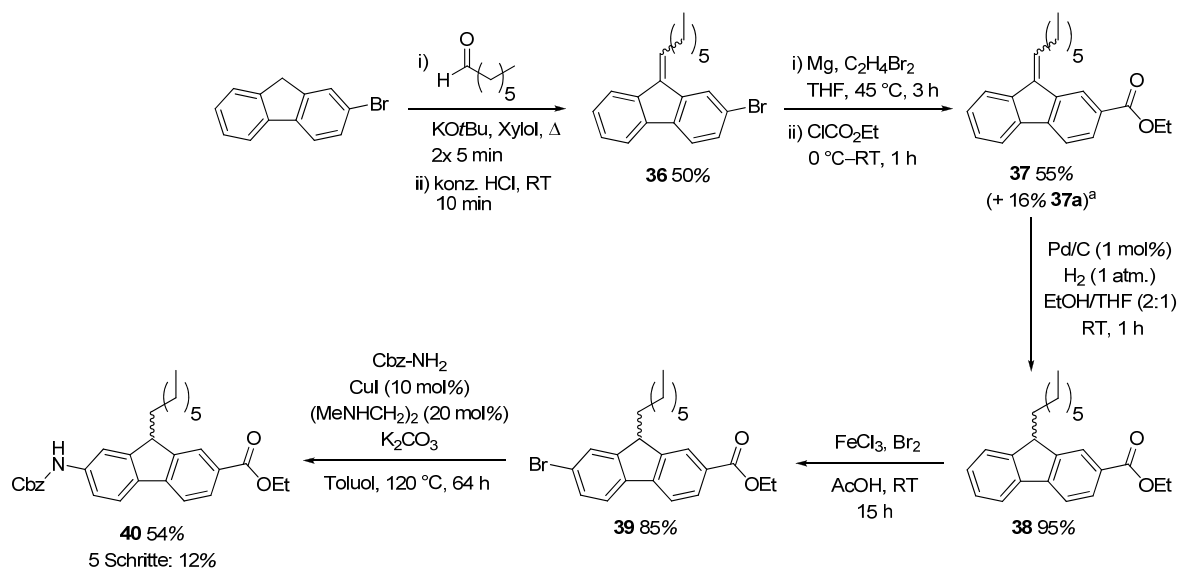
Eintrag	Reaktionsbedingung	Ergebnis
1	Pd/C (10 mol%), H ₂ (1 atm.), THF/MeOH (3:1), RT, 4 h	Zersetzung
2	Zn (2x 5 Äq.), THF/NH ₄ Cl _{aq.} (1:1), RT, 3 h	Zersetzung
3	Fe (10 Äq.), THF/AcOH (1:1), 50 °C, 22 h	Zersetzung
4	PCl ₃ (2–8 Äq.), Dichlormethan, RT, 5 h	– ^a
5	Pd/C (5 mol%), NaBH ₄ , THF/EtOH (1:1), RT, 10 min	Zersetzung
6	Pd/C (5 mol%), NH ₄ HCO ₂ , THF/MeOH (1:1), RT, 20 h	– ^a
7	Pd/C (5 mol%), N ₂ H ₄ · H ₂ O, THF/EtOH (2:1), RT, 2 h	Zersetzung
8	Fe (5 Äq.), NH ₄ Cl _{aq.} , THF/EtOH (1:1), 75 °C, 2.5 h	85%

[a] Startmaterial vollständig reisoliert.

Da Fluorenon **24** und **32** nur sehr schlecht löslich sind (löslich in Dichlormethan, THF ~3 mg/mL, unlöslich in allen anderen, gängigen Lösungsmitteln) wurde in einer Folgereaktion eine Alkylkette zur Löslichkeitsverbesserung eingeführt. Hierzu wurde die Wittig-Reaktion nach Cristau und Mitarbeiter angewendet, welche mit einer akzeptablen Ausbeute von 55% zum Produkt **33** führte.^[73] Die anschließende Einführung der *tert*-Butyloxycarbonylgruppe (Boc) zum Schutz der Aminofunktion und die Reduktion der Doppelbindung verliefen mit gängigen Methoden problemlos.

Mit dieser Syntheseroute gelang es, Fluoren **35** erfolgreich darzustellen. Als Schlüsselschritt dieser Syntheseroute ist die direkte C-C-Knüpfung von zwei funktionalisierten Aromaten anzusehen. Diese Reaktion verlief nur mit mäßiger Ausbeute und die notwendige chromatographische Reinigung ist ebenfalls sehr anspruchsvoll. Aufgrund der geringen Löslichkeit musste ein weiterer Reaktionsschritt dem Syntheschema hinzugefügt werden. Der dann resultierende Syntheseweg mit sechs Reaktionsschritten ergab folglich nur eine Gesamtausbeute von 9%, die für die geplante Anwendung als zu gering zu bewerten ist, und daher die Erprobung weiterer Synthesewege erforderte.

Hierzu wurde ein dritter Syntheseweg zum Aufbau der Fluorenyleinheit entwickelt. Dieser Syntheseweg geht von einem bestehenden Fluorengerüst aus, das unter Nutzung von bekannten Reaktionen entsprechend funktionalisiert werden sollte (Schema 3.4).

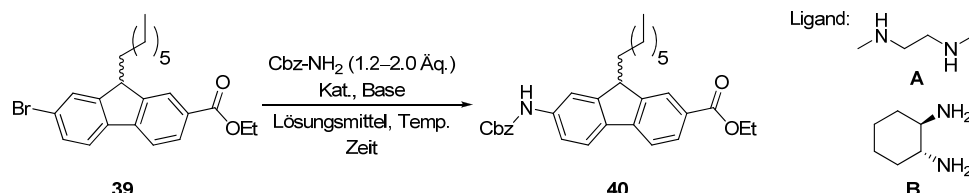


Schema 3.4: Syntheseweg 3 für den Aufbau der funktionalisierten Fluorenyleinheit **40**. [a] Nebenprodukt **37a** ist das debromierte Fluoren.

Ausgehend von 2-Bromfluoren wurde zunächst eine C-7 Kette durch Addition an einen Aldehyd mit anschließender säurekatalysierter Eliminierung nach einer Vorschrift von Plenio und Mitarbeiter eingeführt, um in den nachfolgenden Reaktionsschritten Löslichkeitsprobleme zu vermeiden.^[74] Die hier erzielte Ausbeute von 50% entspricht etwas der in der Literatur beschriebenen Ausbeute von 63% für ähnliche Substrate. Anschließend wurde mittels Grignardreaktion ein aromatischer Ring des Fluorens **36** mit einem Carbonsäureester funktionalisiert. Jedoch wurde Fluoren **37** nur mit einer Ausbeute von 55% erhalten. Als Nebenprodukt wurde die reduzierte Spezies **37a** von Fluoren **36** mit einer Ausbeute von 16% gebildet. Mit hoher Wahrscheinlichkeit wird diese unerwartet geringe Ausbeute durch die geringe Stabilität des in der Reaktion eingesetzten Chlorsäureethylester verursacht: Chlorsäureethylester bilden beim Zerfall Chlorwasserstoffsäure, die das Grignardreagenz protoniert und so die Ausbeute vermindert. Nachfolgend wurde die Doppelbindung des carboxylierten Fluorens **37** reduziert. Dabei konnte die Reduktion mit einer Katalysatorbeladung von 1 mol% Palladium auf Aktivkohle durchgeführt werden. Üblicherweise wurden bei der Reduktion von Fluoren **32** bisher 10 mol% Palladium auf Aktivkohle verwendet. Die Hydrierung der Doppelbindung wurde nach der Einführung der Carboxylgruppe durchgeführt, da die C-9 Position des Fluorens durch die doppelte benzyliche Position leicht azide ist (pK_s -Wert von 22.6 in DMSO)^[75] und einfach deprotoniert werden kann, wobei Nebenreaktionen bei der Grignardaddition auftreten können. Zur Einführung der Aminofunktion in Position C-7 des Fluorengerüsts wurden zwei Möglichkeiten angewendet: Einerseits wurde versucht, zunächst die Nitrogruppe einzuführen, um diese anschließend mittels Reduktion in die Aminofunktion zu überführen. Führt man die Reaktion, wie von Klymchenko und Mitarbeiter beschrieben, mit konzentrierter Salpetersäure in Essigsäure bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ durch, kommt es zu Mehrfachnitrierungen, vermutlich in der Position C-5, C-7 und in der Benzylstellung.^[76] Da dieser Ansatz nicht zum Produkt führte, wurde versucht, mittels Bromierung und anschließender Amidierung die Aminofunktionalität einzuführen. Bei der Bromierung konnte Fluoren **39** unter Verwendung von elementarem Brom und Eisen(III)-chlorid in guter Ausbeute von 80% dargestellt werden. Die Untersuchungen zeigten, dass bei dieser Bromierungsreaktion zwei Äquivalente Brom bzgl. Fluoren **38**

verwendet werden müssen, um einen vollständigen Umsatz zu gewährleisten. Mit 1.1 Äquivalenten wurde kein vollständiger Umsatz erreicht. Der ebenfalls untersuchte Weg, elementares Brom durch das einfacher handhabbare *N*-Bromsuccinimid zu ersetzen, führte in DMF bei 60 °C nicht zum Zielprodukt. Für die anschließende Amidierung wurden Reaktionsbedingungen ausgewählt, wie sie von Buchwald und Mitarbeiter beschrieben wurden (Tabelle 3.2).^[77]

Tabelle 3.2: Ergebnisse zur Amidierung von Fluoren **39**.

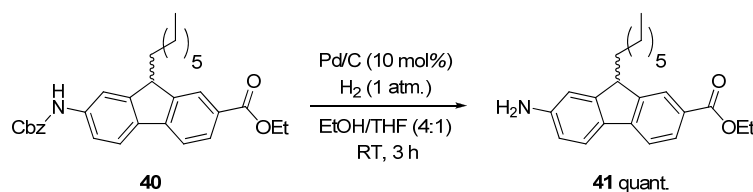


Eintrag	Katalysatorsystem	Reaktionsbedingung	Ergebnis ^a
1	Pd(OAc) ₂ (1.9 mol%) Xantphos 2.2 mol%	Cs ₂ CO ₃ (1.4 Äq.), Dioxan, 110 °C, 22 h	Kein Produkt identifiziert
2	CuI (7.8 mol%) Ligand A 13.5 mol%	K ₂ CO ₃ (2.6 Äq.), Toluol, 110 °C, 23 h	23% (+ 69%)
3	CuI (10 mol%) Ligand A 20 mol%	K ₂ CO ₃ (2.6 Äq.), Toluol, 110 °C, 64 h	50% (+ 8%)
4	CuI (10 mol%) Ligand A 20 mol%	K ₂ CO ₃ (2.6 Äq.), NMP, 120 °C, 64 h	geringer Umsatz ^b
5	CuI (10 mol%) Ligand B 20 mol%	K ₂ CO ₃ (2.6 Äq.), Toluol, 120 °C, 64 h	42% (+ 11%)
6	CuI (10 mol%) Ligand B 20 mol%	K ₂ CO ₃ (2.6 Äq.), NMP, 120 °C, 64 h	geringer Umsatz ^b

[a] In Klammern Ausbeute an isoliertem Startmaterial, [b] Qualitative Abschätzung durch Dünnschichtchromatographie.

Die besten Ergebnisse ergab der Ligand A (*N,N*-Dimethylaminoethan) in Toluol nach 64 h Reaktionszeit (Tabelle 3.2, Eintrag 3).

Abschließend konnte die Cbz-Schutzgruppe von Fluoren **40** unter Verwendung von Palladium auf Aktivkohle mit molekularem Wasserstoff unter Bildung von Fluoren **41** quantitativ abgespalten werden (Schema 3.5).



Schema 3.5: Abspaltung der Schutzgruppe von Fluoren **40**.

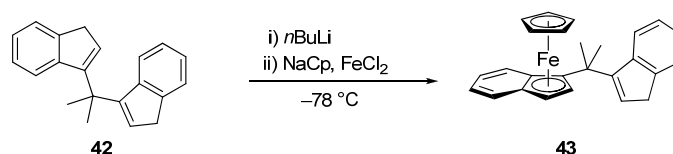
Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, dass diese neu entwickelte Syntheseroute experimentell erfolgreich gangbar ist. Die Gesamtausbeute dieses Syntheseweges beträgt über fünf Reaktionsschritte 12%, sollte aber beachtlich gesteigert werden können, wenn es gelingt, die Ausbeute der Carboxylierung mittels Grignardreaktion signifikant zu erhöhen. An dieser Route ist vorteilhaft, dass die

Produkte aller Reaktionsschritte problemlos gereinigt werden konnten, wodurch eine Maßstabsvergrößerung dieser Route ebenso problemlos durchzuführen sein sollte. Die Auftrennung der cis-/trans-Isomere von Fluoren **36** und **37** gelang selbst mit Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC, *High Performance Liquid Chromatography*) nicht; dies spielt jedoch keine Rolle, da durch die anschließende Hydrierung der Doppelbindung die Stereoinformation verloren geht. Vorteilhaft konnte bei diesem Syntheseweg mit der Einführung der Aminofunktion gleichzeitig die Benzyloxycarbonyl-Schutzgruppe (Cbz) eingeführt werden.

Mit dieser Syntheseroute ist es damit gelungen, Fluoren **40** erfolgreich zu synthetisieren. Im Vergleich zu dem zweiten Syntheseweg (Schema 3.3) waren nur fünf Reaktionsschritte notwendig, um Fluoren **40** darzustellen. Es konnte erfolgreich die Alkylkette eingeführt werden, die für verbesserte Löslichkeit erforderlich ist. Dieser Syntheseweg über fünf Reaktionsschritten ergab eine höhere Gesamtausbeute von 12% als dies nach dem zweiten Syntheseweg mit einer Gesamtausbeute von 9% der Fall war.

3.1.1.2 Untersuchungen zur Synthese unsymmetrischer Metallocensandwichkomplexe

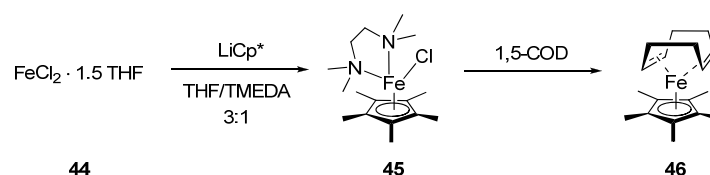
Für die Synthese von unsymmetrischen Ferrocenverbindungen sind eine Vielzahl von Methoden bekannt. Jedoch führt die Funktionalisierung von Ferrocen, zum Beispiel mittels Friedel-Crafts-Reaktionen, in den meisten Fällen zu monofunktionalisierten Sandwichkomplexen oder zu symmetrischen di- und polysubstituierten Ferrocenen. Nach einer ersten Monofunktionalisierung ist die Reaktivität des un-funktionalisierten Cyclopentadienylliganden im Allgemeinen so stark verringert, dass die folgenden Funktionalisierungen nur begrenzt ablaufen. Andererseits sind Synthesemethoden bekannt, die nicht unmittelbar von Ferrocen ausgehen. Hierbei verlaufen die meisten Synthesen über Halbsandwichkomplexe des Eisens, die bei RT nicht sehr stabil sind. Es wird berichtet, dass, ausgehend von Eisen(II)-chlorid, nur symmetrische Sandwichkomplexe dargestellt werden konnten, da nach Koordination des ersten Cp-Liganden die Koordination des zweiten Cp-Rings sehr schnell stattfindet.^[78] Schneider und Mitarbeiter gelang es jedoch, unter Verwendung von Eisen(II)-chlorid unsymmetrische Eisensandwichkomplexe darzustellen (Schema 3.6).^[79]



Schema 3.6: Darstellung eines unsymmetrischen Sandwichkomplexes mit Indenylpropan nach Schneider und Mitarbeiter.^[79]

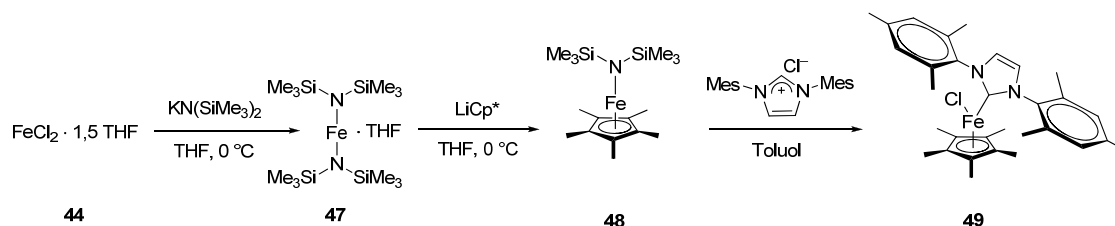
Hierzu setzten sie deprotoniertes Indenylpropan in einer 1:1-Mischung mit Natriumcyclopentadienyl (NaCp) und FeCl₂ bei -78 °C um. Die Ausbeute an unsymmetrischen Sandwichkomplex betrug jedoch nur 21%. Für Indenyl- sowie Fluorenylliganden ist bekannt, dass zunächst das Metall über eine η⁶-Koordination zum Benzolring bindet und anschließend eine reversible, haptotropische Umlagerung

zu einer η^5 -Koordination erfolgt.^[80] Die Umsetzung von $\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1.5}$ mit substituierten Cyclopentadienylmetallsalzen in einem THF/TMEDA (3:1) Gemisch führt zu einem Halbsandwichkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{TMEDA})\text{Cl}]$, der kristallographisch charakterisiert werden konnte.^[81] Entzieht man dem Komplex den TMEDA-Liganden, so kommt es zur Disproportionierung. Jonas und Mitarbeiter konnten zeigen, dass der Halbsandwichkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{TMEDA})\text{Cl}]$ **45** mit 1,5-Cyclooctadien zu Komplex **46** reagiert (Schema 3.7).^[81] Schneider und Mitarbeiter verwendeten diesen Komplex zur Synthese von Indenylkomplex **42** analog Schema 3.6.^[79] Dementsprechend sollte der Halbsandwichkomplex mit einem weiteren, substituierten Cyclopentadienylmetallsalz zu einem unsymmetrischen Sandwichkomplex reagieren.



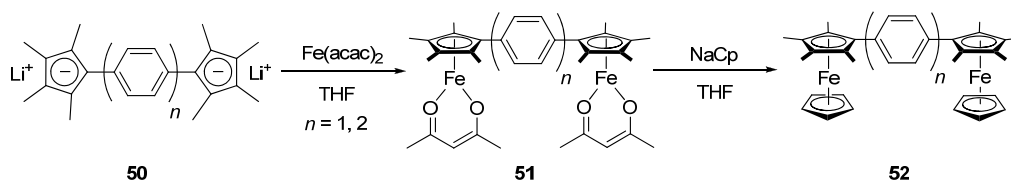
Schema 3.7: Darstellung eines unsymmetrischen Sandwichkomplexes **46** aus Halbsandwichkomplex **45**.^[81]

Weiterhin ist bekannt, dass Eisen(II)-chlorid mit $\text{KN}(\text{Me}_3\text{Si})_2$ und Lithiumpentamethylcyclopentadienyl (LiCp^*) stabile Halbsandwichkomplexe bildet (Schema 3.8), die mit substituierten Cp-Liganden ebenfalls zu unsymmetrischen Sandwichkomplexen führen sollten.^[82] Es wurden bereits *N*-heterocyclische Carbene mit dem $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\{\text{CpMe}_5\}]$ erfolgreich umgesetzt.^[83]



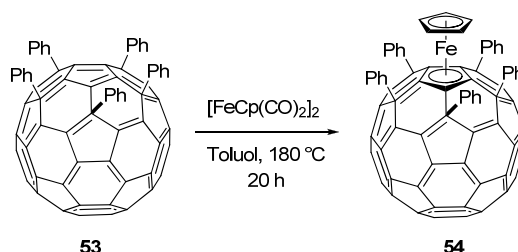
Schema 3.8: Darstellung eines Eisen-Halbsandwichkomplexes mit *N*-heterocyclischen Carbenliganden.^[83]

Ausgehend von Eisen(II)-acetylacetonat entwickelten Manriquez und Mitarbeiter eine Methode, bei der der Halbsandwichkomplex $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{acac})]$ (acac = Acetylacetonat) als Zwischenstufe gebildet wurde, der dann mit substituierten Cyclopentadienylmetallsalz zum unsymmetrischen Sandwichkomplex reagiert (Schema 3.9).^[78] Dieser Halbsandwichkomplex ist allerdings nur bei RT unter Inertgasatmosphäre stabil.



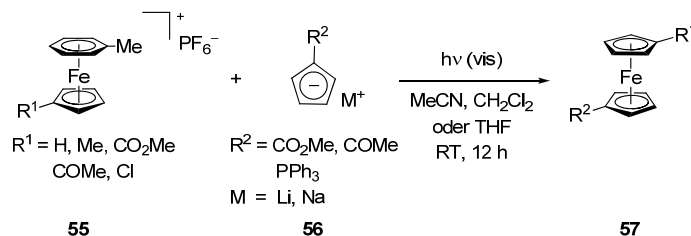
Schema 3.9: Synthese von *p*-phenyl- und *p*-biphenylverbrückten, unsymmetrischen Ferrocensandwichkomplexen nach Manriquez und Mitarbeiter.^[78]

Das $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ Dimer reagiert bei erhöhter Temperatur mit substituierten Cyclopentadienen, wie Nakamura und Mitarbeiter zeigten.^[84] Hierbei wurden C_{60} -Fullerene **53** zum Pentaphenyl-Bucky-Ferrocenes **54** umgesetzt (Schema 3.10). Diese Methode wurde bisher noch nicht auf andere substituierte Cyclopentadiene übertragen, was einen Syntheseweg eröffnet, der zu unsymmetrischen Sandwichkomplexen führen könnte. Allerdings ist diese Methode dann nur auf unsymmetrische Sandwichkomplexe mit Cyclopentadien als zweiten Liganden beschränkt.



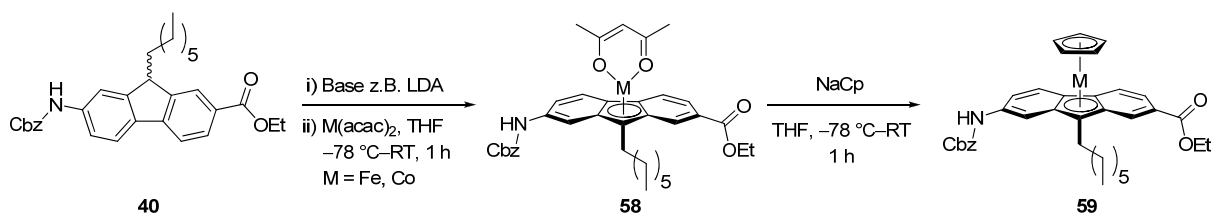
Schema 3.10: Darstellung eines Pentaphenyl-Bucky-Ferrocens nach Nakamura und Mitarbeiter.^[84]

Durch Arbeiten von Nakamura und Mitarbeiter ist weiterhin bekannt, dass Fullerene mit $[\text{CpFe}(\text{MeCN})_3](\text{PF}_6)$ erfolgreich funktionalisiert werden können.^[85] In einer weiteren Methode entwickelten Astruc und Mitarbeiter eine photolytische Synthese von funktionalisierten, insbesondere unsymmetrisch funktionalisierten Ferrocenen unter Verwendung von sichtbarem Licht (Schema 3.11).^[86] Hierbei wird $[\text{CpFe}(\eta^6\text{-Aren})](\text{PF}_6)$ mit einem substituierten Cyclopentadienylmetallsalz unter Belichtung umgesetzt.



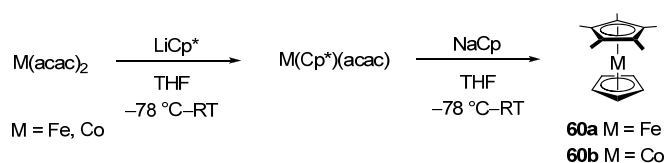
Schema 3.11: Darstellung von unsymmetrisch funktionalisierten Ferrocensandwichkomplexen nach Astruc und Mitarbeiter.^[86b]

In dieser Arbeit sollten unsymmetrische Sandwichkomplexe mit Eisen und Cobalt als Zentralatom dargestellt werden. Hierfür sollte der folgende Syntheseweg in Anlehnung an Manriquez und Mitarbeiter erprobt werden (Schema 3.12).^[78] Mittels Base, zum Beispiel Lithiumdiisopropylamid (LDA), sollte das Fluoren **40** an Position C-9 deprotoniert und mit $\text{M}(\text{acac})_2$ ($\text{M} = \text{Fe, Co}$) bei -78°C in THF umgesetzt werden. Der hierbei entstehende Halbsandwichkomplex **58** sollte anschließend mit NaCp zu Sandwichkomplex **59** reagieren. Bei erfolgreicher Synthese eröffnet sich dann durch Variation des NaCp -Liganden ein Weg, das Redoxpotential des Elektronendonors bzw. -akzeptors zu verändern und den Erfordernissen der Anwendung anzupassen.



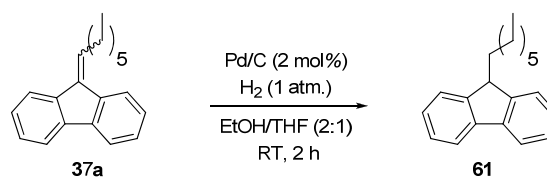
Schema 3.12: Geplanter Weg zur Synthese des unsymmetrischen Sandwichkomplex **59**.

Für die Darstellung der unsymmetrischen Sandwichkomplexe wurde zunächst die Synthese von Manriquez und Mitarbeiter zur Darstellung von Sandwichkomplex **60a**, **b** untersucht, da alle Ausgangsstoffe kommerziell erhältlich waren.^[78] Eisen(II)-acetylacetonat wurde mit LiCp* bei -78 °C umgesetzt und anschließend NaCp, ebenfalls bei -78 °C , zugegeben (Schema 3.13). Der erste Reaktionsschritt wurde jeweils für eine Stunde bzw. über Nacht bei RT durchgeführt. Nach Zugabe von NaCp ergaben beide Reaktionen nur Reaktionsprodukt mit sehr geringer Ausbeute, das zudem grundsätzlich aus Mischungen von Sandwichkomplex **60a** und Ferrocen bestand, wobei Ferrocen immer im Überschuss vorlag.



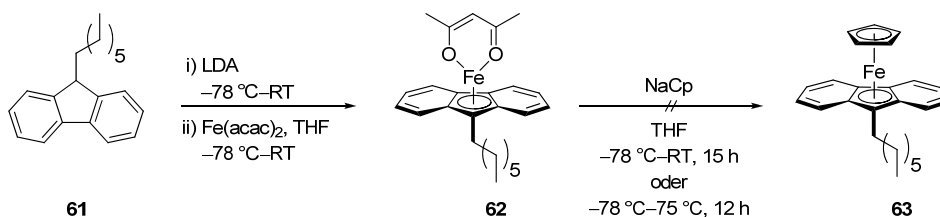
Schema 3.13: Synthese eines unsymmetrischen Sandwichkomplexes in Anlehnung an Manriquez und Mitarbeiter.^[78]

In Fortsetzung wurde bei dieser Reaktion Cobalt anstelle von Eisen als Metall eingesetzt. Hierbei wurde nach Umsetzung über Nacht kein unsymmetrischer Cobalt-Komplex **60b** erhalten. Möglicherweise ist die Reaktivität des LiCp* nicht ausreichend, da dieses in THF nur eine Suspension bildet. Um die Reaktion nicht nur hinsichtlich Lithiumpentamethylcyclopentadienyl zu überprüfen, wurde zusätzlich Fluoren **61** synthetisiert und parallel bei den Untersuchungen eingesetzt (Schema 3.14). Fluoren **37a** ist ein Nebenprodukt bei der Synthese von Fluoren **37**.



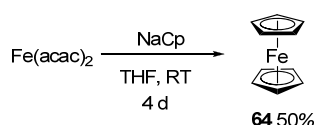
Schema 3.14: Hydrogenolyse von Fluoren **61**.

Hierbei wurde zunächst LDA aus *N,N*-Diisopropylamin und *n*-Butyllithium bei -78 °C dargestellt. Dieses wurde mit Fluoren **61** bei -78 °C umgesetzt und für 30 min auf RT erwärmt (Schema 3.15). Anschließend wurde erneut abgekühlt und Fe(acac)₂ bei -78 °C zugegeben und für drei Stunden bzw. über Nacht bei RT gerührt. Im zweiten Schritt wurde Natriumcyclopentadienyl, ebenfalls bei -78 °C , zugegeben und eine bzw. 15 h bei RT oder zwölf Stunden bei 75 °C gerührt.



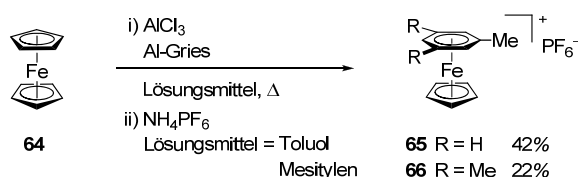
Schema 3.15: Synthese von unsymmetrischem Eisen(II)-Sandwichkomplex **63**.

Bei allen Reaktionen verlief die Synthese der unsymmetrischen Sandwichkomplexe mit Eisen und 9-Heptyl-9*H*-fluoren in Anlehnung an Manriquez und Mitarbeiter nicht erfolgreich. Aus diesem Grund wurde untersucht, ob Eisen(II)-acetylaceton mit NaCp zu Ferrocen **64** reagiert (Schema 3.16). Bei dieser Umsetzung konnte das Ferrocen **64** mit 50% Ausbeute isoliert werden.



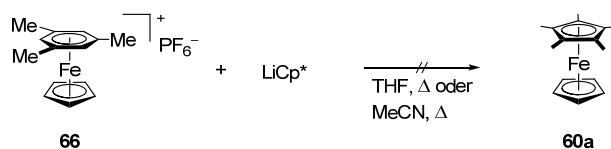
Schema 3.16: Synthese von Ferrocen **64** in Anlehnung an Manriquez und Mitarbeiter.^[78]

Es war daher notwendig, den unsymmetrischen Sandwichkomplex über den Syntheseweg von Astruc und Mitarbeiter darzustellen.^[86b] Dazu wurden die Eisen(II)-Arenkomplexe **65** bzw. **66** nach einer Vorschrift von Watts und Mitarbeiter synthetisiert (Schema 3.17).^[87]



Schema 3.17: Synthese des Vorläufereisen(II)-Komplexes **65** bzw. **66**.

Sowohl mit Toluol als auch mit Mesitylen gelang es, die Komplexe **65** bzw. **66** darzustellen. Es ist bekannt, dass dieser Eisen(II)-Arenkomplex unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht mit substituierten Cyclopentadienylsalzen von Natrium bzw. Lithium zu unsymmetrischen Sandwichkomplexen reagiert.^[88] Diese Reaktion wurde zunächst mit LiCp* unter verschiedenen Reaktionsbedingungen erprobt (Schema 3.18).

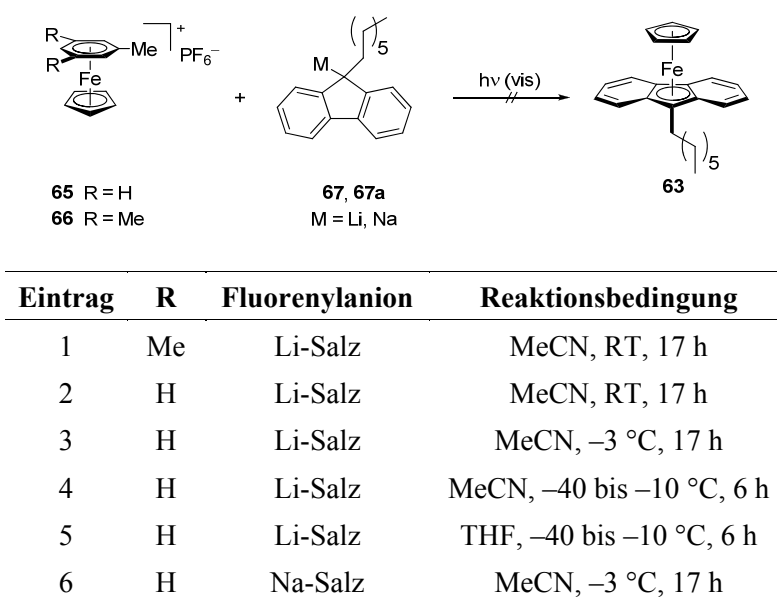


Schema 3.18: Synthese des unsymmetrischen Eisen(II)-Sandwichkomplexes in Anlehnung an Astruc und Mitarbeiter.^[88]

Bei Erhitzen in THF gelang es nicht, Mesitylen durch Pentamethylcyclopentadien auszutauschen. Möglicherweise ist dies auf die schlechte Löslichkeit von LiCp* in THF zurückzuführen. Ebenfalls führte die Reaktion unter Erhitzen in Acetonitril nur zur Zersetzung des Startmaterials. Komplex **65**

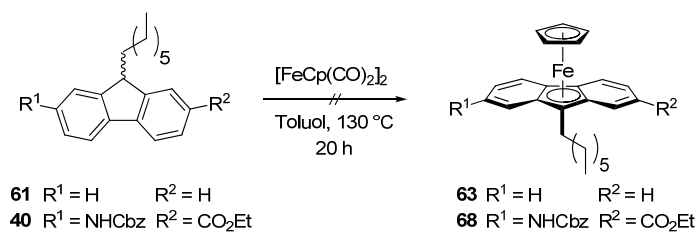
bzw. **66** bilden mit Acetonitril $[(Cp)Fe(NCMe)_3](PF_6)$ -Komplexe, die über -40 °C instabil sind.^[88] Anstelle des $LiCp^*$ wurde das Lithiumsalz des Fluorenanions **67** eingesetzt und verschiedene Reaktionsbedingungen erprobt (Tabelle 3.3). Dieses wurde aus Fluoren **61** mit LDA in THF dargestellt und zu den Eisenkomplex **65** bzw. **66** zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde anschließend über Nacht mit sichtbarem Licht (100 W Glühlampe) bestrahlt, da die Eisenkomplexe **65** bzw. **66** Licht im sichtbaren Bereich absorbieren (394 nm und 460 nm). Auch nach dieser Variation wurde lediglich Fluoren **61** isoliert. Möglicherweise war die Energie der Glühlampe nicht ausreichend, um die Arenliganden photochemisch zu dekoordinieren, so dass der Fluorenylligand nicht koordinieren konnte.

Tabelle 3.3: Reaktionsbedingungen zur Synthese von Sandwichkomplex **63**.^[86a, 86b]



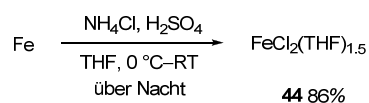
In allen Fällen wurde kein unsymmetrischer Sandwichkomplex gebildet. Wird die Reaktion in THF durchgeführt oder das Natriumsalz des Fluorens **67a** eingesetzt, so wird ebenfalls kein unsymmetrischer Sandwichkomplex erhalten. Möglicherweise ist das Fluorengerüst sterisch für die Umsetzung entsprechend dem Synthesevorschlag von Astruc und Mitarbeiter zu anspruchsvoll.

In Anlehnung an die Arbeiten von Nakamura und Mitarbeiter wurden daher die Fluorenverbindungen **40** bzw. **61** mit dem $[FeCp(CO)_2]_2$ -Dimer unter thermischen Bedingungen umgesetzt (Schema 3.19).^[84] Auch diese Experimente zeigten, dass Fluoren **61** nicht mit dem Carbonylisen(II)-Dimer reagierte. Es wurde lediglich das Startmaterial isoliert. Bei der Umsetzung von Fluoren **40** wurde ebenfalls kein Produkt erhalten. Hier wurde lediglich die Cbz-Schutzgruppe vom Amin unter den thermischen Reaktionsbedingungen abgespalten. Die von Nakamura und Mitarbeiter gewählte Temperatur lag mit 180 °C höher als die in dieser Reaktion gewählte Temperatur von 130 °C , was möglicherweise als Ursache für den unerwarteten Verlauf der Reaktion angesehen werden kann.



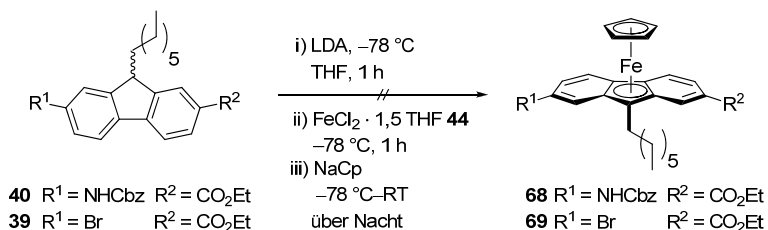
Schema 3.19: Synthese des unsymmetrischen Sandwichkomplexes **63** bzw. **68** in Anlehnung an Nakamura und Mitarbeiter.^[84]

Weitere Experimente sollten entsprechend einer Vorschrift von Schneider und Mitarbeiter realisiert werden.^[79] Hierbei wurde zunächst der THF-Komplex des Eisen(II)-chlorids **44** mit einer Ausbeute von 86% synthetisiert (Schema 3.20).



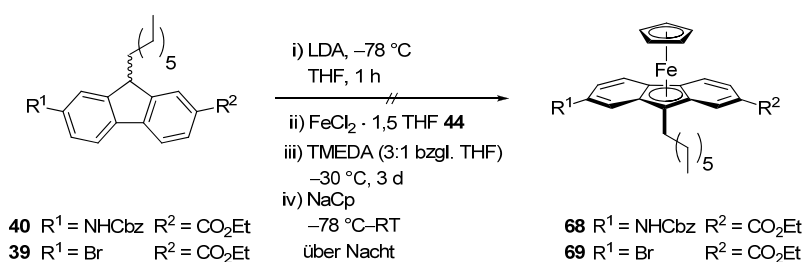
Schema 3.20: Synthese von FeCl₂(THF)_{1.5} **44**.

Ausgehend von Fluoren **39** bzw. **40** wurde das Fluorenylanion mit LDA dargestellt und anschließend mit dem THF-Komplex des Eisen(II)-chlorids **44** und NaCp umgesetzt (Schema 3.21). Die Reaktion führte wiederum sowohl mit als auch ohne Carbamatfunktionalisierung nicht zu den Produkten **68** bzw. **69**.



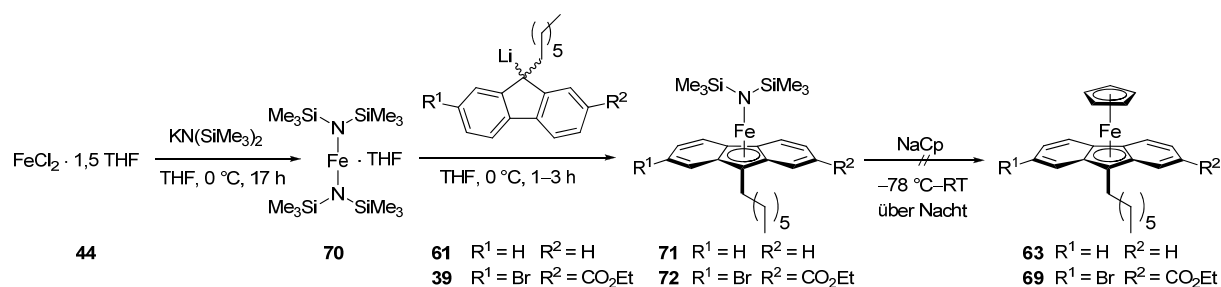
Schema 3.21: Untersuchung zur Synthese des unsymmetrischen Sandwichkomplexes **68** bzw. **69**.

In einer weiteren Arbeit beschrieben Schneider und Mitarbeiter die Umsetzung von FeCl₂(THF)_{1.5} **44** mit substituierten Cyclopentadienylmetallsalzen in einem THF/Tetramethylethylendiamin-Gemisch (THF/TMEDA, 3:1), was zu einem Halbsandwichkomplex [(η⁵-C₅R₅)Fe(TMEDA)Cl] führte.^[89] Der Einsatz von TMEDA wurde unter Verwendung von Fluoren **39** bzw. **40** erprobt. Auch diese Vorgehensweise führte nicht zu Produkt **68** bzw. **69** (Schema 3.22).



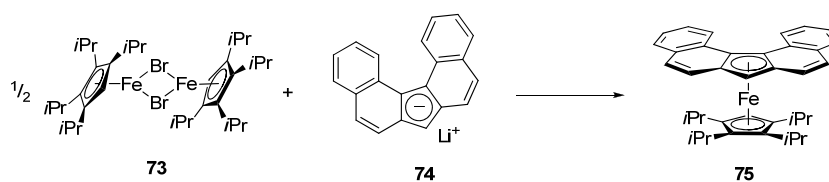
Schema 3.22: Untersuchung zur Synthese der unsymmetrischen Sandwichkomplexe **68** bzw. **69**.

Es ist bekannt, dass Eisens(II)-chlorid mit $\text{KN}(\text{Me}_3\text{Si})_2$ und LiCp^* stabile Halbsandwichkomplexe bildet.^[82] Zur Evaluierung dieses Weges wurde zunächst der Diamidoeisen(II)-Komplex **70** synthetisiert und mit frisch dargestelltem Fluorenylanion von Verbindung **39** bzw. **61** zum Halbsandwich **71** bzw. **72** umgesetzt (Schema 3.23). Die geplante Charakterisierung der Zwischenstufe **71** bzw. **72** mittels NMR-Spektroskopie konnte jedoch nicht durchgeführt werden, da paramagnetische Verunreinigungen die Messung signifikant störten. Dennoch wurde die Umsetzung dieser Zwischenstufe mit Natriumcyclopentadien realisiert, was jedoch ebenfalls nicht zu Produkt **63** bzw. **69** führte.



Schema 3.23: Untersuchung zur Synthese der unsymmetrischen Sandwichkomplexe **63** bzw. **69**.

Im folgenden Versuch sollte durch Einsatz eines unfunctionalisierten Fluorenger\u00fcstes in dieser Reaktion ein m\u00f6glicher Einfluss von Funktionalisierungen am Fluorenger\u00fcst auf die Komplexierung des Eisens ausgeschlossen werden; jedoch konnte auch auf diesem Weg das Produkt nicht erhalten werden. M\u00f6glicherweise verhindert die Alkylkette des Fluorenger\u00fcstes eine Komplexierung des Eisens. Symmetrische Fluorenyleisen-Komplexe wurden von Vecchio^[90] und Mitarbeiter beschrieben, wohingegen keine Beispiele f\u00fcr unsymmetrische Fluorenyleisen-Sandwichkomplexe bekannt sind. Thiel und Mitarbeiter berichteten von der Synthese und Charakterisierung von unsymmetrischen benzannulierten Fluorenyleisen-Komplexen (Schema 3.24).^[91] Dibenzo[*c,g*]fluorenid hat jedoch eher die elektronische Struktur des Cp-Liganden als die des Fluorenylliganden, wobei der zentrale F\u00fcnftring ein konjugiertes π -System aufweist.



Schema 3.24: Darstellung des unsymmetrischen Dibenzo[*c,g*]fluorenyleisen-Komplexes.^[91a]

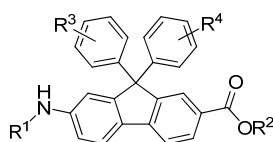
Dies k\u00f6nnte ein geeigneter Ansatz sein, um bei weiterf\u00fchrenden Untersuchungen auf diesem Weg nach entsprechender Funktionalisierung unsymmetrische Sandwichkomplexe darzustellen. Die Funktionalisierung sollte dabei an C-5 und C-9 Position erfolgen.

F\u00fcr die Synthese von unsymmetrischen Sandwichkomplexen wurden Fluorenylgruppen in unterschiedlichen Reaktionssequenzen synthetisiert. Trotz Anwendung unterschiedlichster Darstellungsverfahren und Reaktionsbedingungen gelang es nicht, aus den dargestellten Fluorenylgruppen

unsymmetrische Ferrocen- bzw. Cobaltocensandwichkomplexe darzustellen. Um die Zielstellung der Arbeit dennoch realisieren zu können, war es notwendig, Elektronenüberträger auf vollständig organischer Basis als Alternative zu entwickeln und zu untersuchen, ob diese als Elektronenüberträger für die Ruthenium(II)-Komplexe geeignet sind.

3.1.2 Darstellung von Elektronendonoren auf organischer Basis

Für die Synthese von Elektronendonoren auf vollständig organischer Basis wurde ebenfalls das Fluorengerüst als Grundbaustein verwendet (Abbildung 3.2), da einerseits bereits entwickelte Synthesewege von Kapitel 3.1.1.1 angewendet werden und andererseits eine lineare Anordnung des Rückgrats der Elektronenüberträger generiert werden können. Hierbei sollten in der C-9 Position verschiedene Methoxyarylgruppen sowie Triarylamine eingeführt werden. Die Verbindungen sollten bereits in einer frühen Stufe der Synthese elektrochemisch charakterisiert werden, um sie anhand des Oxidationspotentials auf ihre Eignung als potentielle Elektronendonoren vorab zu bewerten.

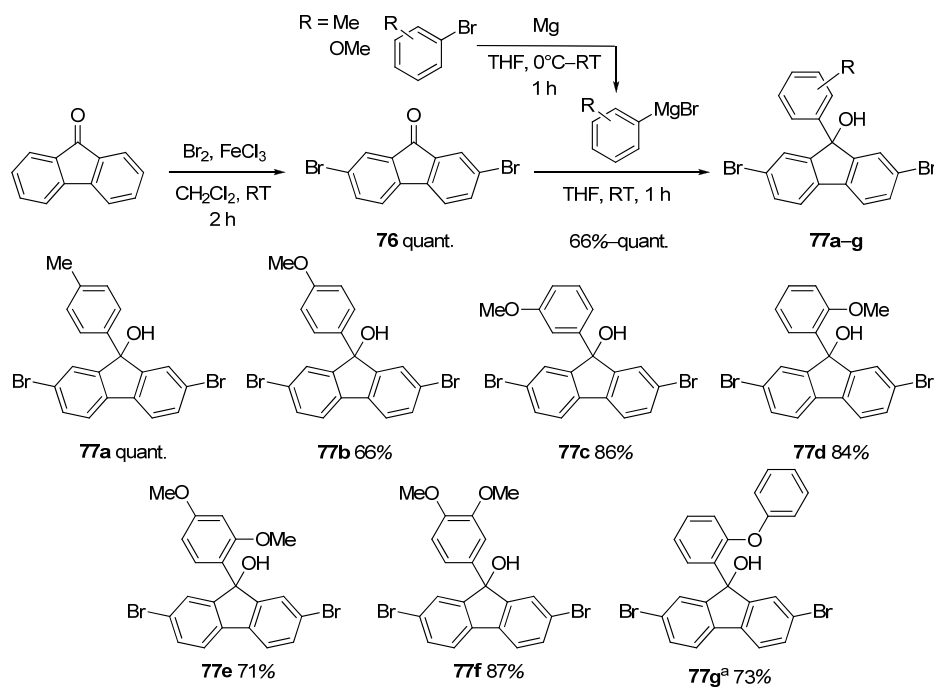


20

Abbildung 3.2: Elektronenüberträger auf organischer Basis. R^1 , R^2 = Schutzgruppe; R^3 , R^4 = Funktionalität.

3.1.2.1 Darstellung von methoxyaryl-basierten Elektronendonoren

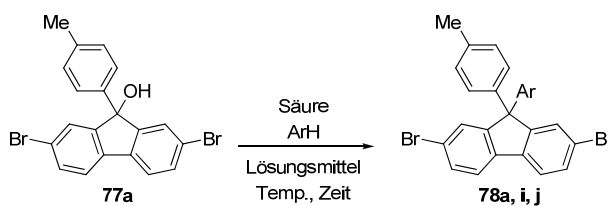
Fluorenone wurden in einer ersten Reaktion zu 2,7-Dibromfluorenon **76** bromiert und das entstandene Dibromfluorenon in einer zweiten Reaktion mittels Grignardaddition mit einer Reihe von methoxybasierten Elektronendonoren **77a–f** umgesetzt (Schema 3.25). Der Grignard wurde *in situ* aus den entsprechenden Arylbromiden dargestellt. Fluorenonol **77g** wurde durch *ortho*-Lithiierung von Diphenylether mit anschließender Addition an 2,7-Dibromfluorenon **76** erhalten.



Schema 3.25: Grignardaddition an Fluorenon **76**. [a] Verbindung **77g** wurde durch *ortho*-Lithiierung (bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis RT für eine Stunde) und anschließender Addition an 2,7-Dibromfluorenon synthetisiert.

Für die Friedel-Crafts-Alkylierung zur Einführung von verschiedenen Resten in der C-9 Position wurde einerseits Trifluormethansulfonsäure bzw. Methansulfonsäure in äquivalenten Mengen und andererseits Trifluormethansulfonsäure in katalytischen Mengen eingesetzt (Tabelle 3.4).^[92]

Tabelle 3.4: Reaktionsbedingungen zur Optimierung der Friedel-Crafts-Alkylierung bei der Synthese der fluorenbasierten Elektronenüberträgern **78a**, **78i** und **78j**.

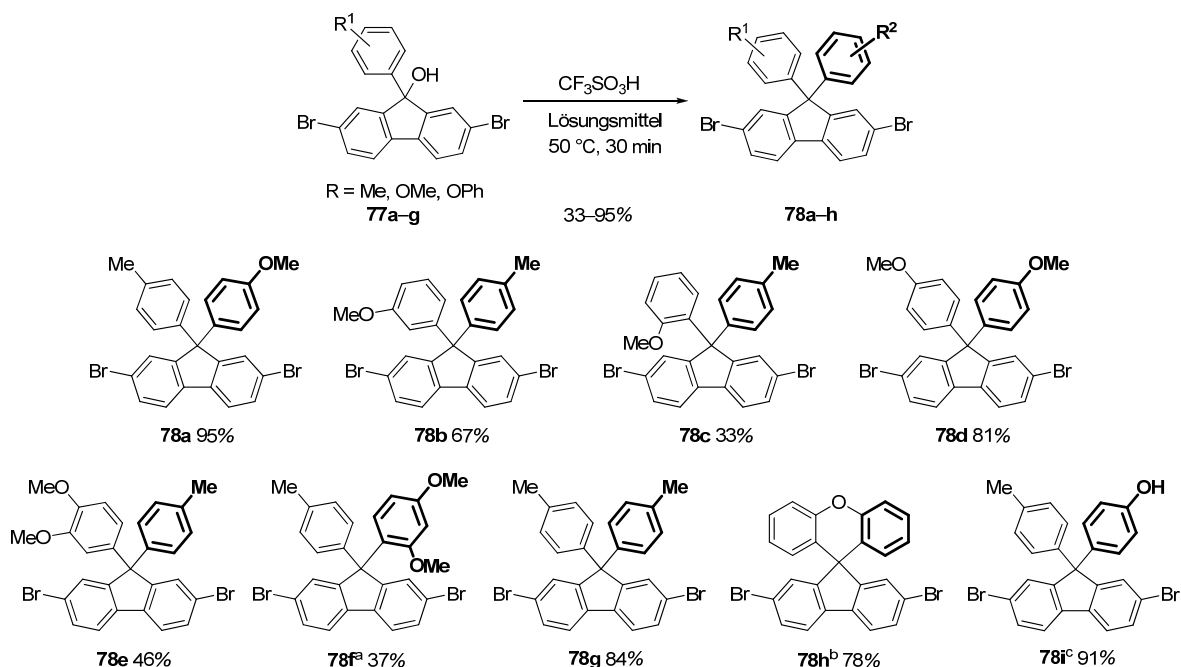


Eintrag	ArH	Lösungsmittel	Säure	Bedingungen	Ausbeute
1	Anisol	Anisol	F ₃ CSO ₃ H (1.0 Äq.)	50 °C, 10 min	72%
2	Anisol	Anisol	F ₃ CSO ₃ H (1.0 Äq.)	50 °C, 20 min	95%
3	Anisol	Anisol	F ₃ CSO ₃ H (10 mol%)	50 °C, 30 min	74%
4	Anisol	Anisol	MeSO ₃ H (1.0 Äq.)	50 °C, 30 min	67%
5	Phenol	Dichlormethan	F ₃ CSO ₃ H (1.0 Äq.)	RT, 2 h	– ^a
6	Phenol	Phenol	F ₃ CSO ₃ H (1.0 Äq.)	50 °C, 2 h	91%
7	Ferrocen	Dichlormethan	F ₃ CSO ₃ H (1.0 Äq.)	RT, 2 h	– ^a
8	Ferrocen	THF	F ₃ CSO ₃ H (1.0 Äq.)	50 °C, 1 h	– ^a

[a] Kein Produkt erhalten.

Die Reaktion verlief sowohl beim Einsatz der starken Trifluormethansulfonsäure als auch beim Einsatz der schwächeren Methansulfonsäure erfolgreich (Tabelle 3.4, Eintrag 2 und 4). Es zeigte sich jedoch, dass ein nahezu vollständiger Umsatz nur erhalten wird, wenn ein Äquivalent Trifluormethansulfonsäure verwendet wird (Tabelle 3.4, Eintrag 2 und 3). Folglich wurden für die weiteren Untersuchungen die Reaktionsbedingungen aus Tabelle 3.4, Eintrag 2 angewendet. Eine Einführung von Phenol führte in Dichlormethan zu keinem Produkt (Tabelle 3.4, Eintrag 5), wohingegen die Reaktion in Phenol als Lösungsmittel bei 50 °C erfolgreich verlief (Tabelle 3.4, Eintrag 6). Diese Ergebnisse zeigen, dass ein großer Überschuss an aromatischen Reagenz und Temperaturen von 50 °C zur Darstellung von Fluoren **78i** notwendig sind. Die Einführung von Ferrocen war unter Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel (Tabelle 3.4, Eintrag 7) und bei erhöhter Temperatur (Tabelle 3.4, Eintrag 8) nicht erfolgreich.

Die Synthese von verschiedenen 9,9-Diarylfluorenen **78a–i** wurde mittels trifluormethansulfonsäure-katalysierter Friedel-Crafts-Alkylierung in Toluol, Anisol, 1,3-Dimethoxybenzol sowie Phenol durchgeführt (Schema 3.26).^[92] Der sterische Anspruch der Methoxysubstituenten führte teilweise zur Retro-Friedel-Crafts-Reaktion, was die geringe Ausbeute von Fluoren **78c** bzw. **78f** erklärt. Bei beiden Reaktionen konnte Fluoren **78g** in Ausbeuten von 44% bzw. 46% isoliert werden. Bei der Friedel-Crafts-Alkylierung von Fluorenol **78e** in Toluol wurde nicht Fluoren **78f** erhalten, sondern ausschließlich Fluoren **78g** aufgrund der Retro-Friedel-Crafts-Reaktion. Für die Synthese von Fluoren **78h** konnte die Reaktion in Dichlormethan als Lösungsmittel bei RT erfolgreich durchgeführt werden. Verbindung **78g** und **78h** wurden als Vergleichssubstanzen dargestellt.

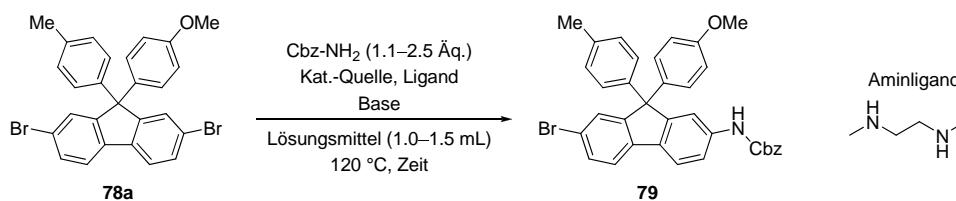


Schema 3.26: Friedel-Crafts-Alkylierung von Fluorenol **77a–g**. [a] Verbindung **78f** wurde in 1,3-Dimethoxybenzol als Lösungsmittel dargestellt, [b] Verbindung **78h** wurde in Dichlormethan bei RT dargestellt, [c] Verbindung **78i** wurde in Phenol als Lösungsmittel dargestellt.

An Fluoren **78a** wurden die anschließenden Reaktionsschritte der Amin- bzw. Carboxylfunktionalisierung untersucht, um optimale Reaktionsbedingungen zu ermitteln. Um die Amino-

funktionalität durch eine Amidierung einzuführen (Tabelle 3.5), wurden in der Literatur beschriebene Reaktionsbedingungen auf Verbindung **78a** übertragen.

Tabelle 3.5: Reaktionsbedingungen zur Optimierung der Amidierung zur Synthese von Fluoren **79**.



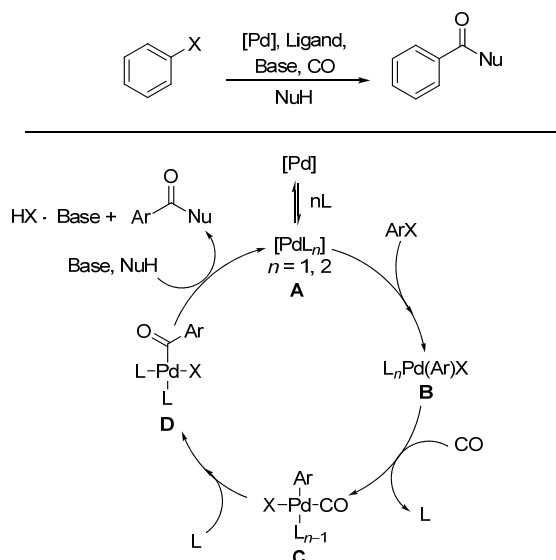
Eintrag	Kat.-Quelle	Ligand	Reaktionsbedingungen	Ausbeute ^a
1 ^[93]	Pd(OAc) ₂ (5 mol%)	XPhos (10 mol%)	Cs ₂ CO ₃ (1.5 Äq.), Dioxan, 16 h	– ^b
2 ^[93]	Pd(OAc) ₂ (5 mol%)	XPhos (10 mol%)	Cs ₂ CO ₃ (1.5 Äq.), Toluol, 17 h	– ^b
3 ^[77a]	Pd(OAc) ₂ (5 mol%)	Xantphos (10 mol%)	Cs ₂ CO ₃ (1.5 Äq.), Dioxan, 20 h	– ^b
4 ^[92]	Pd(OAc) ₂ (5 mol%)	PtBu ₃ (10 mol%)	NaOtBu (2.0 Äq.), Toluol, 17 h	– ^b
5 ^[94]	Pd ₂ (dba) ₃ (5 mol%)	XPhos (10 mol%)	NaOtBu (1.5 Äq.), Toluol, 17 h	– ^b
6 ^[77b]	CuI (10 mol%)	Amin (20 mol%)	K ₂ CO ₃ (2.5 Äq.), Toluol, 65 h	39% (+ 45%)
7 ^{[77b], c}	CuI (10 mol%)	Amin (20 mol%)	K ₂ CO ₃ (2.5 Äq.), Toluol, 51 h	33% (+ 17%, 21% ^d)

[a] In Klammern Ausbeute an Startmaterial, [b] kein Produkt erhalten, [c] Cbz-NH₂ wurde schrittweise zur Reaktion zugegeben, [d] Ausbeute an doppelt amidierten Produkt.

Dabei führten alle Versuche unter Einsatz einer Palladiumquelle als Katalysator nicht zum Produkt **79** (Tabelle 3.5, Eintrag 1–5). Beim Einsatz von Kupfer(I)-iodid als Katalysator konnte ein Gemisch aus Produkt **79** (Ausbeute von bis zu 39%) und 45% Startmaterial erhalten werden, die chromatographisch getrennt werden konnten. Aufgrund der langen Reaktionszeit und der möglicherweise resultierenden Zersetzung des Benzylcarbamts bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C wurde das Benzylcarbammat schrittweise zur Reaktionsmischung zugegeben, um die Ausbeute an Produkt zu erhöhen (Tabelle 3.5, Eintrag 7). Diese veränderte Reaktionsführung ergab jedoch keine höhere Ausbeute an Verbindung **79**; es wurde weniger Startmaterial, jedoch auch doppelt mit Benzylcarbammat funktionalisiertes Produkt (21% Ausbeute) isoliert.

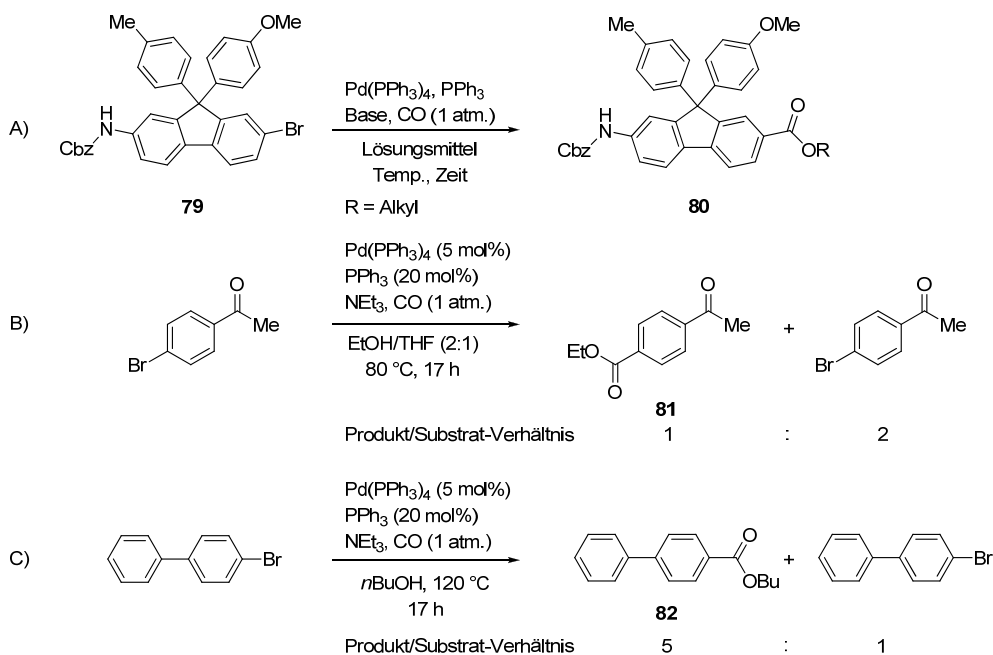
Die anschließende palladiumkatalysierte Carbonylierung wurde nach einer Vorschrift von Beller und Mitarbeiter durchgeführt.^[95] Carbonylierungen sind effiziente Methoden zur Einführung von Carbonylgruppen, da sie, im Gegensatz zu Grignardreaktionen, eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aufweisen.^[96] Die palladiumkatalysierte Alkoxy-carbonylierung wurde 1974 von Heck und Mitarbeiter entwickelt, wobei heutzutage eine große Anzahl von Palladiumkatalysatoren zur Verfügung stehen.^[97] Typische Reaktionen werden mit Arylhalogeniden bei erhöhter Temperatur in einer Kohlenstoffmonoxidatmosphäre von 1–50 bar durchgeführt. Als katalytischer Mechanismus wird angenommen, dass der zunächst gebildete Katalysator **A** durch oxidative Addition des Arylhalogenids Arylpalladiumintermediat **B** bildet (Schema 3.27).^[98] Anschließend koordiniert

Kohlenstoffmonoxid durch Austausch der Liganden. Am Komplex **C** insertiert nun Kohlenstoffmonoxid in die Palladium-Kohlenstoff-Bindung, so dass der Acyl-Komplex **D** entsteht. Im Anschluss reagiert der Acyl-Komplex **D** mit einem Nucleophil durch direkten Angriff an der Carbonylgruppe oder durch Koordination am Palladium, gefolgt von einer reduktiven Eliminierung, wobei das Produkt und Katalysator **A** entstehen. Bei einem direkten Angriff des Nucleophils an der Carbonylgruppe folgt abschließend eine reduktive Eliminierung von Halogenwasserstoff, wobei Katalysator **A** entsteht.



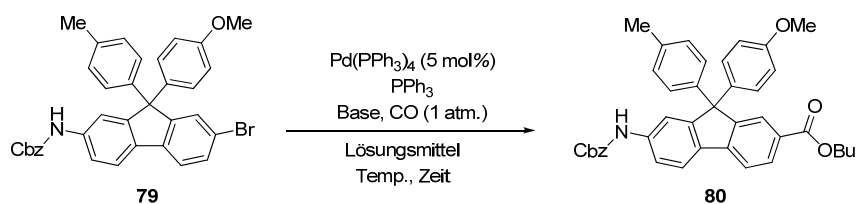
Schema 3.27: Katalytischer Mechanismus einer palladiumkatalysierten Carbonylierung (X = Halogen, Pseudohalogen).^[98]

Zur Evaluierung der optimalen Reaktionsbedingungen wurde die Alkoxy-carbonylierungsreaktion an dem von Beller und Mitarbeiter eingesetzten Modellsubstrat *p*-Bromacetophenon in Ethanol bei 80 °C erprobt (Schema 3.28, B). Bei diesem Substrat ist die oxidative Addition aufgrund des elektronenziehenden Effektes der Ketogruppe erleichtert. Dennoch wurde kein vollständiger Umsatz, sondern nur ein 1:2-Verhältnis (Produkt/Substrat) erhalten. Für die weitere Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde in einer Versuchsreihe *p*-Brombiphenyl anstelle von *p*-Bromacetophenon verwendet, da dieses Fluoren **79** ähnlicher ist (Schema 3.28, C). Um die Umsetzungen auch bei höheren Temperaturen durchführen zu können, wurde *n*-Butanol als Lösungsmittel und Nucleophil eingesetzt und die anderen Reaktionsparameter konstant gehalten. Bei 120 °C wurden ein 5:1-Verhältnis (Produkt/Substrat) erhalten. Am Ende der Reaktionszeit ist jedoch elementares Palladium aufgrund der höheren Temperaturen ausgefallen. In einem zweiten Optimierungsschritt wurde zur Stabilisierung des Palladium(0) das Katalysator/Ligand-Verhältnis von 1:8 auf 1:12 erhöht. Diese Veränderung der Reaktionsbedingungen führte zu keiner verbesserten Ausbeute und am Ende der Reaktionszeit wurde ebenfalls ausgefallenes, elementares Palladium beobachtet.



Schema 3.28: Palladiumkatalysierte Alkoxy-carbonylierung zur Einführung eines Carbonsäureesters. A) geplante Alkoxy-carbonylierung an Fluoren **79**, B) Alkoxy-carbonylierung an *p*-Bromacetophenon in Anlehnung an Beller und Mitarbeiter^[95], C) Alkoxy-carbonylierung an *p*-Brombiphenyl zur Ermittlung der optimalen Reaktionsbedingungen.

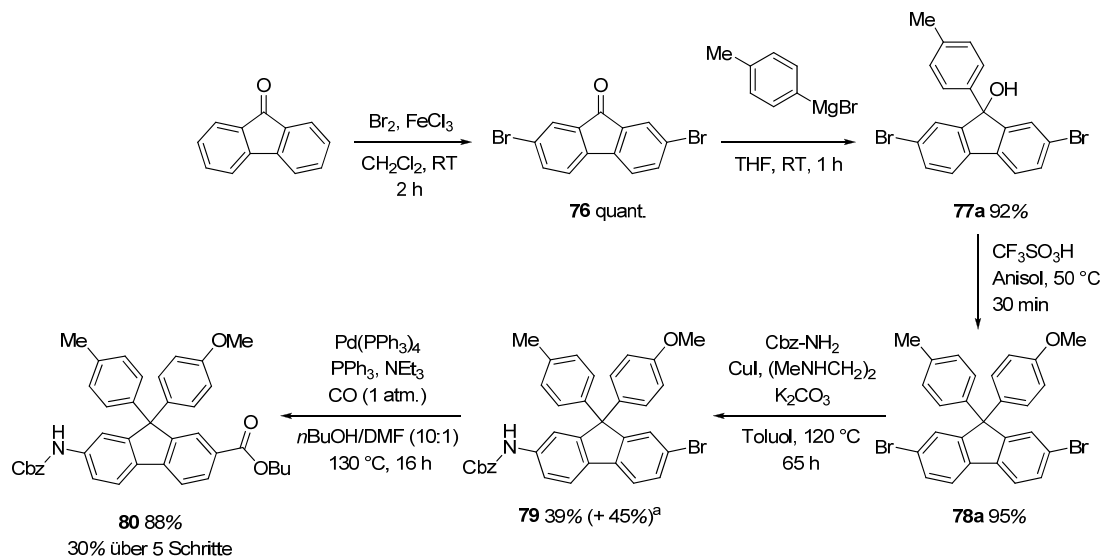
Die optimierten Reaktionsbedingungen wurden auf die Synthese von Fluoren **80** übertragen (Tabelle 3.6). Um die Löslichkeit zu verbessern, war es, abweichend von den Versuchen mit der Modellschubstanz, notwendig, ein zweites Lösungsmittel einzusetzen. Die Verwendung von *n*-Butanol/THF (Tabelle 3.6, Eintrag 1) führte zu keiner Produktbildung. Unter Verwendung von *n*-Butanol/DMF (Tabelle 3.6, Eintrag 2) wurde das Produkt **80** mit 46% Ausbeute erhalten. Nach weiteren Optimierungen konnte das Produkt **80** in eine Ausbeute von 88% dargestellt werden (Tabelle 3.6, Eintrag 7).

Tabelle 3.6: Reaktionsbedingungen zur Optimierung der Synthese von Fluren **80**.


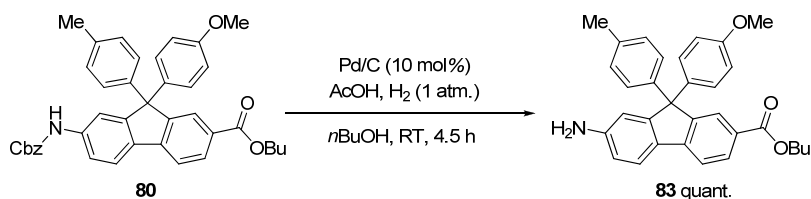
Eintrag	Verhältnis Pd/Ligand	Base (1.5 Äq.)	Lösungsmittel	Temp./Zeit	Ausbeute ^d
1	1:8	NEt ₃	<i>n</i> BuOH/THF 2:1	130 °C/17 h	— ^e
2	1:8	NEt ₃	<i>n</i> BuOH/DMF 6:1	130 °C/16 h	46%
3	1:12	NEt ₃	<i>n</i> BuOH/DMF 9:1	130 °C/16 h	39%
4 ^a	1:8	DIPEA	<i>n</i> BuOH/DMF 10:1	130 °C/17 h	65%
5 ^{a, b}	1:2	DIPEA	<i>n</i> BuOH/DMF 10:1	130 °C/16 h	64% (+ 26%)
6 ^a	1:8	NEt ₃	<i>n</i> BuOH/DMF 10:1	130 °C/16 h	74%
7 ^{a, c}	1:8	NEt ₃	<i>n</i> BuOH/DMF 10:1	130 °C/17 h	88%

[a] Unter wasserfreien Reaktionsbedingungen durchgeführt, [b] Pd-Quelle = Pd(OAc)₂ (5 mol%), Ligand = dppp (10 mol%) (1,3-Bis(diphenylphosphino)propan), [c] Pd-Quelle = Pd(OAc)₂ (5 mol%), Ligand = PPh₃ (40 mol%), [d] in Klammern Ausbeute an isoliertem Startmaterial, [e] kein Produkt erhalten.

Die Synthese des potentiellen Elektronenüberträgers **80** konnte somit erfolgreich realisiert werden und ergab über fünf Schritte eine Gesamtausbeute von 30% (Schema 3.29).


Schema 3.29: Synthese von Elektronenüberträger **80**. [a] Ausbeute an Startmaterial **78a**.

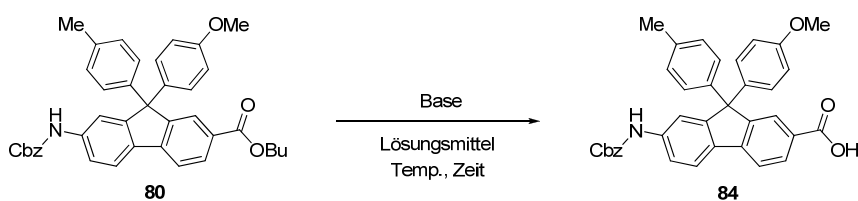
Abschließend erfolgte einerseits die Entfernung der Amin-Schutzgruppe von Verbindung **80** mittels Hydrogenolyse, die quantitativ zu Verbindung **83** führte (Schema 3.30).



Schema 3.30: Hydrogenolyse zur Synthese von Verbindung **83**.

Andererseits konnte der Carbonsäureester von Verbindung **80** unter basischen Bedingungen zu Verbindung **84** hydrolysiert werden (Tabelle 3.7). Um die Ausbeute der Verseifung zu optimieren, wurden verschiedene Reaktionsbedingungen untersucht, indem potentielle Einflussfaktoren, wie Art der Base, Art des Lösungsmittels sowie Temperatur und Reaktionszeit, variiert wurden.

Tabelle 3.7: Ergebnisse zur Optimierung der Verseifung von Ester **80** zur Carbonsäure **84**.



Eintrag	Base	Reaktionsbedingung	Ausbeute ^a
1	NaOH in MeOH (2.5 M)	EtOH/H ₂ O, 90 °C, 2 h	– ^b
2	NaOH (6 Äq.)	Dioxan/H ₂ O (4:1), 100 °C, 5 h	Produktgemisch
3	KOH (10 Äq.)	Dioxan/H ₂ O (4:1), 100 °C, 5.5 h	Produktgemisch
4	NaOH (2 Äq.)	DMF/H ₂ O (4:1), 60 °C, 23 h	20%
5	NaOH (10 Äq.)	MeCN/H ₂ O (9:1), 60 °C, 21 h	50% (+ 20%)
6	NaOH (6 Äq.)	Dioxan/H ₂ O (4:1), 100 °C, 1 h	72% (+ 25%)
7	NaOH (2 Äq.)	Dioxan/H ₂ O (4:1), 100 °C, 1 h	70% (+ 22%)
8	NaOH (3 Äq.)	Dioxan/H ₂ O (4:1), 80 °C, 3 h	85% (+ 8%)

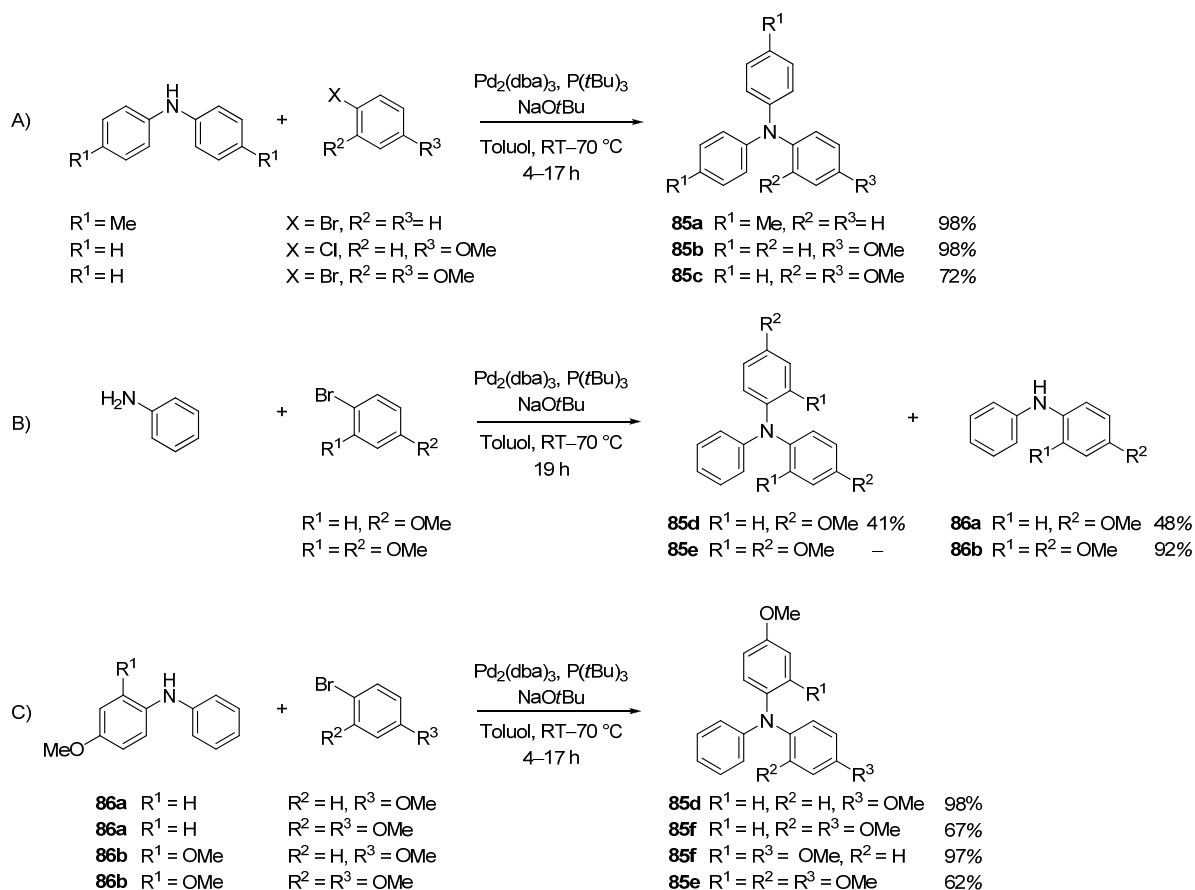
[a] In Klammern Ausbeute an isoliertem Startmaterial **80**, [b] kein Produkt erhalten.

Bei Verwendung von Natronlauge bei 80 °C (Tabelle 3.7, Eintrag 8) wurde das Produkt **84** mit einer Ausbeute von 85% erhalten.

3.1.2.2 Darstellung von triarylaminbasierten Elektronendonoren

Für die Synthese von Elektronenüberträgern auf organischer Basis sollte im Weiteren das Fluorengerüst mit Triarylaminen als Elektronendonor über eine Friedel-Crafts-Alkylierung in der C-9 Position des Fluorengerüsts funktionalisiert werden, um eine Gruppe von Elektronenüberträger mit elektronenreicherer Funktionalität in die Untersuchungen integrieren zu können. Triarylamine und Oligoarylamine stellen aufgrund der stabilen kationischen und neutralen Oxidationsstufe gute Elektronendonoren dar.^[99] Diese Verbindungsklasse findet eine breite Anwendung als Lochleiter in funktionalen Materialien (z.B. OLED's), als Elektronenkatalysatoren für oxidative Transformationen

sowie als Elektronenüberträger in künstlichen Photosystemen.^[23, 100] Das Redoxpotential lässt sich durch Einführung funktioneller Gruppen problemlos variieren.^[101] Zur Ausführung war es erforderlich, methoxyfunktionalisierte Triarylamine mittels Buchwald-Hartwig-Aminierung nach verschiedenen Syntheserouten darzustellen (Schema 3.31).^[102] Anschließend wurden diese mit der in Kapitel 3.1.2.1 beschriebenen Friedel-Crafts-Alkylierung an die C-9 Position des Fluorens **77a** gebunden.

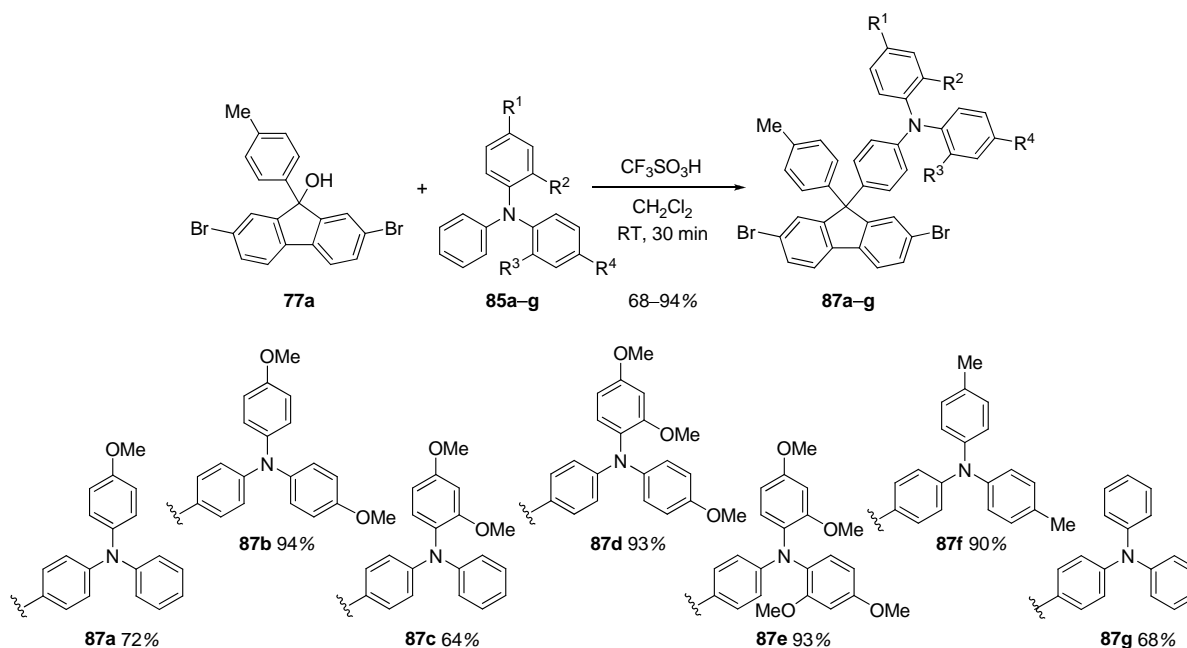


Schema 3.31: Synthese von methoxysubstituierten Triarylaminen **85a–f**. Reaktionsbedingungen: ArCl (1.1 Äq.), ArBr (1.05–2.0 Äq.), Pd₂(dba)₃ (0.5–2.5 mol%), P(*t*Bu)₃ (0.8–4 mol%), NaOtBu (2.0 Äq.).

Sechs unterschiedlich substituierte Triarylamine **85a–f** wurden, ausgehend von entsprechenden Diarylaminen, mit guten bis sehr guten Ausbeuten dargestellt, wohingegen, ausgehend von Anilin, die Darstellung von Triarylamin **85d** unter den gewählten Reaktionsbedingungen nur mit geringer Ausbeute möglich war und Triarylamin **85e** nicht synthetisiert werden konnte. Bei beiden Reaktionen wurde jedoch eine einfache Substitution zum Diarylamin **86a** bzw. **86b** nachgewiesen; diese Verbindungen wurden ebenfalls für weitere Umsetzungen verwendet. Zur Erklärung dieses Sachverhaltes ist eine zweifache Reaktion am Anilin, die sterische Hinderung bei der Reaktion zu **85e** sowie die geringere Nukleophilie sekundäre Arylamine im Vergleich zu primären Arylaminen zu betrachten. Die Reaktivität ist nach einer ersten Reaktion zum Diarylamin verringert, was insgesamt eine geringere Reaktionsausbeute erwarten lässt. Es ist bemerkenswert, dass Amin **86b** durch eine erneute Umsetzung mit 1-Brom-2,4-dimethoxybenzol zu Produkt **85e** umgesetzt werden konnte. Bei Triarylamin **85f** wurden die methoxysubstituierten Benzolringe in unterschiedlicher Reihenfolge eingeführt (Schema 3.31, C). Wenn dabei zunächst der sterisch anspruchsvolle Benzolring eingeführt

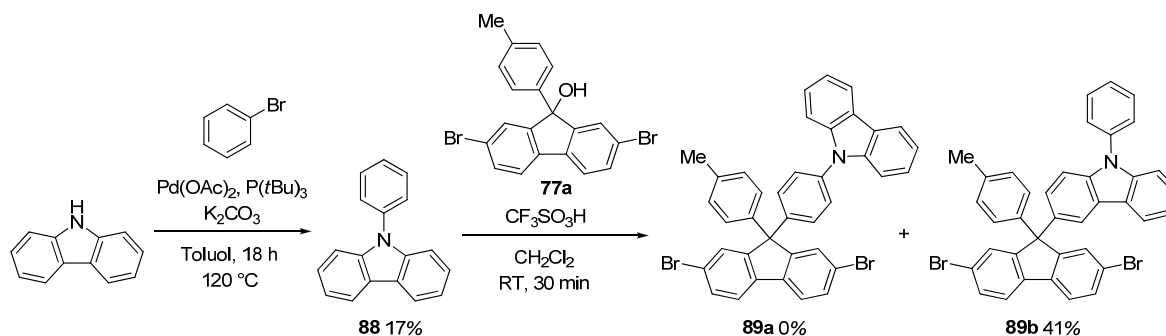
wird, so wurde eine Ausbeute über zwei Schritte von 89% erzielt, wohingegen bei umgekehrter Reihenfolge der Schritte lediglich 32% erreicht wurden.

Durch säurekatalysierte Friedel-Crafts-Alkylierung der Triarylamine **85a–g** mit Fluorenol **77a** konnten die 9,9-Diarylfluorene **87a–g** mit gute bis sehr gute Ausbeuten dargestellt werden (Schema 3.32).



Schema 3.32: Darstellung der triarylaminierten 9,9-Diarylfluorene **87a–g**.

Phenylcarbazol **88** wurde als weiterer Elektronendonator in die Untersuchungen eingeführt, da dies, bedingt durch die Verbrückung der Phenylringe, eine höhere Stabilität der oxidierten Spezies aufweisen sollte. Erste Reaktionsversuche zur Darstellung unter Verwendung bewährter Reaktionsbedingungen in Anlehnung an Hartwig und Mitarbeiter mit $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ und Tri-*tert*-butylphosphin führten nicht zum Produkt.^[102] Phenylcarbazol konnte jedoch nach einer Vorschrift von Watanabe und Mitarbeiter erhalten werden (Schema 3.33), wengleich die Produktausbeute mit 17% geringer war als in der Literatur beschrieben, weil möglicherweise bei den eigenen Versuchen das Lösungsmittel nicht vollständig sauerstofffrei war.^[103]



Schema 3.33: Darstellung des carbazol-funktionalisierten 9,9-Diarylfluorens **89a/b**.

Bei der Friedel-Crafts-Alkylierung wurde von den beiden möglichen Regioisomeren lediglich das carbazolgebundene Isomer **89b** gebildet. Da das freie Elektronenpaar am Stickstoff in Konjugation mit

den Carbazolringen steht, wird die Reaktivität in C-3 und C-6 Positionen verstärkt.^[104] Der Phenylring dreht sich aufgrund der Wechselwirkung mit den H-Atomen in C-1 und C-8 Position des Carbazols aus der Ebene, so dass dieser nicht mehr in Konjugation mit dem Stickstoff steht, was dessen Reaktivität schwächt und damit einen prinzipiell möglichen Reaktionsweg zum phenylgebundenen Isomer stark behindert. Das Regioisomer **89b** war nicht das Zielprodukt dieser Synthese, wurde jedoch in die elektrochemischen Untersuchungen eingeführt, um diese Substanzklasse auf Eignung als Elektronendonator zu bewerten. Für zukünftige Synthesen sollten die C-3 und die C-6 Positionen funktionalisiert werden.

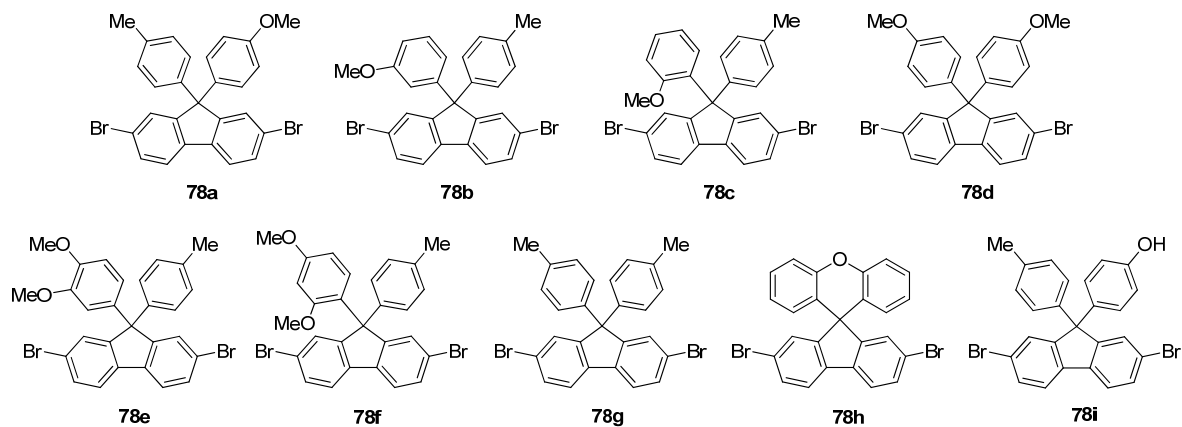
3.1.3 Elektrochemische Charakterisierung der Elektronendonoren

In einer frühen Stufe der Syntheseroute wurden bereits die Redoxpotentiale der potentiellen Elektronenüberträger von Dibromfluoren **78a–i** und **87a–g** sowie des carbazolfunktionalisierten Dibromfluoren **89b** mit cyclischer Voltammetrie ermittelt und mit dem Redoxpotential von $\text{Ru}(\text{Me}_2\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ ($E_{1/2}(\text{Ru}^{II}/\text{Ru}^{III}) = 1.41 \text{ V}$, gegen NHE) verglichen, um aus den Ergebnissen Strategien für weitere Funktionalisierung bei der Synthese weiterer Elektronenüberträger abzuleiten. Bei der Bewertung der Einsatzfähigkeit war die Lage der ersten Oxidationswelle der Dibromfluorene von besonderem Interesse, weil diese die Oxidation des Elektronendonors repräsentiert. Die cyclovoltammetrische Messungen wurden in wasserfreiem, entgasten Acetonitril durchgeführt. Als Arbeitselektrode diente eine Platinelektrode, als Gegenelektrode ein Platindraht und als Referenzelektrode wurde eine Ag/AgNO_3 -Elektrode verwendet. Alle Potentiale sind gegen Normalwasserstoffelektrode (NHE) angegeben.

In Tabelle 3.8 sind die Redoxpotentiale der Dibromfluorene **78a–i** zusammengestellt. Abhängig vom Substitutionsmuster wurden erwartungsgemäß unterschiedliche Redoxpotentiale ermittelt. Alle methoxyaryl-basierten Elektronenüberträger weisen im Vergleich zum $\text{Ru}(\text{Me}_2\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ ein höheres Oxidationspotential auf, das nicht-reversibel ist. Für die geplanten Anwendungen in Chromophor-Donor-Konjugaten ist jedoch ein Redoxpotential unterhalb des Referenzpotentials von $\text{Ru}(\text{Me}_2\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ erforderlich. Folglich eignen sich diese Verbindungen in der vorliegenden Form noch nicht als Elektronenüberträger für Anwendungsuntersuchungen. Bemerkenswert ist, dass Anisol (Tabelle 3.8, Eintrag 1) im Vergleich zu den einfach methoxysubstituierten Verbindungen **78a–d** ein geringeres Oxidationspotential aufweist. Für die einfach methoxysubstituierten Verbindungen **78a–c** ist das Oxidationspotential für die *meta*-substituierte Verbindung **78b** höher als für die *para*- und *ortho*-substituierten Verbindungen. Erst nach einer zweifachen Methoxysubstitution ist das Oxidationspotential geringer als das des Anisols. Erwartungsgemäß resultiert bei Mehrfachmethoxysubstitution ein geringeres Oxidationspotential, da eine Mehrfachsubstitution mit einer Zunahme der Elektronendichte am Arylring verbunden ist und somit zu kleineren Potentialen führen sollte (Verbindung **78e** und **78f**). Ohne diese Methoxysubstitution sollte dann ein höheres Redoxpotential ermittelt werden, was mit den Daten der Messung von Verbindung **78g** und **78h** in Übereinstimmung

steht. Das Oxidationspotential des Phenolderivat **78i** ist nicht-reversibel und ebenfalls höher als das von Anisol. Diese Verbindungen sind folglich nicht als potentielle Elektronenüberträger geeignet.

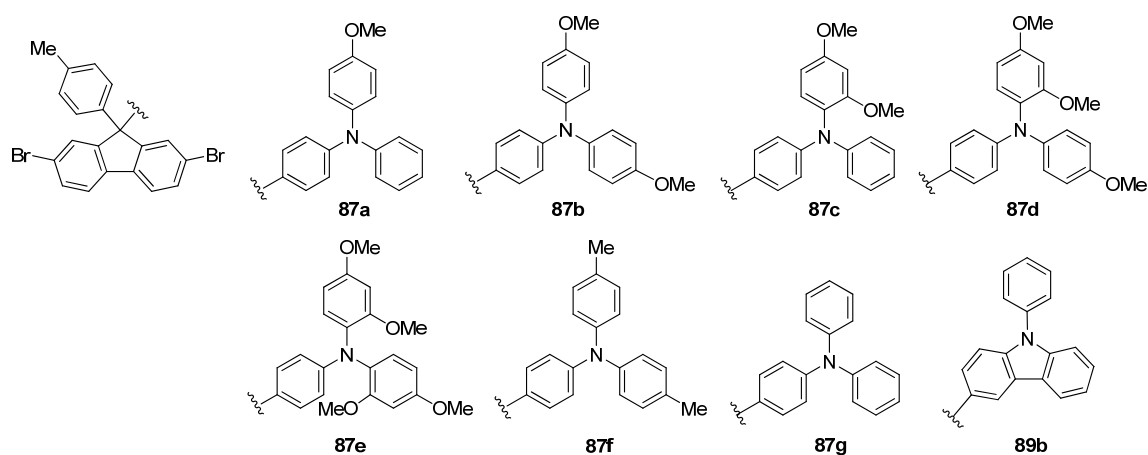
Tabelle 3.8: Oxidations- und Reduktionspotentiale der methoxyarylfunktionalisierten Elektronenüberträger **78a–i**. Die Redoxpotentiale sind gegen NHE angegeben; Bedingungen: Scanrate 100 mV/s, 1 mM Substrat in Acetonitril (Leitsalz: 0.1 M TBAPF₆).



Eintrag	Verbindung	E_{Ox1} [V]	E_{Ox2} [V]	E_{Ox3} [V]	E_{Red1} [V]	E_{Red2} [V]
1	Anisol	1.75	2.05	–		
2	78a	1.95	2.13	–	–	–
3	78b	2.02	2.28	–	–	–
4	78c	1.95	2.14	–	–	–
5	78d	1.94	2.34	–	–	–
6	78e	1.73	2.15	–	–	–
7	78f	1.65	2.14	2.53	1.57	2.00
8	78g	2.07	2.40	–	2.00	–
9	78h	2.07	2.19	2.60	–	–
10	78i	1.85	2.15	–	2.42	–

Die triarylaminbasierten Elektronenüberträger **87a–g** weisen im Vergleich zu Ru(Me₂bpy)₃(PF₆)₂ alle ein kleineres, reversibles Redoxpotential auf (Tabelle 3.9) und sind damit alle als potentielle Elektronendonoren geeignet. Der Ladungstransfer findet in diesen Molekülen über Radikalkationen statt. Hierbei ist zu beachten, dass die nach einem Redoxprozess erzeugten Radikalkationen elektrochemisch induzierte, reversible und irreversible Kopplungen, wie Dimerisierungen, eingehen können.^[105] Diese Nebenreaktionen finden vorwiegend in der *para*-Position statt, da hier die höchste Elektronendichte vorhanden ist. Zur Stabilisierung des Radikalkations ist es vorteilhaft, das konjugierte System zu verlängern oder sterisch anspruchsvolle Substituenten in die entsprechenden Positionen einzuführen. Trotz Blockierung der *para*-Position des Triarylamins mit Methylsubstituenten wurde eine reversible Dimerisierung mittels UV/Vis-Spektroskopie von Ludwigs und Mitarbeiter nachgewiesen.^[105] Ebenfalls wurden intramolekulare Nebenreaktionen des Radikalkations beobachtet, die zur Bildung eines Carbazols führten.

Tabelle 3.9: Oxidations- und Reduktionspotentiale der triarylaminfunktionalisierten Elektronenüberträger **87a–g** sowie des carbazolgebundenen Fluoren **89b**. Redoxpotentiale sind gegen NHE angegeben; Bedingungen: Scanrate 100 mV/s, 1 mM Substrat in Acetonitril (Leitsalz: 0.1 M TBAPF₆).

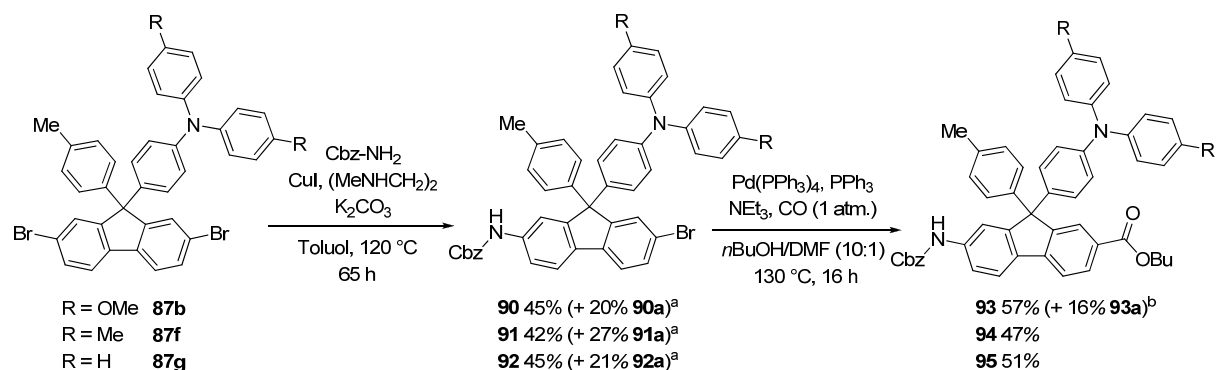


Eintrag	Verbindung	E_{Ox1} [V]	E_{Ox2} [V]	E_{Ox3} [V]	E_{Red1} [V]	E_{Red2} [V]
1	87a	1.05	1.69	2.13	0.27	0.94
2	87b	0.99	1.59	–	0.91	–
3	87c	1.10	1.67	2.14	0.99	–
4	87d	0.95	1.50	–	0.87	1.41
5	87e	0.98	1.42	2.15	0.89	1.34
6	87f	1.15	1.72	2.12	1.07	–
7	87g	1.23	2.14	–	1.13	–
8	89b	1.43	2.15	–	0.98	1.41

Auch bei dieser Verbindungsklasse resultiert für mehrfach methoxysubstituierte Triarylamine **87b–e** ein geringeres Redoxpotential als für das einfach methoxysubstituierte Triarylammin **87b**. Mit einer Methoxysubstitution wird die Elektronendichte am Stickstoffatom des Triarylamins erhöht, wodurch die Energie des HOMO zunimmt. Folglich werden diese Verbindungen leichter oxidiert. Das Carbazolderivat **89b** hat ein höheres, nicht-reversibles Redoxpotential. Der hier ermittelte Wert für das Redoxpotential liegt im Bereich der in der Literatur beschriebenen Werte.^[104] Es ist bekannt, dass Radikalkationen von Carbazolderivaten, die in der C-3 und C-6 Position nicht funktionalisiert sind, sehr schnell zur Dimerisierung in diesen Positionen neigen. Diese Reaktion verhindert eine Reversibilität des Oxidations-/Reduktionsverhaltens, was auch von Dubois und Mitarbeiter beschrieben wurde.^[106] Das Redoxpotential von Carbazolderivaten sollte daher durch Einführung von elektronenreichen, funktionellen Gruppen, wie Methoxysubstituenten, in C-3 und C-6 Position verringert und reversibel gestaltet werden können, so dass diese Verbindungsklasse dann als im Vergleich zu anderen Verbindungsklassen stabilere Elektronenüberträger fungieren könnte.

3.1.4 Funktionalisierung ausgewählter Verbindungen

Anhand der ermittelten Redoxpotentiale wurden die Verbindungen **87b**, **87f** und **87g** zur weiteren Funktionalisierung ausgewählt, weil sich ihre Redoxpotentiale um fast 240 mV unterscheiden. Diese wurden durch Amidierung und Carbonylierung funktionalisiert (Schema 3.34), um die Elektronenüberträger am Rutheniumchromophor kovalent über Amidbindungen koppeln zu können.



Schema 3.34: Funktionalisierung von Elektronenüberträger **87b**, **87f** und **87g**. [a] Doppelt amidiertes Produkt, [b] debromiertes Produkt.

Unter den bereits beschriebenen Reaktionsbedingungen (Kapitel 3.1.2.1) führte die kupferkatalysierte Amidierung zu einer statistischen Verteilung der Produkte, wobei bei allen drei Reaktionen die maximale Ausbeute an monoamidierten Produktes nahezu erreicht wurde.^[77b] Zusätzlich wurde auch doppelt amidiertes Produkt erhalten und Startmaterial reisoliert. Die Alkoxy-carbonylierung wurde nach bekannten Reaktionsbedingungen mit einem Palladiumkatalysator durchgeführt.^[95] Neben Produkt **93** wurde bei der Carbonylierung von Bromfluoren **90** zusätzlich das debromierte Produkt **93a** isoliert. Um das Entstehen dieses Nebenprodukts zu vermeiden bzw. zu minimieren, wurden die Reaktionsbedingungen optimiert (Tabelle 3.10). Die Daten von Tabelle 3.10 belegen, dass es trotz veränderter Reaktionsbedingungen nicht gelang, den Umfang der Bildung an debromierten Produkt signifikant zu verringern bzw. vollständig zu vermeiden. Lediglich unter Reaktionsbedingungen, wie sie von Buchwald und Mitarbeiter beschrieben wurden (Tabelle 3.10, Eintrag 5), konnte kein debromiertes Nebenprodukt nachgewiesen werden, wobei die Ausbeute nur bei lediglich 34% lag.^[107]

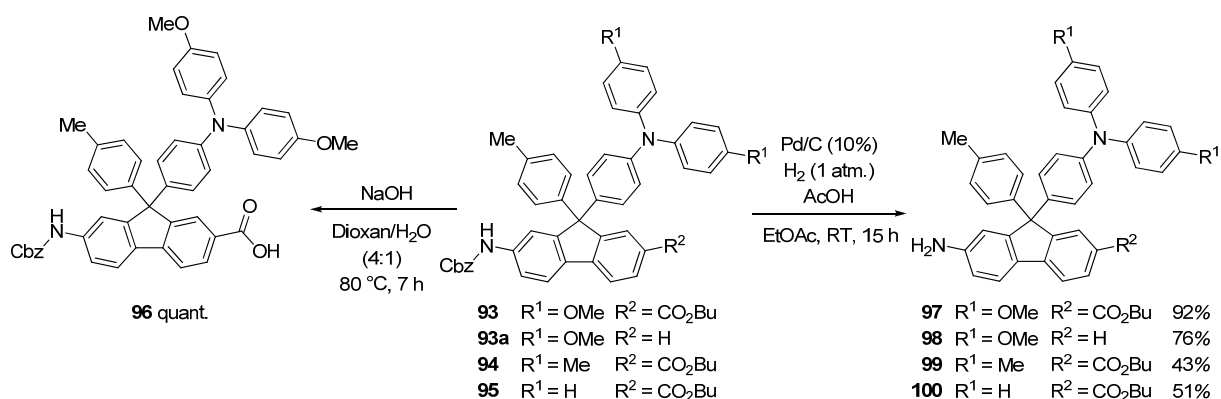
Tabelle 3.10: Reaktionsbedingungen zur Optimierung der Synthese von Fluoren **93**.

Eintrag	Katalysator	Verhältnis Pd/Ligand	Lösungsmittel	Temp./Zeit	Ausbeute
1	Pd(OAc) ₂ (5 mol%) PPh ₃ (40 mol%)	1:8	<i>n</i> BuOH/DMF 10:1	130 °C/16 h	– ^b
2	Pd(PPh ₃) ₄ (5 mol%) PPh ₃ (20 mol%)	1:8	<i>n</i> BuOH/DMF 10:1	100 °C/15 h	34% (+ 15%) ^c
3	Pd(PPh ₃) ₄ (5 mol%) PPh ₃ (20 mol%)	1:8	<i>n</i> BuOH/DMF 10:1	110 °C/14 h	56% (+ 25%) ^c
4	Pd(PPh ₃) ₄ (5 mol%) PPh ₃ (20 mol%)	1:8	<i>n</i> BuOH/DMF 10:1	130 °C/16 h	57% (+ 16%) ^c
5 ^{a, [107]}	Pd(OAc) ₂ (2 mol%) Xantphos (4 mol%)	1:2	NEt ₃	70 °C/23 h	34% ^d

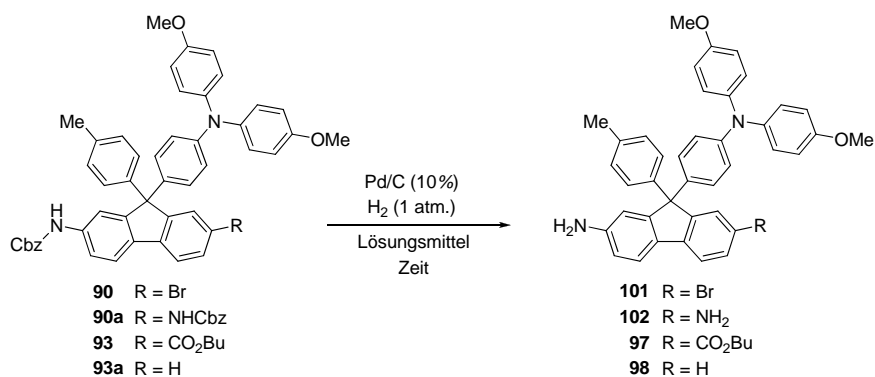
[a] Reagenz = MeOH (30.0 Äq.), [b] undefinierte Mischung, [c] Ausbeute des debromierten Produktes **93a**, [d] das Produkt ist der Methylester.

Die vier Elektronenüberträger **93**, **93a**, **94** und **95** wurden als Referenzverbindungen für die Chromophor-Elektronendonorkonjugate bei elektrochemischen und spektroskopischen Untersuchungen herangezogen (Kapitel 3.4–3.6).

In weiteren Reaktionsschritten wurden die Schutzgruppen der funktionellen Gruppen entfernt (Schema 3.35). Die alkalische Hydrolyse des Esters **93** erfolgte mit quantitativem Umsatz.


Schema 3.35: Entschützung der funktionellen Gruppen von Elektronenüberträger **93–95**.

Die Entschützung der Aminofunktion wurde durch Hydrogenolyse des Benzyloxycarbamats mit Palladium auf Aktivkohle durchgeführt, wobei die Reaktionsbedingungen optimiert werden mussten (Tabelle 3.11).

Tabelle 3.11: Reaktionsbedingungen zur Entschützung der Aminofunktionalität an verschiedenen Fluoren-derivaten.


Eintrag	Rest R	Pd	Lösungsmittel	Reagenz	Zeit	Ausbeute
1	Br	30 mol%	THF/ <i>n</i> BuOH 1:3	AcOH (150 Äq.)	24 h	– ^a
2	Br	10 mol%	THF/AcOH 5:1	–	6 h	– ^b
3	Br	20 mol%	EtOAc/AcOH 10:1	–	15 h	Mischung
4	NHCbz	10 mol%	THF/ <i>n</i> BuOH 1:2	AcOH (10 Äq.)	4 h	Mischung
5	NHCbz	10 mol%	EtOAc	–	16 h	90%
6	H	10 mol%	THF/ <i>n</i> BuOH 1:3	AcOH (10 Äq.)	6 h	– ^b
7	H	20 mol%	THF/AcOH 6:1	–	23 h	– ^b
8	H	15 mol%	EtOAc/AcOH 10:1	–	24 h	76%
9	CO ₂ Bu	10 mol%	THF/ <i>n</i> BuOH 1:3	AcOH (10 Äq.)	6 h	– ^b
10	CO ₂ Bu	30 mol%	THF/AcOH 4:1	–	24 h	– ^b
11	CO ₂ Bu	30 mol%	EtOAc/AcOH 6:1	–	72 h	20%
12	CO ₂ Bu	10 mol%	EtOAc	AcOH (2 Äq.)	8 h	92%

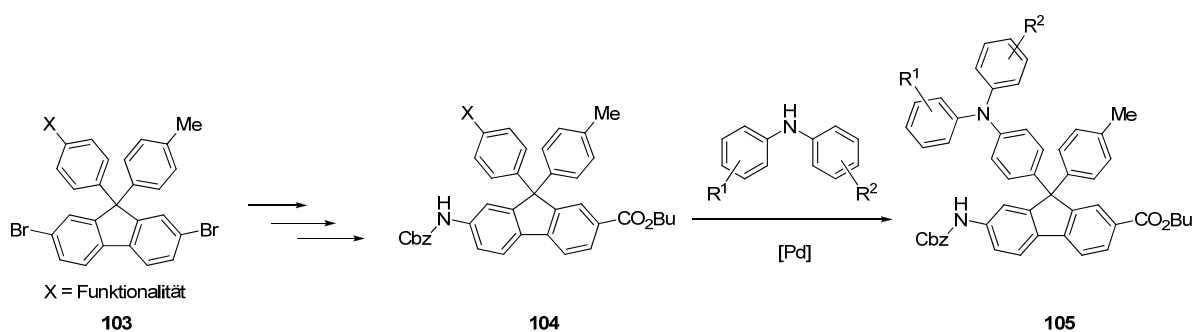
[a] Kein Produkt erhalten, [b] Startmaterial isoliert.

Bei allen Substraten zeigte die Verwendung von THF als Lösungsmittel keine Abspaltung der Schutzgruppe, unabhängig davon, ob dem THF *n*-Butanol oder Essigsäure als protisches Co-Solvenz beige-mischt wurde. Es zeigte sich des Weiteren, dass Ethylacetat als Lösungsmittel und kleine Mengen (etwa 2 Äq.) an Essigsäure die Entschützungsreaktion beschleunigen. Bei der Abspaltung der Schutzgruppe von Verbindung **90** (Tabelle 3.11, Eintrag 3) wurde ein Substanzgemisch isoliert, das teilweise auch das debromierte Produkt erhielt. Die Produkte der Mischung lassen sich nicht durch Säulen-chromatographie voneinander trennen. Für Fluoren **90a** verlief die Reaktion bereits ohne Zusatz von Essigsäure mit einer Ausbeute von 90% (Tabelle 3.11, Eintrag 5).

Unter Verwendung von Ethylacetat und Essigsäure konnten in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster am Triarylamin bei der Entschützung der Aminofunktionalität Ausbeuten von bis zu 92% erreicht werden.

3.1.5 Darstellung eines alternativen Fluorenrückgrats

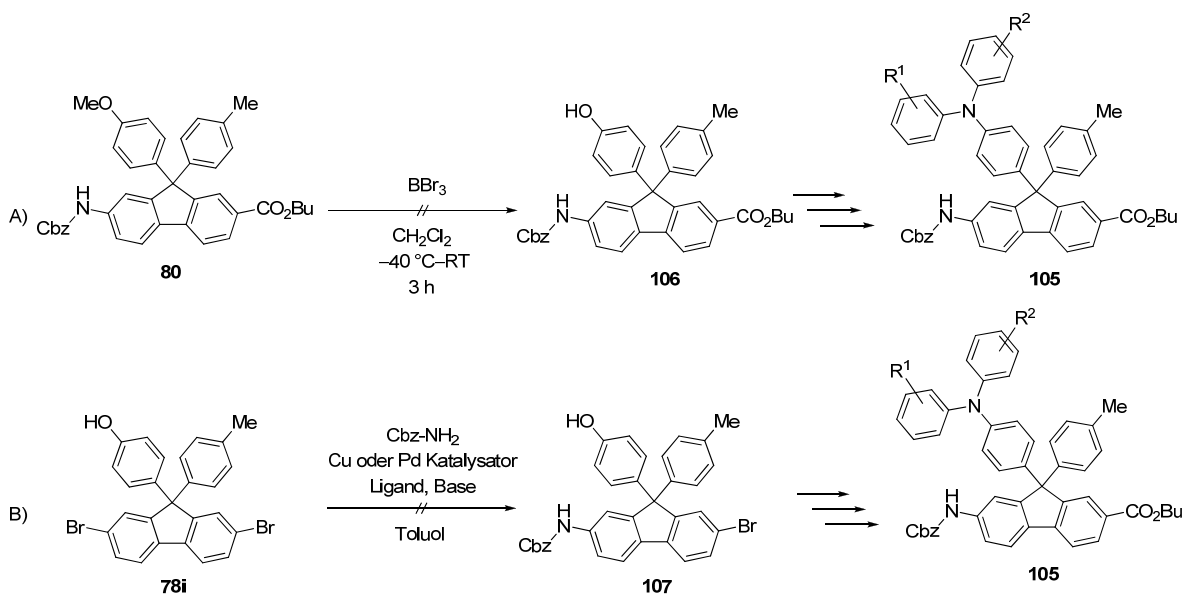
Eine alternative Syntheseroute zur Darstellung des Elektronenüberträgers **105** basiert auf der späten Einführung des Elektronendonors, wobei das Fluorengerüst zuvor mit Amino- und Carboxylgruppe funktionalisiert wird (Schema 3.36). Die Funktionalität zum Aufbau des Triarylamins muss hierbei so gewählt werden, dass diese unter den Reaktionsbedingungen der Funktionalisierung stabil bleibt.



Schema 3.36: Geplante Synthese von Elektronenüberträger **105**, bei der das Triarylaminfsegment im letzten Reaktionsschritt eingeführt wird.

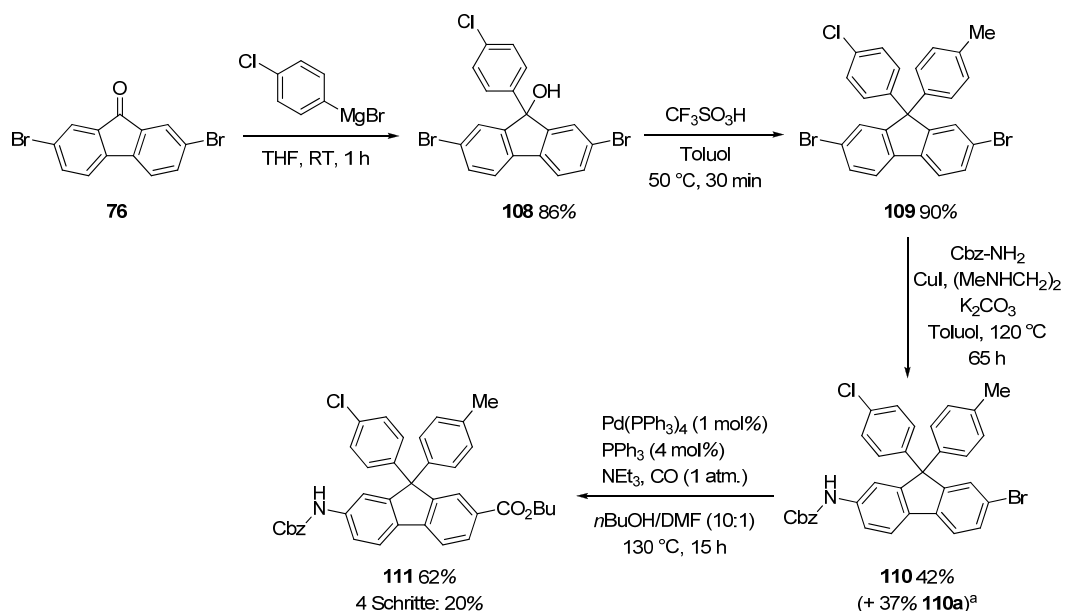
Für diesen Syntheseansatz wurde versucht, die Methoxygruppe am bereits funktionalisierten Fluoren **80** in eine Abgangsgruppe zu überführen, um diese anschließend mit unterschiedlich substituierten Diarylaminen umzusetzen. Mit diesem Syntheseweg sollte es möglich sein, erst in einem späten Schritt der Synthese den tatsächlichen Elektronenüberträger in das Fluorengerüst einzuführen, was es dann auch erlauben sollte, mit ein und demselben Syntheseweg unterschiedliche Elektronenüberträger darzustellen. Erfolgversprechend erschien eine Etherspaltung und anschließende Umsetzung des Alkohols in eine Abgangsgruppe (Schema 3.37, A).

In einem ersten Ansatz führte die Etherspaltung unter Verwendung von BBr_3 nicht zum Alkohol **106**, da nach säulenchromatographischer Reinigung lediglich undefinierbare Reaktionsprodukte erhalten wurden. In einem zweiten Syntheseansatz wurde daher bereits das hydroxylfunktionalisierte Fluoren **78i** eingesetzt, das zunächst mit Amino- und Carboxylgruppe funktionalisiert werden sollte. Mit Fluoren **78i** wurde eine Amidierung unter verschiedenen Reaktionsbedingungen zur Einführung von Benzylcarbamatgruppe erprobt (Schema 3.37, B). Bei allen Versuchen wurde jedoch kein Umsatz beobachtet, sondern lediglich Startmaterial isoliert. Auch in der Literatur sind keine Beispiele für Substrate mit Hydroxylgruppen, an denen eine Amidierung kupfer- oder palladiumkatalysiert erfolgreich durchgeführt wurde, beschrieben. Möglicherweise ist es hierzu notwendig, die Hydroxylgruppe zu schützen.



Schema 3.37: A) Reaktionsweg einer Etherspaltung an Fluoren **80**, B) Buchwald-Hartwig-Aminierung an Fluoren **78i**, Reaktionsbedingungen: i) Kupferkatalysiert in Anlehnung an Buchwald und Mitarbeiter^[77b], ii) Palladiumkatalysiert in Anlehnung an Hartwig und Mitarbeiter^[102], iii) Palladiumkatalysiert in Anlehnung an Buchwald und Mitarbeiter^[77a].

Als alternativer Syntheseweg wurde ein Chlorsubstituent am Arylring eingeführt, da somit chemo-selektiv zunächst die Bromsubstituenten substituiert und anschließend der Chlorsubstituent ausgetauscht werden kann, da Chlor weniger reaktiv als Brom ist und folglich optional zur Einführung des Elektronenüberträgers genutzt werden kann (Schema 3.38).

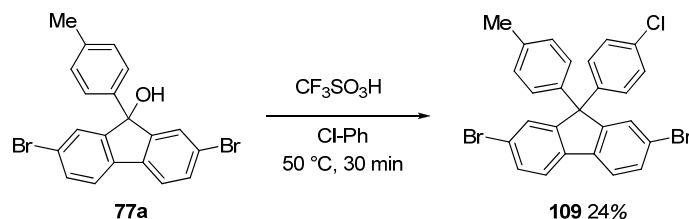


Schema 3.38: Syntheseroute mit Chlorsubstituenten zur Darstellung von Fluoren **111** [a] Ausbeute des doppelt amidsubstituierten Fluorens **110a**.

Entsprechend dieses Syntheseweges wurde zunächst Fluoren **76** mit frisch dargestelltem 4-Chlorphenylmagnesiumbromid umgesetzt. Anschließend wurde Toluol über eine Fiedel-Crafts-

Alkylierung in der C-9 Position eingeführt. Die Aminofunktionalität wurde über eine kupferkatalysierte Amidierung und die Esterfunktionalität über eine palladiumkatalysierte Alkoxy-carbonylierung eingeführt.

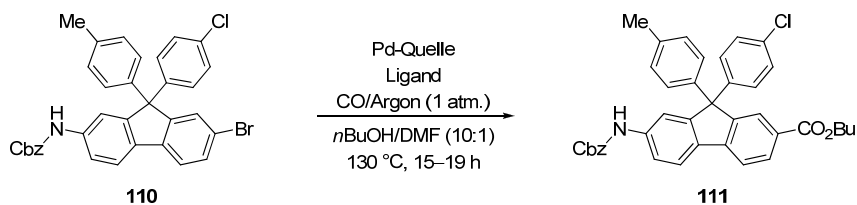
Werden die ersten zwei Schritte der Reaktionssequenz in umgekehrter Reihenfolge durchgeführt, (Grignardaddition mit *p*-Bromtoluol und Friedel-Crafts-Alkylierung mit Chlorbenzol), beträgt die Ausbeute von der Friedel-Crafts-Alkylierung lediglich 24% (Schema 3.39), was durch die geringe Reaktivität von Chloraromaten im Vergleich zu Alkyларomaten bei elektrophilen Substitutionsreaktionen erklärt werden kann.



Schema 3.39: Friedel-Crafts-Alkylierung zur Darstellung von Fluoren **109** mit Chlorbenzol.

Zur Optimierung der palladiumkatalysierten Alkoxy-carbonylierung wurden verschiedene Reaktionsbedingungen, wie zum Beispiel Menge an Kohlenmonoxid, Katalysatorart und -menge, untersucht (Tabelle 3.12).

Tabelle 3.12: Reaktionsbedingungen zur Optimierung der palladiumkatalysierten Carbonylierung an Fluoren **110**.



Eintrag	Pd-Quelle	Ligand	CO/Argon Verhältnis	Ausbeute
1	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (5 mol%)	PPh_3 (20 mol%)	1:0	49%
2	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (5 mol%)	PPh_3 (20 mol%)	1:1	35%
3	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (5 mol%)	PPh_3 (20 mol%)	1:2	32%
4	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (10 mol%)	PPh_3 (40 mol%)	1:0	29%
5	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1 mol%)	PPh_3 (4 mol%)	1:0	62%
6	$\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (1 mol%)	–	1:0	18% (+ 66%) ^a

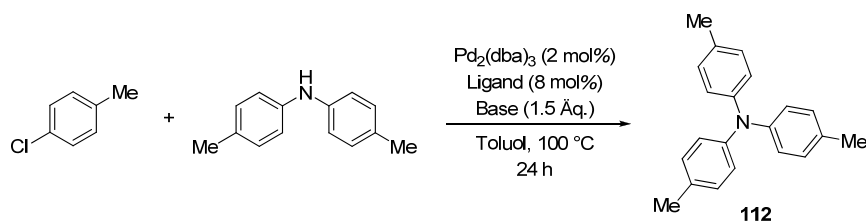
[a] Isolierte Menge an Startmaterial, dppf = 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen.

Die unterschiedlichen Kohlenstoffmonoxidkonzentrationen zeigten keinen bedeutenden Einfluss auf die Reaktionsausbeute (Tabelle 3.12, Eintrag 1–3). Die Variation der Menge an verwendetem Katalysator führte bei $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ zu dem Erkenntnis, dass geringere Mengen an Palladium mit höheren Ausbeuten verbunden sind (Tabelle 3.12, Eintrag 1, 4 und 5), wobei nach einiger Reaktionszeit elementares Palladium ausfällt, das unerwünschte Nebenreaktionen verursachen kann. Die Verwendung von

Pd(dppf)Cl₂ als Katalysator (Tabelle 3.12, Eintrag 6) führte zu keiner höheren Ausbeute, jedoch zu einem Produktgemisch mit hohem Anteil an Startmaterial.

Im nächsten Schritt wurde versucht, das Triarylamin durch Substitution des Chloridsubstituenten mit Hilfe einer Buchwald-Hartwig-Aminierung einzuführen. Bei Arylchlorid ist im Vergleich zu Arylbromiden oder -iodiden die oxidative Addition des Palladiumkatalysators schwieriger, was auf die höhere Bindungsenergie zwischen dem Kohlenstoff- und Chloratom zurückzuführen ist. Zur Optimierung wurden verschiedene Bedingungen, bei denen insbesondere der Ligand und die Base variiert wurden, an 4-Chlortoluol als analoge Verbindung zu Fluoren **112** untersucht (Tabelle 3.13).

Tabelle 3.13: Reaktionsbedingungen zur Optimierung einer Buchwald-Hartwig-Aminierung an Arylchloriden.

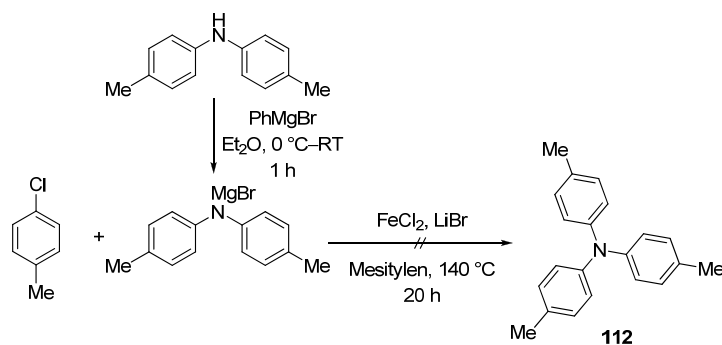


Eintrag	Ligand	Base	Ausbeute
1	XPhos	NaOtBu	quant.
2	XPhos	KOtBu	95%
3	XPhos	LiHMDS	quant.
4	JohnPhos	NaOtBu	66%
5	<i>t</i> Bu-XPhos	NaOtBu	71%
6	<i>t</i> Bu-XPhos	LiHMDS	79%
7 ^a	–	NaOtBu	–
8 ^b	–	LiHMDS	–

[a] Reaktion ohne Katalysator in Toluol (100 °C) oder THF (60 °C), [b] Reaktion ohne Katalysator in THF (60 °C). LiHMDS = Lithium-bis(trimethylsilyl)amid.

Die besten Ergebnisse wurden mit XPhos als Liganden und Natrium-*tert*-butanolat oder LiHMDS als Base erhalten (Tabelle 3.13, Eintrag 1 und 3). In Reaktionen, bei denen ohne Katalysator gearbeitet wurde (Tabelle 3.13, Eintrag 6 und 7), wurde kein Produkt isoliert. Folglich kann eine unkatalysierte nukleophile Substitution am Chloraromaten für dieses Substrat ausgeschlossen werden.

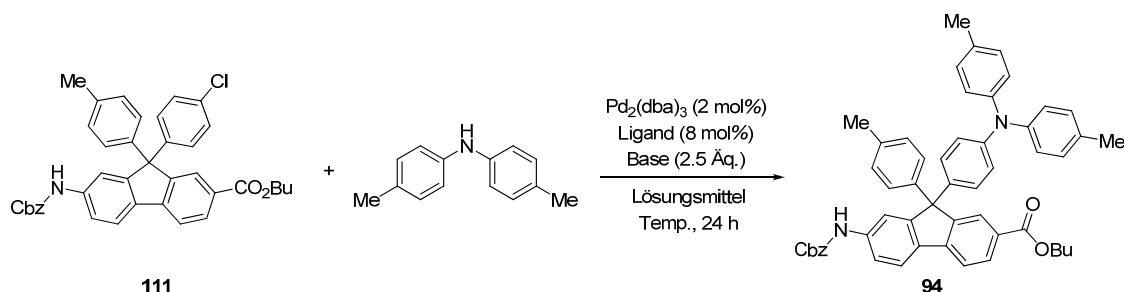
Nach einer Vorschrift von Nakamura und Mitarbeiter können Diarylamine in Form ihres Magnesiumsalzes mit Arylbromiden umgesetzt werden, wenn Eisen(II)-chlorid als Katalysator verwendet wird (Schema 3.40).^[108] Ausgehend von 4-Chlortoluol gelang es jedoch bei eigenen Untersuchungen unter Nutzung dieser Methode nicht, Triarylamin **112** darzustellen.



Schema 3.40: Darstellung von Triarylaminen in Anlehnung an Nakamura und Mitarbeiter.

Deshalb wurde unter den für 4-Chlortoluol optimierten Reaktionsbedingungen (Tabelle 3.13) die Buchwald-Hartwig-Aminierung an Fluoren **111** untersucht (Tabelle 3.14).

Tabelle 3.14: Reaktionsbedingungen zur Buchwald-Hartwig-Aminierung an Fluoren **111**.



Eintrag	Ligand	Base	Lösungsmittel/Temp.	Ergebnis
1	XPhos	NaOtBu	Toluol, 100 °C	– ^c
2	XPhos	NaOtBu	<i>n</i> BuOH, 100 °C	– ^c
3	XPhos	K ₂ CO ₃	Toluol, 100 °C	– ^c
4	XPhos	K ₂ CO ₃	<i>t</i> BuOH, 100 °C	– ^c
5	XPhos	LiHMDS	DME, 80 °C	– ^c
6 ^a	XPhos	<i>n</i> BuLi	DME, 80 °C	– ^c
7 ^a	XPhos	PhMgBr	DME, 80 °C	– ^c
8 ^b	Cy-PF- <i>t</i> Bu	LiHMDS	DME, 80 °C	– ^c
9 ^[102]	P(<i>t</i> Bu) ₃	NaOtBu	Toluol, 80 °C	– ^c
10 ^[109]	IPr-NHC · HCl	NaOtBu	Toluol, 110 °C	– ^c
11	IPr-NHC · HCl	KOtBu	Toluol, 105 °C	– ^c
12 ^[110]	P/N-Ligand	NaOtBu	Toluol, 105 °C	– ^c

[a] Deprotonierung bei –78 °C, anschließend wurde der Katalysator zugegeben und bei 80 °C für 24 h gerührt, [b] Reaktionsbedingungen analog Hartwig und Mitarbeiter mit Pd(OAc)₂ (1.5 mol%) und Cy-PF-*t*Bu (3.6 mol%)^[111], [c] kein Produkt erhalten. IPr-NHC · HCl = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolium-chlorid, P/N-Ligand = 2,8,9-Tri-*i*-butyl-2,5,8,9-tetraaza-1-phosphabicyclo[3.3.3]-undecan.

Die zuvor erfolgreich angewendeten Reaktionsbedingungen für die Darstellung von Triarylamin **112** führten für Substrat **111** nicht zum Produkt **94** (Tabelle 3.14, Eintrag 1). Mit der Carbamatgruppe ist ein zusätzliches, saures Proton im Molekül **111** vorhanden, wodurch es notwendig war, mindestens

zwei Äquivalente an Base in der Reaktion einzusetzen. In der Reaktion mit Toluol als Lösungsmittel wurde nach dem Erwärmen ein Niederschlag beobachtet, der möglicherweise das deprotonierte Substrat **111** war (Tabelle 3.14, Eintrag 1), wohingegen unter Verwendung von *n*-Butanol als Lösungsmittel während der Reaktion kein Niederschlag beobachtet, allerdings auch keine Produktbildung nachgewiesen wurde (Tabelle 3.14, Eintrag 2). Der Einsatz einer schwächeren Base sollte die Deprotonierung des Carbamatstickstoffes verhindern bzw. einschränken (Tabelle 3.14, Eintrag 3 und 4), wobei ebenfalls kein Produkt **94** erhalten wurde. Anstatt eine zusätzliche Base in die Reaktionsmischung einzuführen, wurden in Folgeversuchen zunächst Diarylamin und Startmaterial **111** bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer Base, *n*-Butyllithium bzw. Phenylmagnesiumbromid, deprotoniert und anschließend die Katalysatormischung zugegeben (Tabelle 3.14, Eintrag 6 und 7), da Buchwald und Mitarbeiter mit dieser Methode die Synthese von Arylaminen erfolgreich durchführten.^[111a] Es kam hier jedoch nicht zur Produktbildung.

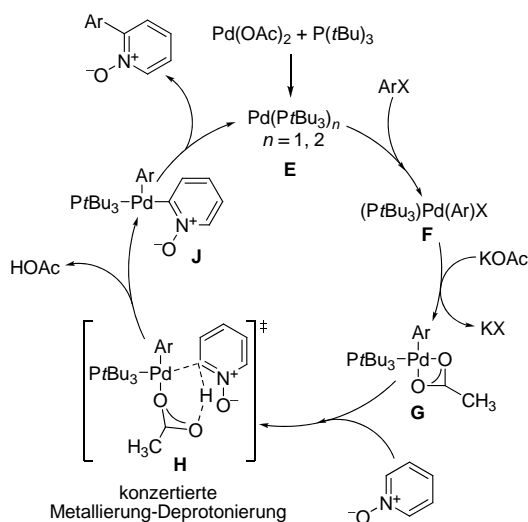
In Ergänzung wurden deshalb weitere Reaktionsbedingungen getestet, wie sie von Hartwig und Mitarbeiter in einem anderen Zusammenhang beschrieben wurden (Tabelle 3.14, Eintrag 8), wobei Palladiumacetat und Cy-PF-*t*Bu als Katalysatorsystem verwendet wurden.^[111b] Auch unter diesen Reaktionsbedingungen wurde das triarylaminfunktionalisierte Fluoren **94** nicht gebildet. Abschließend wurden als Liganden Tri-*tert*-butylphosphin, *N*-heterozyklische Carbene als einzähnige Ligand sowie ein P/N-Bizyklus als zweizähniger Ligand untersucht (Tabelle 3.14, Eintrag 9–12), wobei es auch mit veränderten Liganden nicht zur Produktbildung kam.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass es trotz unterschiedlicher Synthesewege und unterschiedlichsten Reaktionsbedingungen nicht gelang, einen alternativen Synthesansatz erfolgreich zu entwickeln, bei dem der Elektronenüberträger in einem späten Syntheseschritt eingeführt werden kann.

3.2 Darstellung von zweizähligen Liganden

3.2.1 Darstellung von unsymmetrisch funktionalisierten 2,2'-Bipyridinen

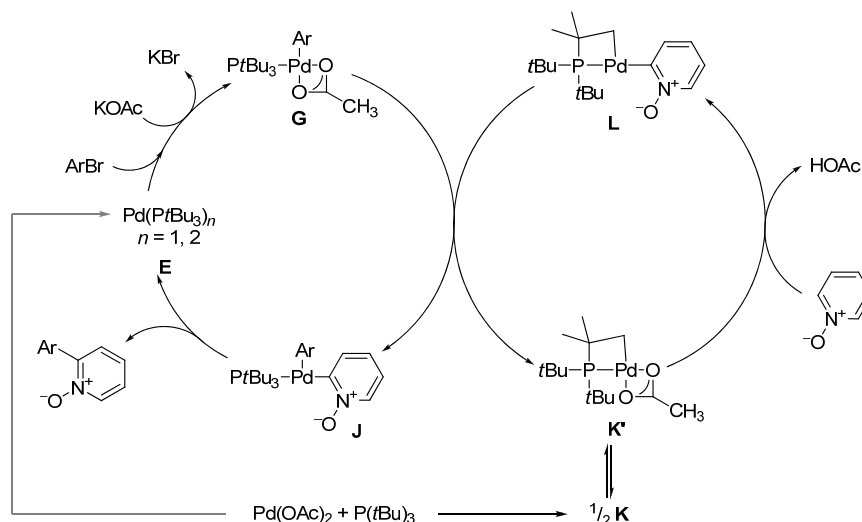
Für die Ruthenium(II)-Komplexe wurden Bipyridinliganden mittels palladiumkatalysierter direkter C-H-Aktivierung von Pyridin-*N*-oxiden synthetisiert, die in der Arbeitsgruppe Tzschucke entwickelt wurde.^[112] Üblicherweise wird die Synthese von Bipyridinen durch übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungen zwischen Pyridylhalogeniden und Pyridylorganometallorganylen bzw. aufwendigen mehrstufigen Synthesen durchgeführt.^[113] Jedoch benötigen, zum Beispiel Pyridylmetallorganyle, zusätzliche Reaktionsschritte und sind zumeist instabil, wohingegen Pyridin-*N*-oxide einfach zugänglich und luftstabil sind. Durch die direkte Arylierung ist es möglich, die erforderliche Anzahl an Reaktionsschritten zur Synthese von unsymmetrischen Bipyridinen deutlich zu reduzieren. Für diese Reaktion werden zwei unterschiedliche Katalysemechanismen diskutiert: Die Gruppe um Fagnou schlägt auf Grundlage experimenteller Ergebnisse einen Palladium(0)/Palladium(II)-Mechanismus vor (Schema 3.41).^[114] Hierbei wird zunächst der aktive Katalysator **E** gebildet. Dieser geht eine schnelle oxidative Addition mit Arylhalogeniden zu Intermediat **F** ein. Anschließend wird der Halogenligand gegen einen Acetatliganden ausgetauscht, wobei Intermediat **G** entsteht. Der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt ist die C-H-Aktivierung, die zum Bisarylpalladium(II)-Komplex **J** führt. Die anschließende reduktive Eliminierung ergibt unter Rückbildung des Katalysators das Reaktionsprodukt.



Schema 3.41: Katalysemechanismus der direkten Arylierung von Pyridin-*N*-oxiden nach Fagnou und Mitarbeiter; X = Halogen, Pseudohalogen.^[114b]

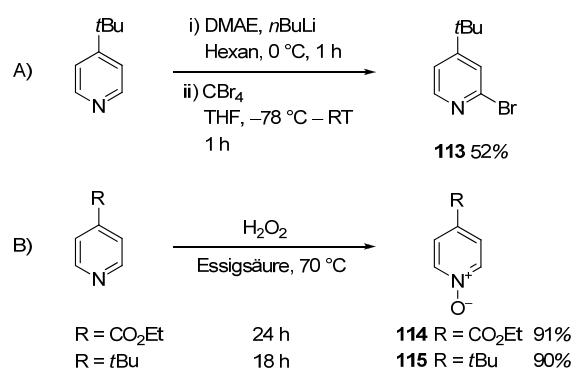
Andererseits zeigten Hartwig und Mitarbeiter, dass Intermediat **G** erst nach einer Induktionsphase mit Pyridin-*N*-oxiden reagiert, was ausschließt, dass dieser Komplex an der C-H-Aktivierung beteiligt ist. Sie konnten zeigen, dass die C-H-Aktivierung von Pyridin-*N*-oxiden auch durch den cyclometallierten Komplex **K'** katalysiert werden kann und formulieren folglich zwei ineinandergreifende Katalysemechanismen für die C-C-Knüpfung (Schema 3.42).^[115] Entsprechend des Vorschlages von Hartwig und Mitarbeiter verläuft die oxidative Addition von Arylhalogeniden sowie der Liganden-

austausch analog zu Fagnou und Mitarbeiter. Für die C-H-Aktivierung wird, ausgehend vom cyclo-metallierten Dimer **K**, zunächst der monomere Palladium(0)-Komplex **K'** gebildet. Dieser insertiert in die C-H-Bindung des Pyridin-*N*-oxids, wodurch Intermediat **L** entsteht. Anschließend wird durch Transmetallierung zwischen Komplex **G** und Komplex **L** Intermediat **J** gebildet. Es folgt eine reduktive Eliminierung zum Produkt, wobei der Katalysator abgespalten wird und für den nächsten Zyklus zur Verfügung steht.



Schema 3.42: Katalysemechanismus der direkten Arylierung von Pyridin-*N*-oxiden nach Hartwig und Mitarbeiter.^[115]

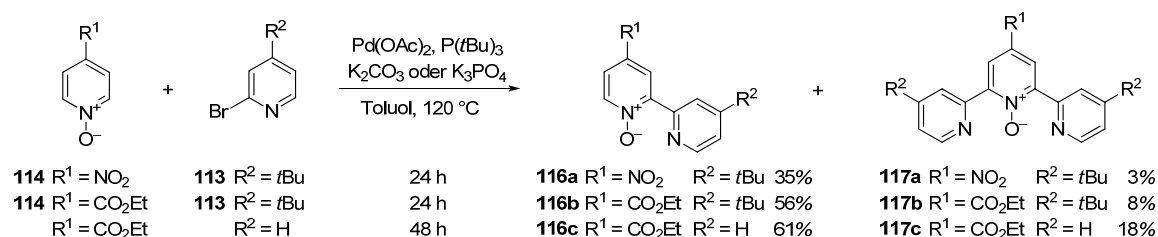
Für die Kreuzkupplung wurde das Brompyridin **113** nach Literaturvorschrift mit einer Ausbeute von 52% dargestellt (Schema 3.43, A).^[116] Die Pyridin-*N*-oxide mussten, sofern sie nicht käuflich zu erwerben waren, zunächst aus dem entsprechenden Pyridin durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid in Essigsäure dargestellt werden (Schema 3.43, B).



Schema 3.43: A) Bromierung von Pyridin **113** (DMAE = *N,N*-Dimethylaminoethanol).^[116] B) Darstellung von Pyridin-*N*-oxid **114** und **115**.

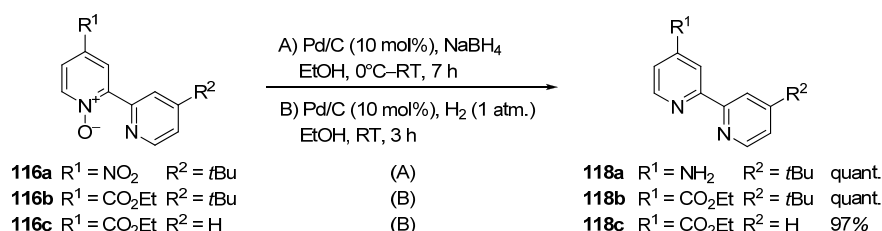
Pyridin-*N*-oxid **114** wurde mit einer Ausbeute von 91% erhalten. *tert*-Butylpyridin-*N*-oxid **115** wurde mit 90% Ausbeute dargestellt und zur Darstellung von 2-Phenylpyridin verwendet (Kapitel 3.2.2).

Die anschließende direkte Arylierung wurde unter Verwendung von Palladium(II)-acetat und Tri-*tert*-butylphosphin als Ligand durchgeführt. Als Kupplungspartner wurde 4-Nitropyridin-*N*-oxid und das *N*-Oxid des Isonikotinsäureethylester **114** eingesetzt (Schema 3.44).



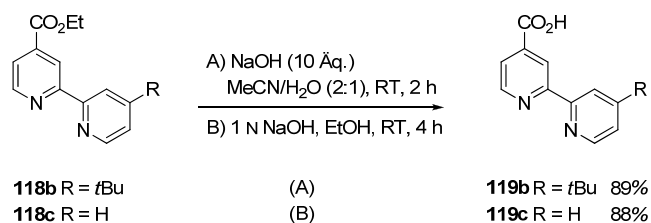
Schema 3.44: Palladiumkatalysierte Kreuzkupplung zur Synthese der Bipyridin-*N*-oxide **116a–c**.

Unter Verwendung von 5 mol% Palladiumacetat, 6 mol% Tri-*tert*-butylphosphin und K₂CO₃ als Base wurden Bipyridin-*N*-Oxid **116a** und **116b** mit 35% bzw. 56% (Literaturwert: 57%)^[117] isoliert, wobei Ansatzgrößen von etwa 5 mmol verwendet wurden. Bipyridin-*N*-oxid **116c** konnte sogar in einem 100 mmol Ansatz mit guter Ausbeute von 61% dargestellt werden, wobei die Katalysatorbeladung reduziert (2 mol% Palladiumacetat, 2.4 mol% Tri-*tert*-butylphosphin in zwei Portionen im Abstand von 24 h) und K₃PO₄ als Base verwendet wurde, da gezeigt werden konnte, dass mit dieser Base bessere Ausbeuten erzielt werden.^[117] Für Bipyridin-*N*-oxid **116c** ist es möglich, die Reaktion im Multigrammaßstab ohne nennenswerte Ausbeuteverluste zu realisieren (Literaturwert: Bipyridin-*N*-oxid 67%, Terpyridin-*N*-oxid 12%)^[112]. Des Weiteren wurden Terpyridin-*N*-oxide **117a–c** mit Ausbeuten bis zu 18% erhalten. Nach Deoxygenierung können die Verbindungen als neue Liganden für die Ruthenium(II)-Komplexe eingesetzt werden (Schema 3.45).



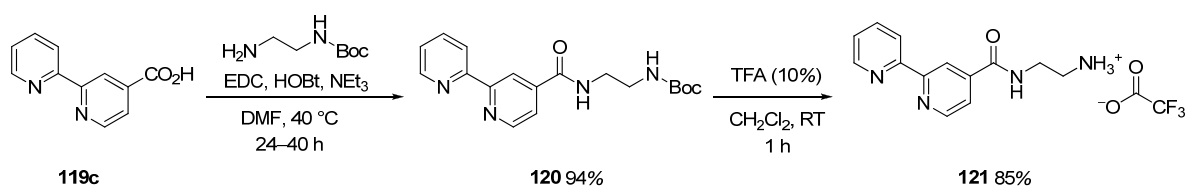
Schema 3.45: Palladiumkatalysierte Hydrogenolyse zur Synthese der Bipyridine **118a–c**.

Durch Deoxygenierung von *N*-Oxid **116a** mit Natriumborhydrid wurde Bipyridin **118a** quantitativ erhalten, wobei gleichzeitig die Nitrogruppe zum Amin reduziert wurde (Schema 3.45, Reaktionsbedingung A). *N*-Oxide **116b** und **116c** wurden mit Wasserstoff reduziert, wobei Bipyridin **118b** ebenfalls quantitativ und Bipyridin **118c** mit 97% Ausbeute erhalten wurde (Schema 3.45, Reaktionsbedingung B). Eine anschließende Verseifung von Bipyridin **118b** in einem Acetonitril/Wassergemisch führte zur freien Carbonsäure **119b** mit einer Ausbeute von 89% (Schema 3.46, A). Bipyridincarbonsäure **119c** wurde durch Verseifung von Bipyridin **118c** mit wässriger Natriumhydroxidlösung in Ethanol mit einer Ausbeute von 88% erhalten (Schema 3.46, B).



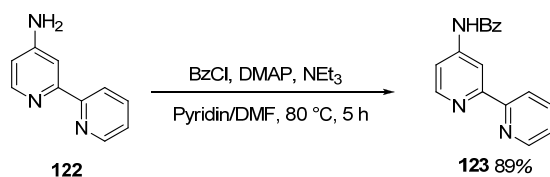
Schema 3.46: Verseifungsreaktion zur Synthese von Bipyridin **119b** und **119c**.

Bipyridincarbonsäure **119c** wurde anschließend mit einfach Boc-geschützten Diaminoethan umgesetzt und die Schutzgruppe abgespalten (Schema 3.47). Sowohl die Bipyridincarbonsäure **119c** als auch das aminofunktionalisierte Bipyridin **121** wurden für die Synthese von Polymer-Bipyridin-Konjugaten verwendet (Kapitel 7.1).



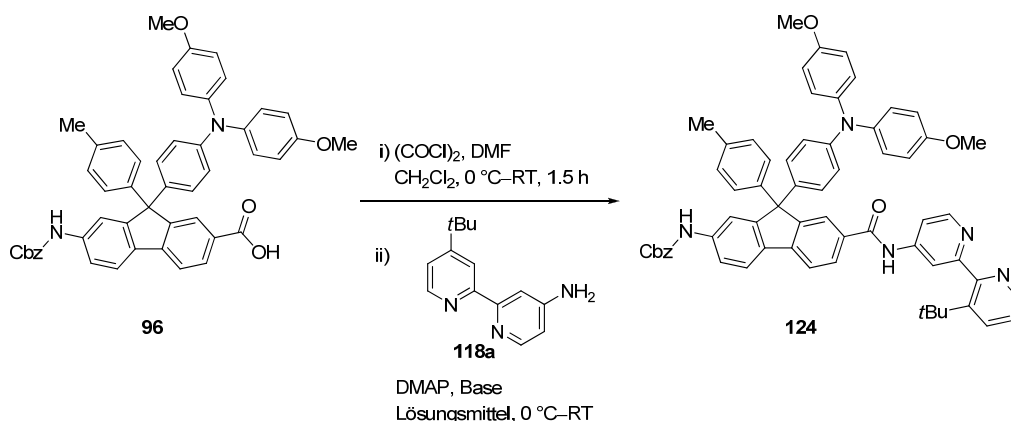
Schema 3.47: Darstellung von aminofunktionalisierten Bipyridin **121**.

Wie bereits in der Masterarbeit von Albrecht gezeigt werden konnte, ist die Kupplung von Elektronenüberträgern an aminofunktionalisierte Polypyridylruthenium(II)-Komplexe nur bedingt möglich, da die Aminofunktion aufgrund der Komplexbildung zum Metall ein zu schlechtes Nukleophil ist, um eine Kupplung für eine Amidbindung zu realisieren.^[118] Aus diesem Grund sollte der Elektronenüberträger zunächst mit dem aminofunktionalisierten Bipyridinliganden gekoppelt und anschließend am Ruthenium(II)-Komplex komplexiert werden. Zusätzlich sollte auch ein Modellkomplex ohne Elektronenüberträger einbezogen werden. Für den Modellkomplex wurde aus dem Bipyridin **122** durch Umsetzung mit Benzoylchlorid der entsprechende Ligand **123** dargestellt (Schema 3.48). Der geschützte Bipyridinligand **123** wurde mit einer Ausbeute von 89% erhalten.



Schema 3.48: Kupplung von Benzoylchlorid an den aminofunktionalisierten Bipyridinliganden **123**.

Für die Amidkupplung von Carbonsäure **96** mit Aminobipyridin **118a** mussten aufgrund der geringen Nukleophilie des Aminobipyridin geeignete Bedingungen für die Kupplung ermittelt werden (Tabelle 3.15).

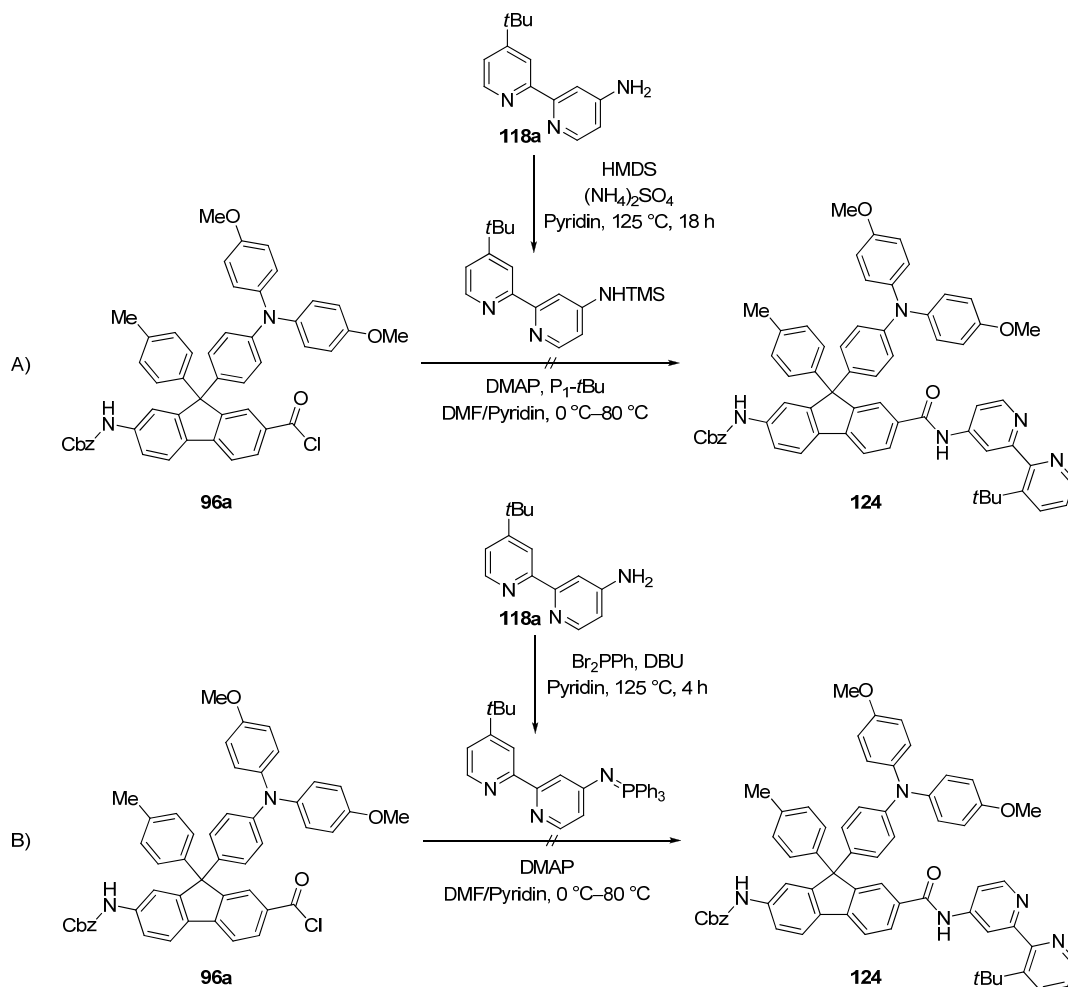
Tabelle 3.15: Reaktionsbedingungen zur Optimierung einer Amidkupplung des Elektronenüberträgers **96** an Bipyridin **118a**.

Eintrag	Lösungsmittel	Base	Bedingung	Ergebnis
1	DMF	NEt_3	RT, 1.5 h	– ^c
2	Dichlormethan	NEt_3	RT, 26 h	Produkt in ESI-MS detektiert
3	DMF/Pyridin	NEt_3	$80\text{ }^\circ\text{C}$, 22 h	Produkt in ESI-MS detektiert
4 ^a	THF	NEt_3	RT, 16 h, bpyNH^-	– ^c
5 ^b	DMF	NEt_3	$60\text{ }^\circ\text{C}$, 4 h, bpyNH^-	– ^c
6	MeCN/MeCN	P_1 - <i>t</i> Bu	RT, 2.5 h	– ^c
7	MeCN/DME	LiTMP	RT, 15 h	– ^c
8	MeCN/Pyridin	P_1 - <i>t</i> Bu	RT, 4 h; $60\text{ }^\circ\text{C}$, 14 h	– ^c
9	MeCN/Pyridin	PhMgCl	RT, 4.5 h	– ^c

[a] Deprotonierung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit *n*-Buthyllithium, [b] Deprotonierung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit Natriumhydrid, [c] kein Produkt erhalten. DME = Dimethoxyethan, P_1 -*t*Bu = Schwesingerbase, LiTMP = Tetramethylpiperidyllithium, bpyNH^- = deprotoniertes Aminobipyridin **118a**.

Die Reaktion wurde in verschiedenen Lösungsmitteln (DMF, Dichlormethan und Pyridin/DMF bei $80\text{ }^\circ\text{C}$) durchgeführt. In DMF (Tabelle 3.15, Eintrag 1) wurde kein Produkt **124** erhalten, wohingegen in Dichlormethan (Tabelle 3.15, Eintrag 2) bzw. DMF/Pyridin (Tabelle 3.15, Eintrag 3) das Produkt **124** identifiziert wurde (im ESI-MS detektiert), jedoch nach säulenchromatographischer Reinigung nicht isoliert werden konnte. Die Umsetzung des Säurechlorids **96a** mit Anilin anstelle des Aminobipyridin **118a** als Modell verlief dagegen erfolgreich, was Untersuchungen mittels Massenspektrometrie belegen und somit die Bildung des Säurechlorids belegt ist. Um die Nukleophilie von Aminobipyridin **118a** zu erhöhen, wurde es mit *n*-Butyllithium in THF als Lösungsmittel deprotoniert (Tabelle 3.15, Eintrag 4) und das frisch dargestellte Säurechlorid, suspendiert in THF, zugegeben, wobei es nicht gelang, das Produkt **124** zu erhalten, weil sich das Startmaterial nicht im gewählten Lösungsmittel löste. Diese Reaktion wurde in DMF als Lösungsmittel wiederholt, ohne eine Produktbildung nachweisen zu können. Die Verwendung von weiteren Lösungsmitteln und Basen (Tabelle 3.15, Eintrag 6–9) führte ebenfalls nicht zur Produktbildung, obwohl das Aminobipyridin **118a** unter Verwendung von Tetramethylpiperidyllithium (LiTMP) sowie Phenylmagnesiumbromid jeweils deprotoniert eingesetzt wurde.

Bei weiteren Versuchen wurde zur Steigerung der Nucleophilie das Aminobipyridin **118a** mit Hexamethyldisilazan, nach einem modifizierten Vorschlag von El-Baih^[119] und Mitarbeiter, *in situ* in das Trimethylsilylamid überführt und mit Säurechlorid **96a** umgesetzt, was jedoch ebenfalls nicht zur Produktbildung führte (Schema 3.49, A).

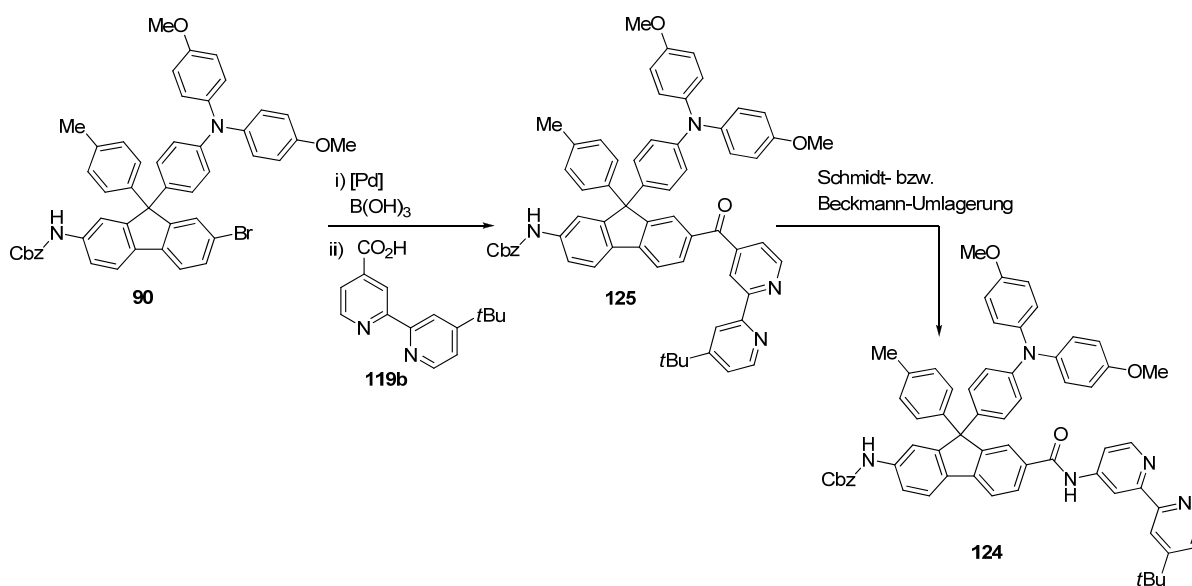


Schema 3.49: Reaktion von Carbonsäurechlorid **96a** A) mit trimethylsilylaktiviertem aminofunktionalisiertem Bipyridin, B) mit aminophosphazenenfunktionalisiertem Bipyridin.

Es ist bekannt, dass Phosphazenderivate als Nucleophil mit Carbonylgruppen in einer Aza-Wittig-Reaktion reagieren.^[120] In der Reaktion von Phosphazenderivaten mit einem Carbonsäurechlorid sollte das entstandene Amidat hydrolytisch zum Amid reagieren. Hierzu wurden Aminobipyridin **118a** mit frisch dargestelltem Ph₃PBr₂^[121] nach einer modifizierten Vorschrift von Stephan^[122] und Mitarbeiter *in situ* umgesetzt, was jedoch auch nicht zur Produktbildung führte. Des Weiteren wurde die Reaktion in DMF bei RT mit verschiedenen Kupplungsreagenzien (EDC/HOBt, HATU, PyBOP, T3P^[123] und XtalFlour-E^[124]) untersucht, wobei alle diese Versuche ebenfalls nicht zur Produktbildung führten.

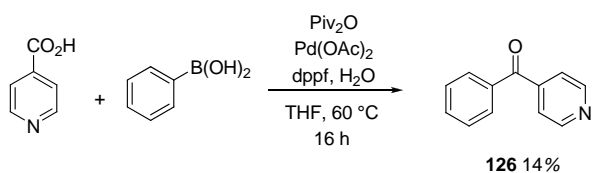
Da die direkte Kupplung zwischen Carbonsäure **96** mit Aminobipyridin **118a** trotz unterschiedlicher Synthesewege und Reaktionsbedingungen nicht erfolgreich verlief, sollte versucht werden, den Elektronenüberträger **90** mit der Bipyridincarbonsäure **119b** zu Keton **125** umzusetzen und anschließend eine Schmidt-^[125] oder Beckmann-Umlagerung^[126] durchzuführen (Schema 3.50). In der

Schmidt-Umlagerung wird zunächst ein Hydroxyhydrazidinium gebildet, das anschließend zum Amid umlagert.^[127] Mittels der Beckmann-Umlagerung ist es möglich, ein Hydroxylamin säurekatalysiert in ein Amid zu überführen. Hierbei können jedoch bei beiden Reaktionen zwei Isomere entstehen, da bei der Umlagerung beide Reste wandern können. Für die Schmidt-Umlagerung ist bekannt, dass elektronische Effekte der Substituenten einen vernachlässigbaren Einfluss auf das Migrationsverhalten der Reste haben. Es konnte aber auch beobachtet werden, dass meist der größere Substituent aufgrund der antiperiplanaren Anordnung zur Azidgruppe eine größere Migrationstendenz aufweist.^[128] Bei der Beckmann-Umlagerung findet ebenfalls eine Wanderung des Restes, der antiperiplanar zur N-O-Bindung steht, statt.^[127]



Schema 3.50: Geplante Reaktion des Elektronenüberträgers **90** zum Keton **125** mit anschließender Schmidt- bzw. Beckmann-Umlagerung.

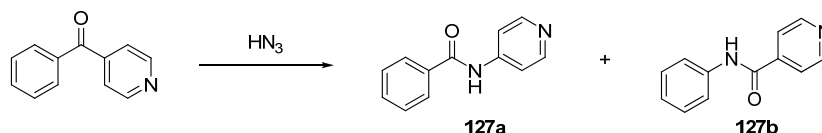
Die Bildung des Ketons **125** wurde nach einer Vorschrift von Gooßen und Mitarbeiter mit den Testsubstraten Isonikotinsäure und Phenylboronsäure untersucht (Schema 3.51).^[129] Hierbei wurde palladiumkatalysiert Arylketon **126**, ohne optimierte Reaktionsbedingungen, mit einer Ausbeute von 14% erhalten. Das Ergebnis zeigt jedoch, dass es prinzipiell möglich ist, ausgehend von einem Pyridin und einer Boronsäure, das Arylketon **127**, darzustellen wobei weitere Optimierungen notwendig sind, die im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt wurden. Wenn diese Umsetzung realisierbar wäre, könnte Triphenylphosphin als einzähniger Ligand in die Untersuchungen einbezogen werden oder die Carbonsäure separat mit Pivaloylsäureanhydrid aktiviert und anschließend mit dem Katalysator und der Boronsäure umgesetzt werden.



Schema 3.51: Palladiumkatalysierte Synthese von Arylketon **126**, dppf = 1,1'- Bis(diphenylphosphino)-ferrocen.

Die anschließende Schmidt-Umlagerung wurde ebenfalls, zunächst an einem Testsubstrat, untersucht (Tabelle 3.16), wobei *in situ* die Stickstoffwasserstoffsäure gebildet und mit 4-Benzoylpyridin umgesetzt wurde. Obwohl verschiedene Säuren, Lösungsmittel, Additive eingesetzt sowie Reaktions-temperaturen und -zeiten variiert wurden, ergaben alle diese gewählten Reaktionsbedingungen kein Produkt.

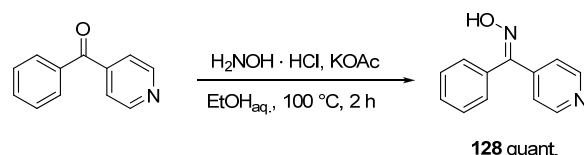
Tabelle 3.16: Versuch zur Schmidt-Umlagerung von 4-Benzoylpyridin.



Eintrag	Säureazid	Reaktionsbedingung	Ergebnis
1	NaN ₃ , MeSO ₃ H	<i>n</i> Bu ₄ NBr, Dichlormethan, 0 °C, 6 h	— ^a
2	NaN ₃ , MeSO ₃ H	Dimethylethylether, -78 °C, 3 h	— ^a
3	NaN ₃ , TFA	TFA, 60 °C, 6 h	— ^a
4	TMSN ₃ , MeSO ₃ H	Dichlormethan, 0 °C 3 h, RT 3 h	— ^a
5	TMSN ₃ , MeSO ₃ H	Dichlormethan, TiCl ₄ , 0 °C–RT, 18 h	— ^a
6 ^[130]	TMSCl, NaN ₃	DMF, RT, 72 h	— ^a
7 ^[131]	TMSCl, NaN ₃	15-Krone-5, DMF, RT, 66 h	— ^a

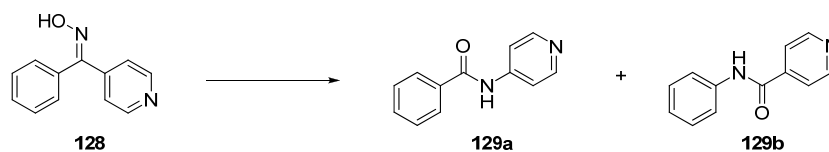
[a] Startmaterial isoliert.

Des Weiteren wurde die Möglichkeit einer Beckmann-Umlagerung untersucht. Hierzu wurde Oxim **128** nach einer Vorschrift von Quinn und Mitarbeiter quantitativ synthetisiert (Schema 3.52).^[132]



Schema 3.52: Darstellung von Oxim **128**.

Anschließend wurden Reaktionsbedingungen für die Beckmann-Umlagerung getestet (Tabelle 3.17), wobei verschiedene Lewis-Säuren verwendet sowie Iod und Schwefelsäure erprobt wurden. Jedoch ergaben diese Reaktionsbedingungen keine Produktbildung.

Tabelle 3.17: Versuche zur Beckmann-Umlagerung von Oxim **128**.


Eintrag	Reaktionsbedingung	Ergebnis
1 ^[133]	HgCl ₂ , MeCN, 80 °C, 14 h	— ^a
2 ^[134]	TAPC, MeCN, 80 °C, 4 h	— ^a
3 ^[135]	Iod, MeCN, 80 °C, 4 h	— ^a
4	H ₂ SO ₄ , 90 °C, 72 h	— ^a

[a] Startmaterial isoliert. TAPC = Triphosphazen 1,3,5-Triazo-2,4,6-triphosphorin-2,2,4,4,6,6-chlorid.

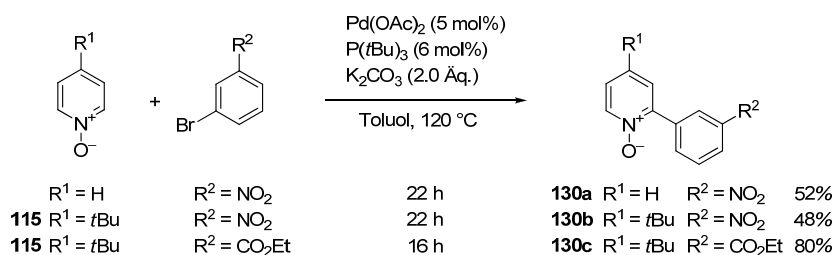
Da es nicht möglich war, Verbindung **129a, b** mit den hier beschriebenen Methoden darzustellen, wurde die zu Beginn angewendeten Reaktionsbedingungen (Tabelle 3.15, Eintrag 3) in einem größeren Maßstab (0.50 mmol; Testansatz 0.05 mmol) durchgeführt, da unter diesen Reaktionsbedingungen das Produkte mittels ESI-MS zumindest identifiziert werden konnte. Unter Nutzung diesen Reaktionsbedingungen gelang es, 12 mg (Ausbeute: 2.5%) von Verbindung **124** zu isolieren.

Die Bipyridinliganden konnten erfolgreich über direkte Arylierung von Pyridin-*N*-oxiden dargestellt werden. Die Amidkupplung zwischen 4-Aminobipyridin **118a** und Carbonsäure **96** gelang jedoch lediglich unter Verwendung von denen in Tabelle 3.15, Eintrag 3 beschriebenen Reaktionsbedingungen in geringer Ausbeute.

3.2.2 Darstellung von funktionalisierten 2,2'-Phenylpyridinen

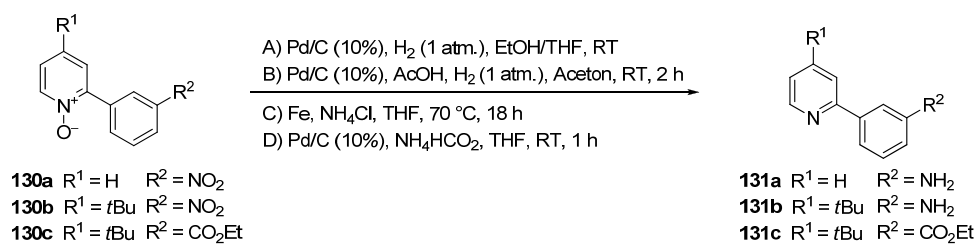
2-Phenylpyridine sollten als Liganden für cyclometallierte Ruthenium(II)-Komplexe dargestellt werden, um diese auf die Eignung als Chromophore für die Chromophor-Donor-Konjugate zu untersuchen. Die 2-Phenylpyridine sollten ebenfalls mit Amin- und Carboxylgruppe zur Einführung von Elektronenüberträger über Amidbindung funktionalisiert sein. Hiermit wäre ein Vergleich der Reaktivität in der Amidkupplung der funktionalisierten 2,2'-Bipyridin mit den 2-Phenylpyridinen möglich.

Für die Synthese von 2-Phenylpyridinen sind eine Vielzahl von Kreuzkupplungsmethoden mit Metallorganen, aber auch deren Synthese durch direkte Arylierung bekannt.^[136] In dieser Arbeit erfolgte die Synthese der 2-Phenylpyridine analog der Vorschrift von Fagnou und Mitarbeiter durch direkte Arylierung von Pyridin-*N*-oxiden.^[137] Die Pyridin-*N*-oxide wurden hierbei mit verschiedenen elektronenarmen Bromaromaten umgesetzt (Schema 3.53).


Schema 3.53: Synthese von 2-Phenylpyridin-*N*-oxid **130a–c**.

Die 2-Phenylpyridin-*N*-oxide konnten mit höheren Ausbeuten als die Bipyridin-*N*-oxide dargestellt werden. Die chromatographische Reinigung der nitrosubstituierten Produkte war deutlich anspruchsvoller, da beispielsweise das 2-Phenylpyridin-*N*-oxid **130b** über Säulenchromatographie aus dem Reaktionsgemisch nicht vollständig rein isoliert werden konnte, sondern stets mit Nebenprodukten verunreinigt war.

Um die freien Pyridine zu erhalten wurden für die Deoxygenierung der 2-Phenylpyridin-*N*-oxide verschiedene Reduktionsbedingungen untersucht (Tabelle 3.17).

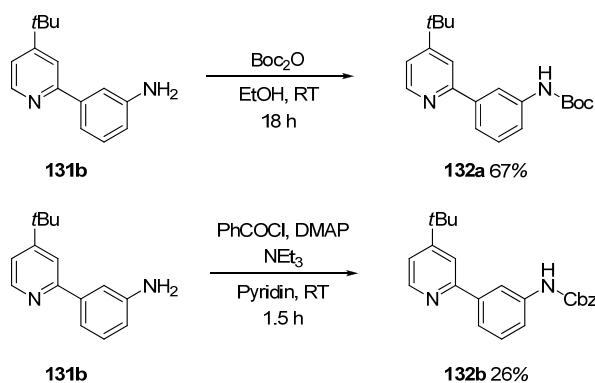
Tabelle 3.17: Reaktionsbedingungen bei der Deoxygenierung der 2-Phenylpyridin-*N*-oxide **131a–c**.


Eintrag	Reaktionsbedingung	Produkt	Ergebnis ^a
1	A, 15 h	131a	– ^b
2	B	131a	91% ^c
3	C	131a	– ^b
4	D	131a	– ^b
5	A, 1 h	131b	34%
6	A, 36 h	131c	62% (+ 15%)

[a] In Klammern isoliertes Startmaterial, [b] kein Produkt isoliert, [c] Produkt liegt leicht verunreinigt als Acetat vor.

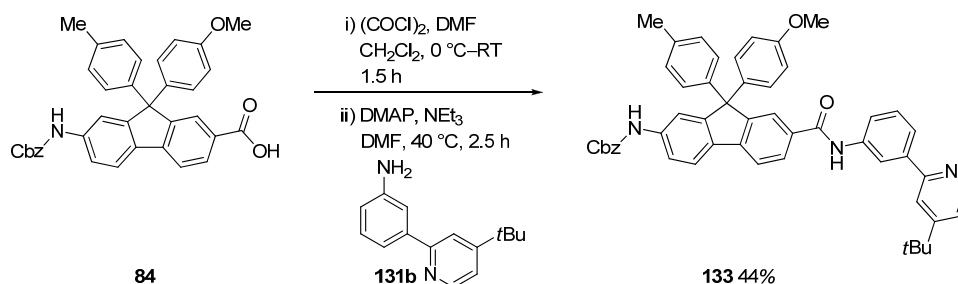
Da das *N*-Oxid **130a** schlecht in Ethanol und THF löslich ist, konnte die Reduktionsreaktion nur mit Essigsäure in Aceton erfolgreich durchgeführt werden (Tabelle 3.17, Eintrag 2). Die anderen *N*-Oxide waren sehr gut in THF löslich und wurden folglich mit Palladium auf Aktivkohle und Wasserstoff reduziert. Die geringe Ausbeute von Verbindung **131b** (Tabelle 3.17, Eintrag 5) ist bedingt durch verunreinigtes Startmaterial.

Die freie Aminofunktion des 2-Phenylpyridins **131b** wurde vor der Komplexierung an den Ruthenium(II)-Komplex mit einer *tert*-Butyloxycarbonyl- bzw. Benzyloxycarbonylgruppe geschützt (Schema 3.54).



Schema 3.54: Einführung von Aminoschutzgruppen an Verbindung **131b**.

Die Reaktivität der Aminfunktion in den funktionalisierten 2-Phenylpyridinen wurde unter Verwendung von 2-Phenylpyridin **131b** untersucht. Für die Amidbindung wurde in einem ersten Reaktionsschritt das Säurechlorid von Fluoren **84** synthetisiert und anschließend mit 2-Phenylpyridin **131b** umgesetzt (Schema 3.55).



Schema 3.55: Synthese von Donor-Ligand-Konjugat **133**.

Bei der Darstellung des Amids **133** wurde die Reaktion in DMF für 2.5 h auf 40 °C erhitzt und das Produkt mit einer Ausbeute von 44% erhalten, was deutlich auf die höhere Nucleophilie von 2-Phenylpyridin **131b** gegenüber Bipyridin **118a** (Kapitel 3.2.1) hinweist, da beim eingesetzten 2-Phenylpyridin die Aminofunktion nicht wie bei Bipyridin **118a** in Konjugation mit dem Pyridinstickstoff steht, wodurch die Nucleophilie der Aminofunktion deutlich erhöht wird.

3.2.3 Darstellung von funktionalisierten Pyridyl-1,2,3-triazolylden

Mesoionische, *N*-heterocyclische Carbene wurden bereits als vielversprechende Liganden für Ruthenium(II)-Komplexe in künstlichen Photosystemen eingesetzt.^[138] Carbene auf Basis von Triazolen wurden erstmals von Albrecht und Mitarbeiter beschrieben.^[35, 139] In der geplanten Struktur des Liganden für den Chromophor trägt das Pyridingerüst die Carboxylfunktionalität; die Aminfunktionalität befindet sich am Phenylgerüst (Abbildung 3.3). Durch die Methylgruppen am Phenylrest ist dieser aufgrund sterischer Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffatomen der *tert*-Butylgruppe der Bipyridinliganden mit der Methylgruppe des Phenylrestes aus der Ebene herausgedreht, so dass eine Konjugation zwischen Carboxylfunktionalität und Aminofunktion behindert ist.

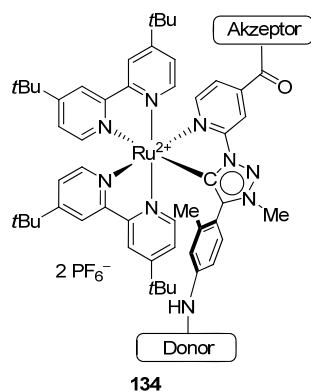
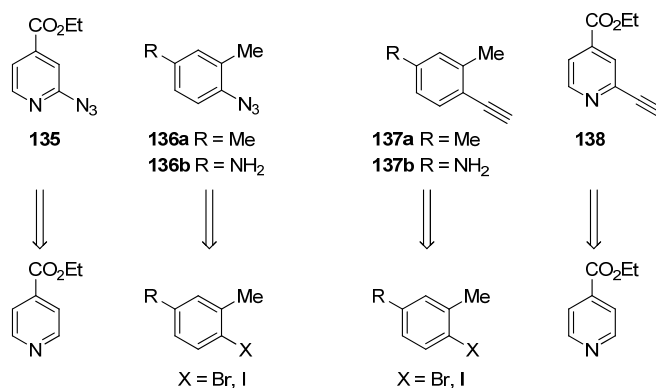


Abbildung 3.3: Modellkomplex mit Carbenliganden.

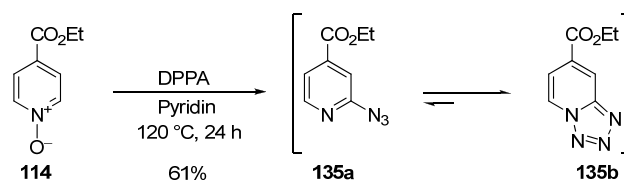
Dieses Ligandendesign bietet für die Synthese von Chromophor-Elektronenüberträger-Konjugaten die Möglichkeit, Elektronendonator und -akzeptor ohne Bildung von Stereoisomeren zu binden, wie diese bei unsymmetrisch funktionalisierten Bipyridinen in heteroleptischen Ruthenium(II)-Komplexen auftreten könnten. Der Elektronendonator und -akzeptor haben hierbei einen größtmöglichen Abstand zueinander, so dass nach einem Elektronentransfer die entstandenen Ladungen nicht direkt miteinander wechselwirken können und so die Rekombination der Ladung verlangsamt wird.

Als Bausteine für die Synthese der Liganden waren zunächst unterschiedliche Substitutionsmuster darzustellen, bei denen das Azid bzw. das Alkin jeweils am Pyridin oder am Arylsubstituenten gebunden sind (Schema 3.56).



Schema 3.56: Retrosynthese für die geplanten Substrate zur 1,3-dipolare Cycloaddition.

Für die Synthese der Azide wurde versucht, Azidopyridin als auch Xylol- und Anilinizid darzustellen. Das Azidopyridin **135** wurde durch Umsetzung von Pyridin-*N*-oxid **114** mit Diphenylphosphorylazid (DPPA) in Anlehnung an Keith und Mitarbeiter in guter Ausbeute dargestellt (Schema 3.57).^[140]



Schema 3.57: Darstellung von 2-Azidopyridin **135**.

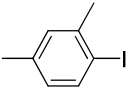
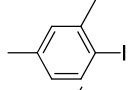
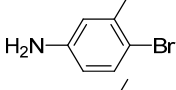
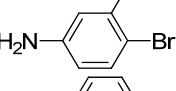
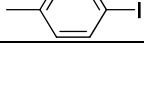
Es ist bekannt, dass 2-Azidopyridine eine Tautomerisierung zum Tetrazol-[1,5- α]-pyridin eingehen können, wobei bevorzugt das Tetrazol gebildet wird.^[141] Diese Tautomerisierung ist unter anderem von den Substituenten, der Polarität des Lösungsmittels und der Temperatur abhängig. Messungen mittels NMR- und IR-Spektroskopie legen nahe, dass das Gleichgewicht vollständig auf der Seite des Tetrazols **135b** liegt.

Es wurde versucht, verschiedenen Arylazide darzustellen, um diese in Reaktionen zur 1,3-dipolaren Cycloaddition einzusetzen (Tabelle 3.18). Ausgehend von Arylhalogenen sollte hierzu eine kupferkatalysierte Kupplungsreaktion mit Natriumazid durchgeführt werden.^[142] Sowohl mit Aryliodiden als auch mit Arylbromiden konnte jedoch keine Produktbildung beobachtet werden. Es gelang auch nicht, die beschriebene Azidierung von Iodtoluol zu reproduzieren (Tabelle 3.18, Eintrag 5).^[142]

Tabelle 3.18: Untersuchung zur Synthese von Arylaziden.

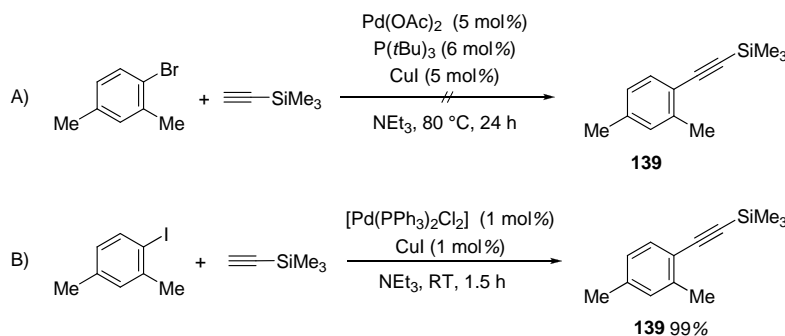
$$\text{Ar-X} \xrightarrow[\text{NaOH (20 mol\%)}]{\text{NaN}_3, \text{CuI (10 mol\%), L-Prolin (20 mol\%)}} \text{Ar-N}_3$$

136

Eintrag	Substrat	Reaktionsbedingung	Ergebnis
1		DMSO, 60 °C, über Nacht	— ^a
2		DMSO, 80 °C, 4 d	— ^a
3		DMSO, 80 °C, 4 d	— ^a
4		EtOH/H ₂ O (7:3), 95 °C, 2 d	— ^a
5		DMSO, 60 °C, über Nacht	— ^a

[a] Kein Produkt erhalten.

Für die Synthese der Alkine wurde versucht, 2-Pyridylacetylen als auch Arylacetylen zu synthetisieren. Die Synthese der Arylacetylene erfolgte dabei über eine Sonogashira Kupplung der Arylhalogenide mit Trimethylsilylacetylen (TMSA) und anschließender Entschützung (Schema 3.58).

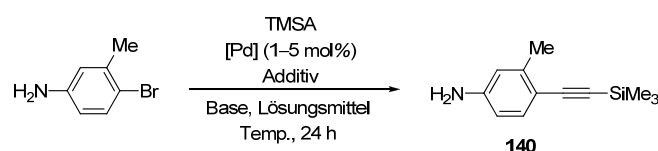


Schema 3.58: Sonogashira Kupplung zur Darstellung von TMS-geschützten Arylacetylen **139**.

Trotz Einsatzes des weniger reaktive Palladiumkatalysator war das 1-Iod-2,4-dimethylbenzol bereits nach eineinhalb Stunden bei RT umgesetzt, während das 1-Brom-2,4-dimethylbenzol selbst nach 24 Stunden bei 80 °C noch keinen Umsatz zeigte.

Im Folgenden wurde die Umsetzung unter Verwendung von 4-Brom-3-methylanilin untersucht (Tabelle 3.19).

Tabelle 3.19: Optimierung der Sonogashira Kupplung von 4-Brom-3-methylanilin.

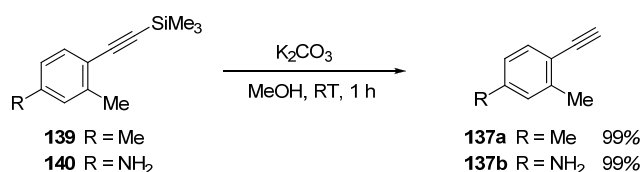


Eintrag	Pd-Quelle	Base	Lösungsmittel	Additive	Temperatur	Ergebnis
1	Pd(PPh ₃) ₄	NEt ₃	Toluol	PPh ₃ , CuI	70 °C	– ^a
2 ^[143]	Pd/C	K ₂ CO ₃	DMSO	XPhos	80 °C	– ^a
3	Pd(OAc) ₂	NEt ₃	NEt ₃	PPh ₃ , CuI	80 °C	– ^a
4	Pd(OAc) ₂	NEt ₃	NEt ₃	PtBu ₃ , CuI	RT–80 °C	23%
5 ^[144]	PdCl ₂ (MeCN) ₂	Cs ₂ CO ₃	MeCN	XPhos	80 °C	Spuren
6	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	NEt ₃	NEt ₃	PPh ₃ , CuI	70 °C	16%
7	Pd(PtBu ₃) ₂	Cs ₂ CO ₃	DMSO	–	80 °C	– ^a
8	Pd(PtBu ₃) ₂	HN <i>i</i> Pr ₂	THF	ZnCl ₂	RT	42%
9	Pd(PtBu ₃) ₂	NEt ₃	NEt ₃	CuI	80 °C	95%

[a] Kein Produkt erhalten.

Unter Verwendung von Pd(PPh₃)₄ (Tabelle 3.19, Eintrag 1), Palladium auf Aktivkohle und XPhos (Tabelle 3.19, Eintrag 2) oder Pd(OAc)₂ und Triphenylphosphin (Tabelle 3.19, Eintrag 3) wurde kein Produkt erhalten. Bei der Verwendung von Tri-*tert*-butylphosphin (Tabelle 3.19, Eintrag 4) wurde das Produkt mit 23% Ausbeute erhalten. Andere Palladiumquellen, Liganden oder Basen (Tabelle 3.19, Eintrag 5 und 6) führten nicht zur Verbesserung der Ausbeute, wobei Buchwald und Mitarbeiter zeigten, dass die Sonogashira Reaktion auch ohne Kupfer-Cokatalysator abläuft.^[144] Mit Pd(PtBu₃)₂ (Tabelle 3.19, Eintrag 9) als Katalysator wurde jedoch ein nahezu vollständiger Umsatz erzielt.

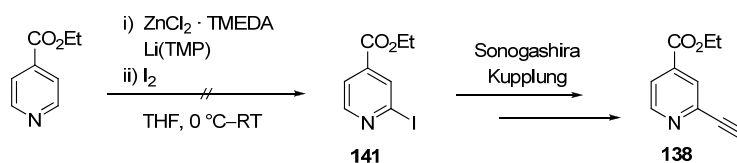
Im Folgenden wurden die TMS-geschützten Alkine **139** und **140** zunächst in die freien Alkine **137a, b** überführt (Schema 3.59), damit diese in der 1,3-dipolaren Cycloaddition eingesetzt werden können.



Schema 3.59: Entschützung der Acetylengruppe an Verbindung **139** und **140**.

Die Reaktion mit Kaliumcarbonat ergab bereits nach einer halben Stunde Reaktionszeit einen vollständigen Umsatz zu den entsprechenden Produkten.

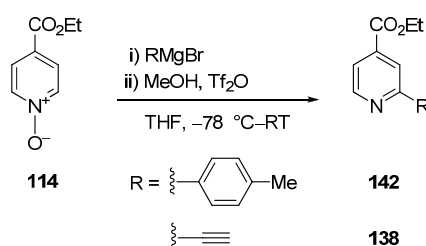
Das substituierte 2-Pyridylacetylen **138** sollte unter Anwendung eines zweistufigen Syntheseansatzes, durch Iodierung^[145] am Isonikotinsäureethylester mit anschließender Sonogashira Kupplung mit TMSA, dargestellt werden (Schema 3.60).



Schema 3.60: *Ortho*-Iodierung und anschließende Sonogashira Kupplung.

Dazu wurde das Zink-TMEDA-Addukt synthetisiert.^[146] Die darauf folgende Umsetzung mit dem Isonikotinsäureethylester führte jedoch nicht zum Produkt **141**.

Die Arbeiten wurden mit der Umsetzung von Pyridin-*N*-oxid **114** mit Grignardreagenz in Anlehnung an Almqvist und Mitarbeiter weitergeführt (Schema 3.61).^[147] Als Testsubstrat wurde Tolylmagnesiumbromid als Grignardreagenz angewendet.

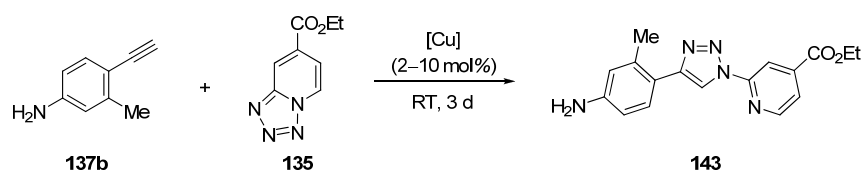


Schema 3.61: Grignardreaktion am Pyridin-*N*-oxid **114**.

Im ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts von Verbindung **142** konnte gezeigt werden, dass die Reaktion ohne Bildung von Nebenprodukten erfolgte. Damit konnte zwar prinzipiell nachgewiesen werden, dass die Grignardreaktion in Gegenwart der Estergruppe des Isonicotinats möglich ist und somit die Umsetzung mit einem Ethinylgrignardreagenz möglich sein sollte, wobei beachtet werden muss, dass die Reaktivität der Grignardreagenzien unterschiedlich ist. Unter Verwendung des Ethinylgrignard gelang es nicht, das Produkt **138** zu erhalten.

Aufgrund der dargestellten Ergebnisse standen für die 1,3-dipolare Cycloaddition nur Azidopyridin **135** sowie Arylacetylen **137a**, **b** für weiterführende Untersuchungen zur Verfügung. Die Substrate für das entsprechende umgekehrte Substratpaar konnten nicht dargestellt werden.

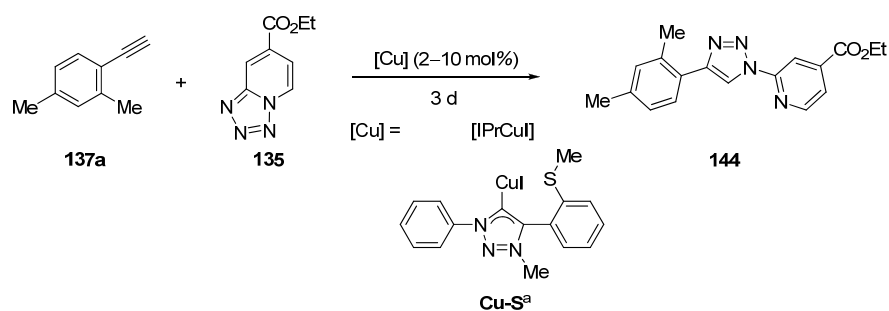
Zunächst wurden einfache Katalysatorsysteme untersucht (Tabelle 3.20, Eintrag 1 und 2), wie der Einsatz von Kupfersulfat in Anwesenheit von Natriumascorbat als Reduktionsmittel.^[148] Obwohl zur Vermeidung von Glaser-Homokopplungsprodukten entgaste Lösungsmittel eingesetzt wurden, konnte keine Produktbildung beobachtet werden. Tron und Mitarbeiter beschrieben die vergleichbare Beobachtung, dass Pyridotetrazole unter Standard-Click-Reaktionsbedingungen inert sind, wenn diese in der geschlossenen Form vorliegen.^[149]

Tabelle 3.20: Kupferkatalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition zum Triazol **143**.


Eintrag	Katalysator	Lösungsmittel	Additive	Ergebnis
1	CuSO ₄	H ₂ O/ <i>t</i> BuOH/Dichlormethan (1:2:1)	Na-Ascorbat, TBTA	– ^a
2	CuSO ₄	H ₂ O/EtOH (1:3)	Na-Ascorbat	– ^a
3	CuI	H ₂ O/ <i>t</i> BuOH/Dichlormethan (1:2:1)	Na-Ascorbat, TBTA	– ^a
4	CuI	Dichlormethan	DIPEA/HOAc (1:1)	– ^a
5	[IPrCu]	–	MeOH	– ^a

[a] Kein Produkt erhalten. TBTA = Tris[(1-benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)methyl]amin, DIPEA = Hünig Base.

Daher wurde für die weiteren Reaktionen direkt eine Kupfer(I)-Quelle gewählt (Tabelle 3.20, Eintrag 3). Eine Zugabe von Tris(1-benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)methylamin (TBTA) zeigte ebenfalls keinen Reaktionsumsatz.^[150] Eine Säure-Base-katalysierte Methode führte ebenfalls nicht zum Produkt (Tabelle 3.20, Eintrag 4).^[151] Die Verwendung eines aktiveren Kupfer(I)-Katalysators ergab ebenfalls keine Produktbildung.^[152] Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnte in der starken Donorwirkung der Aminogruppe begründet sein, was zu einer Vergiftung des Katalysators führen könnte. Als weitere Ursache für diese Befunde kann auch angeführt werden, dass Tetrazol **135** unter den gewählten Reaktionsbedingungen zu inaktiv ist. Um dies zu prüfen, wurde das Substrat **137a** für eine 1,3-dipolare Cycloaddition eingesetzt (Tabelle 3.21) und ebenfalls eine Kupfer(I)-Quelle als Katalysator getestet. Zusätzlich wurde ein Kupfercarbenkatalysator der Arbeitsgruppe Sarkar (Freie Universität Berlin) untersucht (Tabelle 3.21, Eintrag 4). Dieser Katalysator konnte in 1,3-dipolaren Cycloadditionen mit sterisch anspruchsvollen Substraten erfolgreich eingesetzt werden.^[153] Unter keiner der gewählten Reaktionsbedingungen konnte das Produkt erhalten werden.

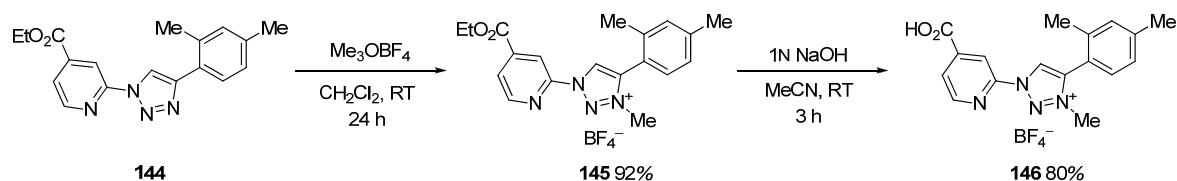
Tabelle 3.21: Kupferkatalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition zum Triazol **144**.


Eintrag	Katalysator	Lösungsmittel	Additive	Temp.	Ergebnis
1	Cu(MeCN) ₃ PF ₆	MeCN	2,6-Lutidin	RT	– ^b
2	[IPrCuI]	MeOH	–	60 °C	– ^b
3	[IPrCuI]	Dichlormethan	–	RT	– ^b
4	Cu-S^a	Dichlormethan	–	RT	– ^b
5	[Cu(OTf) ₂] · C ₆ H ₆	Toluol	–	80 °C	30%

[a] Kupferkatalysator **Cu-S** von Stefan Hohloch (AG Sarkar, Freie Universität Berlin), [b] kein Produkt erhalten.

In Ergänzung der Untersuchungen wurde eine Vorschrift von Gevorgyan und Mitarbeiter untersucht, da Gevorgyan spezifisch Pyridotetrazole verwendete (Tabelle 3.21, Eintrag 5).^[154] Unter den dort beschriebenen Reaktionsbedingungen gelang es, das Produkt darzustellen, wenn auch lediglich in 30% Ausbeute. Die Cycloaddition ist möglicherweise gehindert, da das Tetrazol im Gleichgewicht mit dem Azidopyridin **135** vorliegt, so dass nur mäßige Ausbeuten erhalten werden können. Gevorgyan und Mitarbeiter diskutierten jedoch nicht, warum dieser spezielle Kupferkomplex die Reaktion katalysiert.

Eine abschließende Methylierung des Tetrazols **144** und Verseifung des Carbonsäureesters führte zu Verbindung **146**, die als Ligand für Ruthenium(II)-Komplexe eingesetzt werden kann (Schema 3.62).

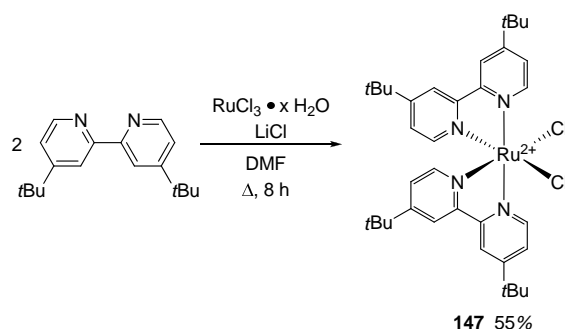

Schema 3.62: Methylierung und Verseifung von Triazol **144**.

Zur Untersuchung als Ligand wurde erfolgreich ein Pyridyl-1,2,3-triazolylden, ausgehend von 2-Azidopyridin und Arylacetylen, synthetisiert. Es gelang nicht, Pyridylacetylen sowie Arylazid darzustellen, um diese in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition zu untersuchen.

3.3 Darstellung von Ruthenium(II)-Komplexen

3.3.1 Darstellung von Bipyridylruthenium(II)-Komplexen

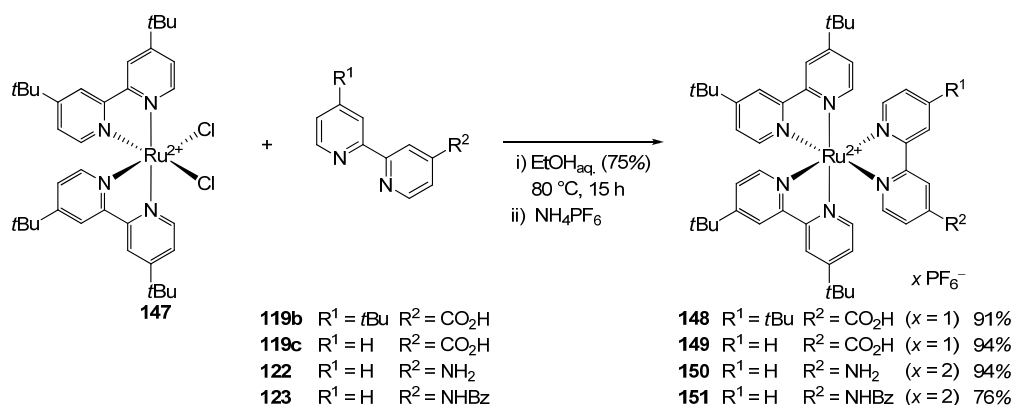
Tris-bipyridylruthenium(II)-Komplexe sind bereits seit vielen Jahren als geeignete Chromophore bei lichtinduzierten Reaktionen bekannt.^[155] Nach einer Vorschrift von Meyer und Mitarbeiter wurde der Ruthenium(II)-Komplex **147** in siedendem DMF unter Zugabe von Lithiumchlorid synthetisiert (Schema 3.63).^[156] Um einen gerichteten Elektronentransfer zu erreichen, wurden *tert*-butyl-funktionalisierte Bipyridinliganden im Rahmen dieser Arbeit ausgewählt, wobei der sterische Anspruch der *tert*-Butylgruppen das Rutheniumzentrum abschirmen sollte, so dass ein Elektronentransfer bevorzugt über den Bipyridinliganden, der den Elektronenüberträger trägt, und nicht über intermolekulare Wechselwirkungen stattfinden sollte. Der Ruthenium(II)-Komplex **147** wurde für alle weiteren Komplexsynthesen als Vorläuferkomplex verwendet.



Schema 3.63: Synthese des Ruthenium(II)-Komplex **147**.

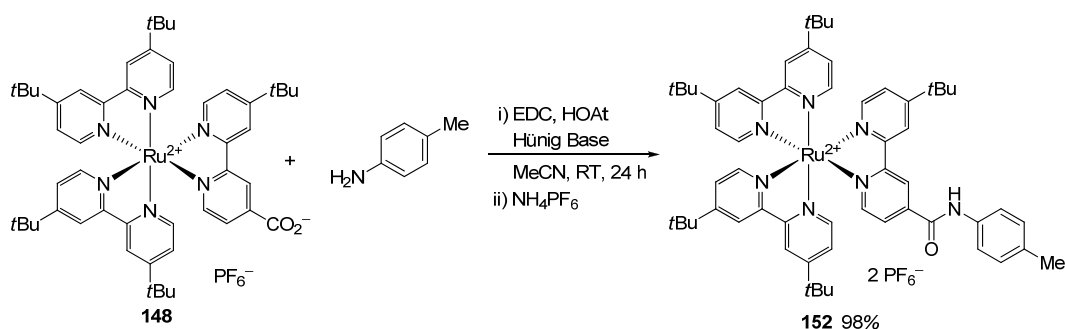
Die Tris-bipyridylruthenium(II)-Komplexe mit funktionalisierten *N,N*-Liganden wurden nach bekannter Vorschrift dargestellt.^[15b] Der Ligandenaustausch findet bei oktaedrisch koordinierten Metallen meist über einen dissoziativen Mechanismus statt.^[157] Dabei wird zunächst ein Ligand dekoordiniert und anschließend ein neuer Ligand koordiniert. Handelt es sich bei dem neuen Liganden um einen zweizähligen Liganden, so sollte dann ein weiterer, labiler einzähliger Ligand dekoordiniert werden, so dass der zweizählige Ligand vollständig am Komplex koordiniert wird. Aufgrund des Chelateffekts wird der zweizählige Ligand dann zumeist stabiler am Metall gebunden.

Bipyridin **119b** wurde mit Komplex **147** umgesetzt (Schema 3.64), wobei Komplex **148** in sehr guten Ausbeuten erhalten wurde. Nach dem gleichen Prinzip konnten Ruthenium(II)-Komplexe mit Bipyridin **119c**, freiem Amin **122** und benzoylgeschütztem Amin **123** mit sehr guten Ausbeuten dargestellt werden. Ruthenium(II)-Komplex **151** diente als Modellkomplex zum Vergleich mit Ergebnissen für Diade **173**, da an Stelle eines Elektronenüberträgers das Amin benzoylgeschützt ist (Kapitel 3.4–3.6).



Schema 3.64: Synthese von Tris-bipyridylruthenium(II)-Komplexen **148–151** in Anlehnung an Mann und Mitarbeiter.^[15b]

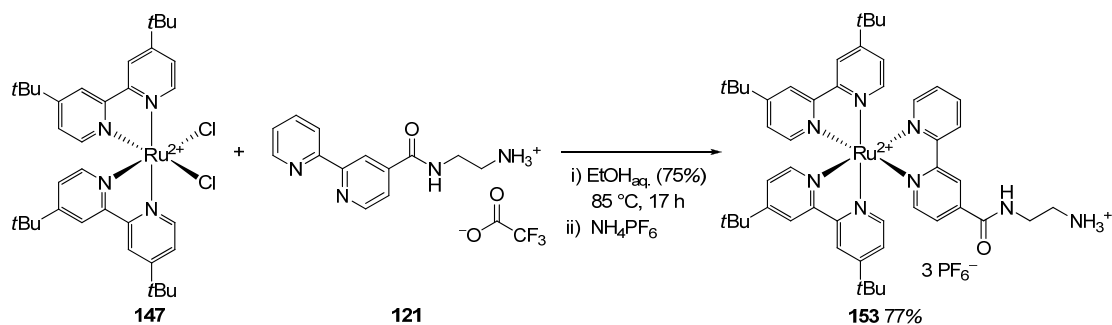
Für einen weiteren Modellkomplex, der zum Vergleich für die Diaden **169–172** benötigt wurde, wurde die Carbonylgruppe von Komplex **148** mit Toluidin, das an Stelle eines Elektronenüberträgers verwendet wurde, mit einer gängigen Methode unter Nutzung von Kupplungsreagenzien (EDC/HOAt) umgesetzt (Schema 3.65).



Schema 3.65: Synthese von Modellkomplex **152**.

Der Modellkomplex **152** konnte mit einer Ausbeute von 98% erhalten werden. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte unter Zusatz von gesättigter wässriger Kaliumnitratlösung. Abschließend wurden die Gegenionen am Ruthenium(II)-Komplex mittels Anionenaustauscher durch Hexafluorophosphationen ersetzt.

Der Tris-bipyridylruthenium(II)-Komplex mit aminofunktionalisierten *N,N*-Ligand **121** wurde ebenfalls in Anlehnung an Mann und Mitarbeiter synthetisiert (Schema 3.66).^[15b]



Schema 3.66: Synthese von aminofunktionalisierten Tris-bipyridylruthenium(II)-Komplex **153**.^[15b]

Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte Komplex **153** in reiner Form mit guter Ausbeute (77%) erhalten werden. In einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe Blechert (Technische Universität Berlin) wurde der Komplex **153** sowie weitere Komplexe als Elektronendonator für C_3N_4 -Carbonitrid getestet (Abbildung 3.4). C_3N_4 -Carbonitrid ist ein lichtsensitiver Halbleiter mit hoher mechanischer Stabilität. In Kombination mit C_3N_4 -Carbonitrid sollten die Ruthenium(II)-Komplexe lichtinduziert Elektronen in das C_3N_4 -Carbonitrid injizieren. Bei diesen Arbeiten gelang es jedoch nicht, die Komplexe kovalent an das C_3N_4 -Carbonitrid zu binden, was eine Voraussetzung für das Projekt darstellte.

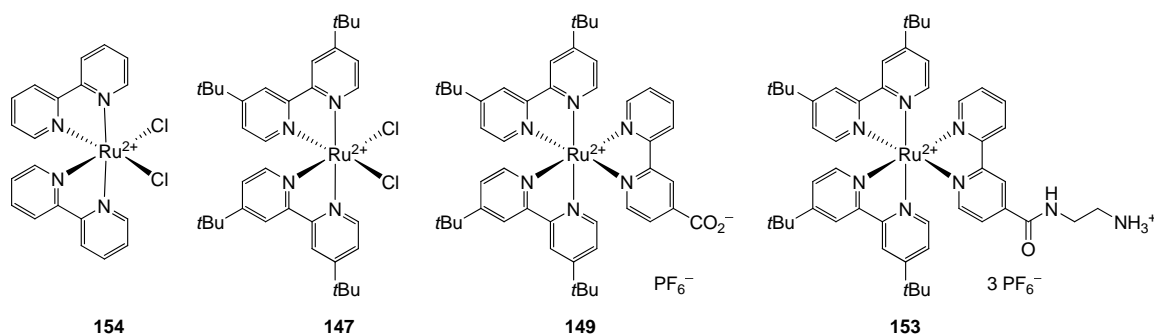


Abbildung 3.4: Verwendete Komplexe als Elektronendonator für C_3N_4 -Carbonitrid.

3.3.2 Darstellung von cyclometallierten Bipyridylruthenium(II)-Komplexen

Seit den 70er Jahren sind cyclometallierte Ruthenium(II)-Komplexe bekannt, so dass sie seit langem ihre Anwendung als photolumineszente Verbindungen (z.B. in Farbstoffsolarzellen) oder in der homogenen Katalyse gefunden haben.^[158] Wie bereits in der Masterarbeit von Albrecht gezeigt werden konnte, ist die Kupplung von Elektronenüberträgern an den aminofunktionalisierten Polypyridylruthenium(II)-Komplex **155** nur bedingt möglich, da die Aminofunktion aufgrund der Komplexbildung zum Metall ein sehr schlechtes Nukleophil ist und somit eine Kupplung über eine Amidbindung erschwert (Abbildung 3.5).^[118] Um diesen Nachteil zu vermeiden, sollte die Darstellung der cyclometallierten Ruthenium(II)-Komplexe **156** und **157**, die Reaktivität der Aminofunktion am Komplex und die Eignung der Komplexe für die Chromophor-Donor-Konjugate untersucht werden (Abbildung 3.5).

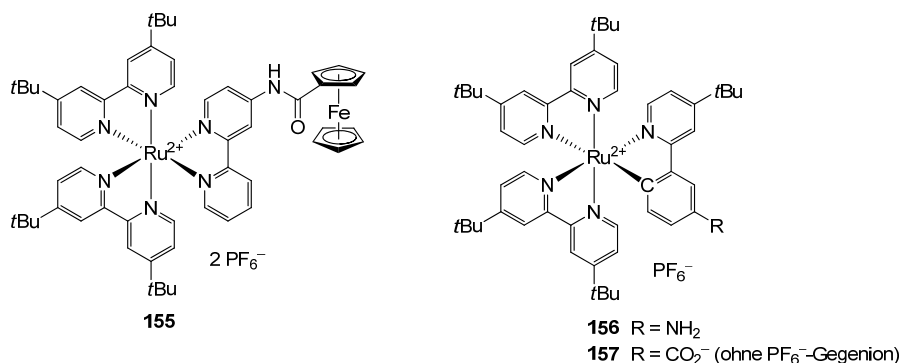
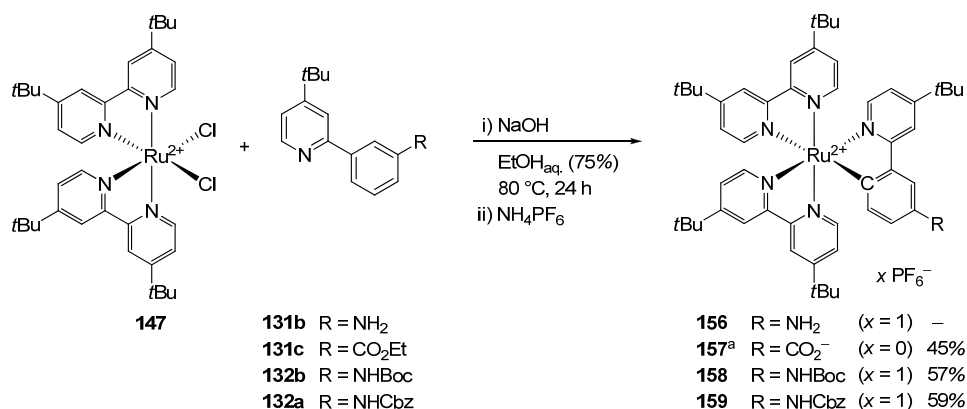


Abbildung 3.5: Tris-bipyridylruthenium(II)-Komplex **155** und cyclometallierter Ruthenium(II)-Komplex **156** und **157**.

Die Koordination des 2-Phenylpyridinliganden führt nach einer allgemeinen Methode in wässrig-alkoholischer Lösung mit Bis-bipyridylruthenium(II)-Komplex **147** zu bis-heteroleptischen Ruthenium(II)-Komplexen, weil der 2-Phenylpyridinligand als zweizähliger π -Akzeptor die Chloridliganden am Rutheniumzentrum verdrängt (Schema 3.67).^[159]



Schema 3.67: Darstellung der cyclometallierten Ruthenium(II)-Komplexe **156–159**. [a] Bei der Reaktion wird gleichzeitig der Ester gespalten. Es entsteht das Carboxylat, welches zum Ladungsausgleich beiträgt. Somit hat Komplex **157** kein PF₆⁻-Gegenion.

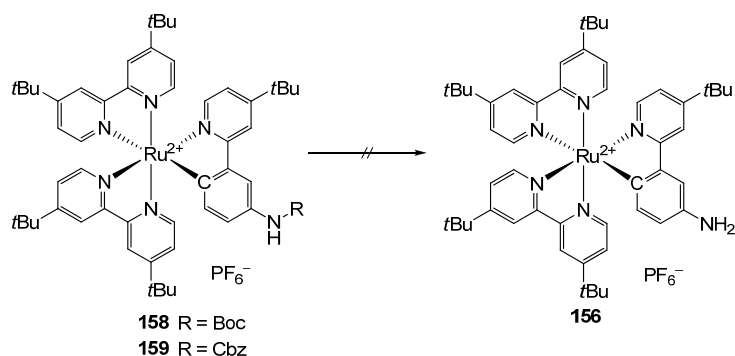
Es gelang nicht, den Ruthenium(II)-Komplex **156** mit freiem Amin zu synthetisieren. Möglicherweise steht das freie Amin als weiterer Koordinationspartner zur Verfügung, wobei eine Vielzahl von verschiedenen Isomeren entstehen können. Auch mit Synthesemethoden nach Berlinguette und Mitarbeiter (Natriumhydroxid als Base, Acetonitril, 45 °C) bzw. Sasaki und Mitarbeiter (Silbertriflat als Base, Methanol 35 °C) gelang die Synthese nicht.^[160] Mit hoher Wahrscheinlichkeit ist dieses Verhalten durch die Gegenwart von freiem Amin und nicht durch die Synthesemethode bedingt. Um trotz dieser Beschränkung das Synthesziel zu erreichen, könnte als alternativer Syntheseweg 2-(3'-Nitrophenyl)pyridin an den Ruthenium(II)-Komplex **147** koordiniert und anschließend mit Platin(IV)-oxid und Wasserstoff in Anlehnung an Meggers und Mitarbeiter reduzieren werden.^[161]

Für den carbonsäuresubstituierten Ruthenium(II)-Komplex **157** ist es jedoch gelungen, eine reine Substanz mit einer Ausbeute von 45% zu isolieren. Hier wurde eine chromatographische Reinigung mit Kieselgel und Acetonitril/Wasser als Eluenten verwendet. Um die Ionenkonzentration konstant zu

erhalten, wurde dem Eluenten 0.1 Vol% gesättigter KNO_3 -Lösung zugegeben. Es ist von besonderer Bedeutung, dass die Chromatographiesäule zuvor mit 15 Vol% Triethylamin desaktiviert und dem Laufmittel stets 0.1 Vol% Triethylamin zugegeben wird, da ansonsten der 2-Phenylpyridinligand aufgrund des sauren Charakters des Kieselgels dekomplexiert. Die 2-Phenylpyridinliganden mit Boc- bzw. Cbz-geschützten Aminofunktionen führten zu den jeweiligen Ruthenium(II)-Komplex **158** und **159**. Jedoch gelang es nicht, diese in reiner Form zu isolieren. Es wurde der Versuch unternommen, Komplex **158** chromatographisch an Umkehrphasen- C_{18} Kieselgel zu reinigen. Jedoch adsorbierte der Komplex auf dem Kieselgel. Eine Desorption war nur mit 0.1 Vol% Trifluoressigsäure in Methanol möglich, wobei der 2-Phenylpyridinligand durch ein Trifluoressigsäure Molekül ersetzt wurde. Versuche den Komplex **159** unter Anwendung von basischem Aluminiumoxid bzw. Sephadex LH-20 als Säulenmaterial zu reinigen, führten in beiden Fällen nicht zur Isolation des reinen Komplexes.

Unter Verwendung des leicht verunreinigten, aminofunktionalisierten Ruthenium(II)-Komplexes wurde versucht, die Boc-geschützte Aminofunktion säurekatalysiert zu entschützen (Tabelle 3.22, Eintrag 1); jedoch ist der 2-Phenylpyridinligand für diese Entschützungstechnik zu säurelabil, wodurch diese Syntheseroute über säurelabile Schutzgruppen nicht anwendbar ist. Ebenso gelang es nicht, die Benzylcarboxyschutzgruppe vom Komplex unter Verwendung von Palladium auf Aktivkohle und Wasserstoff, auch nicht bei höherem Druck, abzuspalten, da lediglich das Startmaterial reisoliert wurde (Tabelle 3.22, Eintrag 2 und 3). Starke Lewis-Säuren, wie Me_3SiI oder Et_3SiH , führten bei den Abspaltungsversuchen zu undefinierten Zersetzungsprodukten (Tabelle 3.22, Eintrag 4,5 und 6).

Tabelle 3.22: Versuche zur Entschützung der Aminofunktion von Ruthenium(II)-Komplex **158** und **159**.

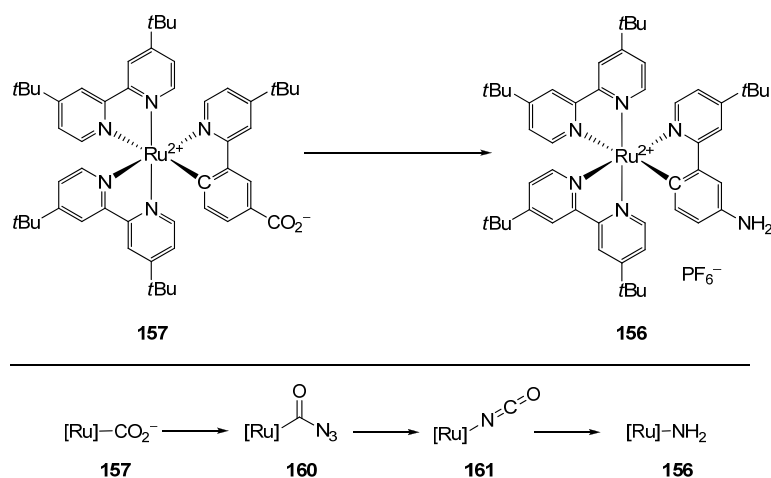


Eintrag	R	Reaktionsbedingung	Ergebnis
1	Boc	TFA (15%), Dichlormethan, RT, 30 min	Ligandenaustausch
2	Cbz	Pd/C, H_2 (1 atm.), MeOH, 24 h	Kein Umsatz
3	Cbz	Pd/C, H_2 (50 atm.), MeOH, 20 h	— ^a
4	Cbz	Me_3SiI , Dichlormethan, RT, 10 min.	Zersetzung
5	Cbz	Me_3SiI , Dichlormethan, RT, 3 h	Zersetzung
6	Cbz	Et_3SiH , PdCl_2 , NEt_3 , THF, Δ , 4 h	Zersetzung

[a] Startmaterial und Substanz mit einer nicht zuzuordnenden Masse isoliert. TFA = Trifluoressigsäure.

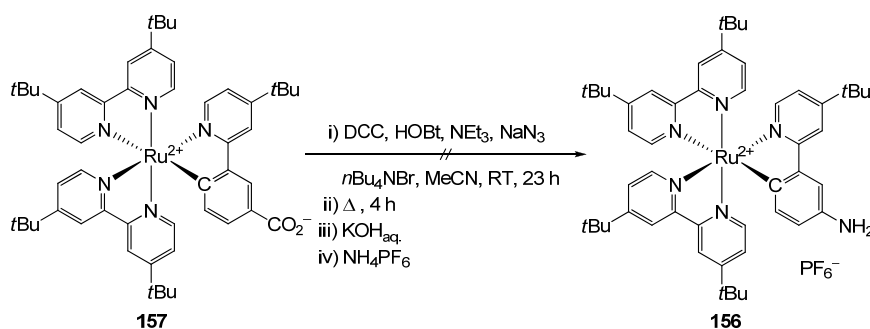
Da die Synthese von aminofunktionalisierten Ruthenium(II)-Komplexe über die direkte Syntheseroute mit dem aminofunktionalisierten Liganden nicht erfolgreich verlief, wurde versucht, durch Curtius-

Umlagerung die Carbonsäure von Komplex **157** in das freie Amin zu überführen (Schema 3.68). Hierzu sollte zunächst das Säureazid dargestellt, anschließend thermisch in das Isocyanat umgelagert und zum Amin hydrolysiert werden.



Schema 3.68: Oben: Geplante Curtius-Umlagerung am Ruthenium(II)-Komplex **157**, unten: Teilschritte zur Darstellung des Ruthenium(II)-Komplex **156**.

In einem ersten Experiment wurde versucht, das Carboxylat mit Oxalylchlorid in das Säurechlorid zu überführen und dieses anschließend mit Natriumazid umzusetzen. Trotz ausreichender Zugabe von Triethylamin als Base zersetzte sich der Komplex **157**. Deshalb wurde die direkte Umsetzung des Carboxylates in das Säureazid **160** mit Hilfe von Kopplungsreagenzien getestet (Schema 3.69).



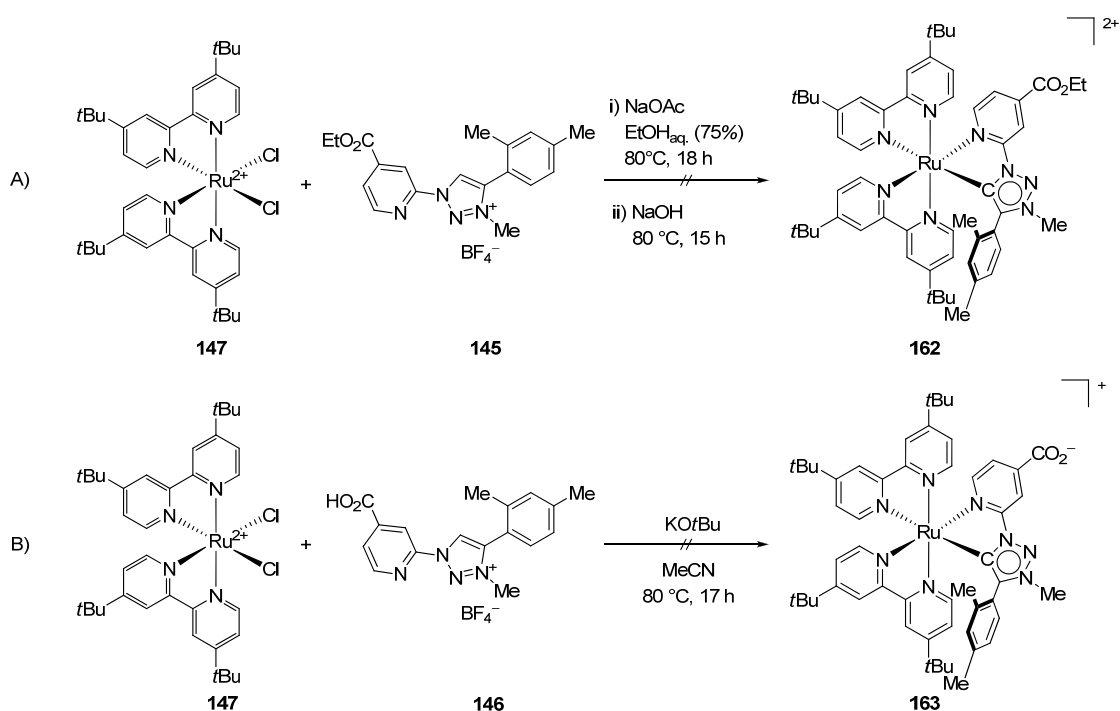
Schema 3.69: Curtius-Umlagerung zur Darstellung der Aminfunktionalität an Ruthenium(II)-Komplex **157**.

Das Säureazid **160** konnte mittels ESI-MS detektiert werden. Zusätzlich wurde bereits ein Signal für das Isocyanat **161** beobachtet. Die anschließende thermische Umlagerung zur vollständigen Umsetzung zum Isocyanat **161** konnte ebenfalls realisiert werden, wie mittels ESI-MS nachgewiesen wurde. Mit einer anschließenden Hydrolyse des Isocyanats mit wässriger Kaliumhydroxidlösung unterschiedlicher Konzentrationen (15 Vol%, 50 Vol%) konnte das Zielprodukt **156** jedoch nicht erhalten werden; es wurde lediglich nicht definierbare Zersetzungsprodukte isoliert.

Cyclometallierte Ruthenium(II)-Komplexe wurden mit 2-Phenylpyridin als Ligand erfolgreich dargestellt und können als potentielle Chromophore für die Chromophor-Donor-Konjugate untersucht werden. Die Abspaltung der Cbz-Aminoschutzgruppe vom cyclometallierten Ruthenium(II)-Komplex gelang unter reduktiven Bedingungen nicht.

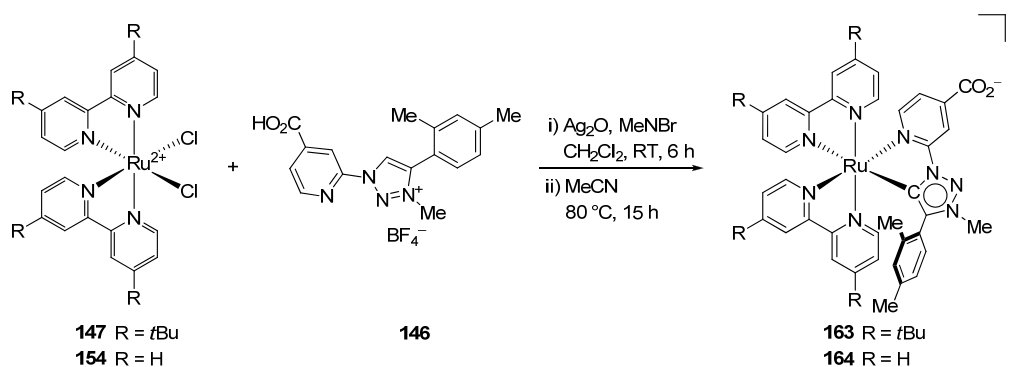
3.3.3 Darstellung von Pyridyl-1,2,3-triazolydenruthenium(II)-Komplexen

Zur Darstellung des Ruthenium(II)-Carbenkomplexes **162** wurde Triazoliumsalz **145** in Gegenwart von Natriumacetat als schwache Base mit Ruthenium(II)-Komplex **147** umgesetzt (Schema 3.70, A). Dabei konnte nach 24 Stunden Erhitzen unter Rückfluss lediglich ein Ligandenaustausch der Chloridliganden gegen Acetatliganden beobachtet werden; das Entstehen des Komplexes **162** konnte nicht nachgewiesen werden. Die Zugabe von Natriumhydroxid zur Deprotonierung des Triazoliums führte zur Zersetzung, so dass kein Zielprodukt identifiziert werden konnte. In einer weiteren Ausführungsvariante wurde die Reaktion mit Triazoliumsalz **146** und Kalium-*tert*-butanolat in Acetonitril durchgeführt (Schema 3.70, B), wobei ebenfalls kein Produkt **163** erhalten wurde.



Schema 3.70: Darstellung des Ruthenium(II)-Carbenkomplexes **162** bzw. **163**.

Als alternative Methode zur Darstellung wurde Triazoliumsalz **146** mit Silber(I)-oxid zum Silbercarben als Zwischenstufe umgesetzt, um anschließend durch Transmetallierung den Komplex **163** zu erhalten (Schema 3.71).^[138c] Der Komplex **163** konnte mittels ESI-MS detektiert werden. Jedoch zeigte sich, dass der Komplex in Dichlormethan und Methanol instabil ist, so dass eine chromatographische Reinigung nicht möglich war. Höchstwahrscheinlich besteht eine sterische Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffatomen der *tert*-Butylgruppe der Bipyridinliganden mit der Methylgruppe des Arylsubstituenten, was die beobachtete Instabilität verursacht.



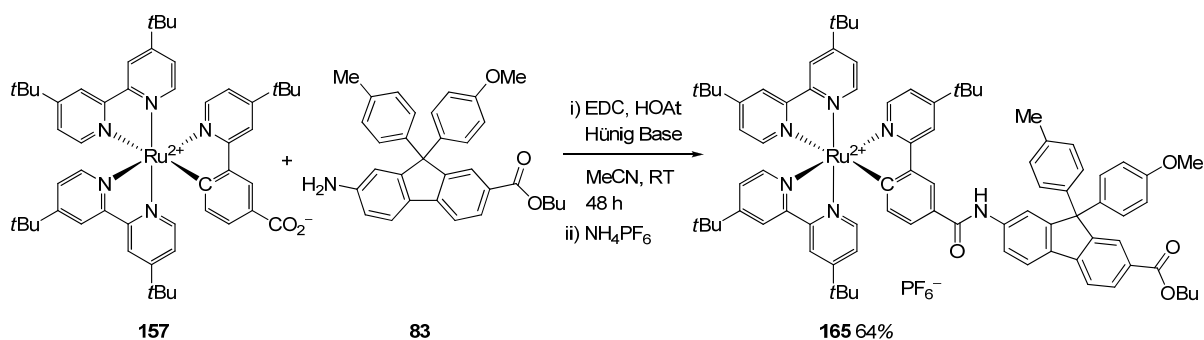
Schema 3.71: Darstellung der Ruthenium(II)-Carbenkomplexe **163** und **164**.

Die Synthese wurde mit den Bis-bipyridylruthenium(II)-Komplex **154** wiederholt, um dessen Stabilität zu untersuchen; allerdings zeigte sich die Labilität des Carbenliganden auch bei Komplex **164**, wobei dessen Instabilität in Dichlormethan und Methanol geringer war.

Zur Darstellung von Pyridyl-1,2,3-triazolydenruthenium(II)-Komplexen gelang es, Pyridyl-1,2,3-triazolyden an Bis-bipyridylruthenium(II)-Komplexe zu komplexieren; jedoch sind die dargestellten Komplexe aufgrund sterischer Hinderung instabil.

3.3.4 Darstellung von Chromophor-Donor-Konjugaten

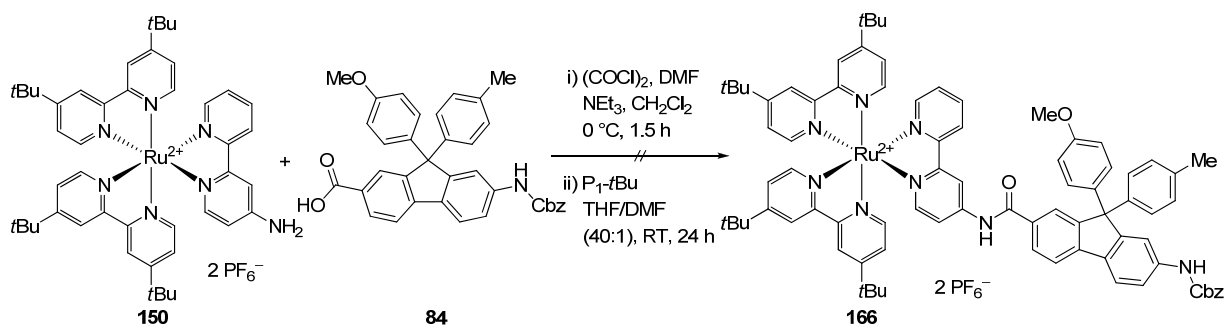
Bei der Synthese der Chromophor-Donor-Konjugate war es von besonderer Bedeutung, dass die Reaktionen mit guten bis sehr guten Ausbeuten ablaufen, da alle Startmaterialien aufwendig synthetisiert werden müssen. Die Amidbindung zwischen Ruthenium(II)-Komplex **157** und Fluoren **83** wurde zunächst mit Kupplungsreagenzien (EDC, HOBT, DMAP) und Triethylamin in DMF durchgeführt. Hierbei wurde ein Gemisch aus dem Zielprodukt **165**, nicht zum Amid reagierter Benzotriazolester und Ruthenium(II)-Komplexes **157** sowie ein Diethylamid des Ruthenium(II)-Komplexes durch Verunreinigungen (Diethylamin) im Triethylamin und ein Dimethylamid des Ruthenium(II)-Komplexes durch Verunreinigungen (Dimethylamin) des DMF erhalten. Die Nebenprodukte sind auf Verunreinigungen bzw. Zersetzungsprodukte der Reagenzien oder Lösungsmittel zurückzuführen. Um diese Nebenreaktionen zu vermeiden, wurde Acetonitril anstelle von DMF als Lösungsmittel, Hünig Base anstelle von Triethylamin und das reaktivere HOAt anstelle von HOBT bei der Reaktion verwendet (Schema 3.72).



Schema 3.72: Kupplung des methoxyaryl-basierten Fluorens **83** an den Ruthenium(II)-Komplex **157** über die Aminofunktionalität des Fluorens.

Nach säulenchromatographischer Reinigung des Reaktionsgemisches wurde der Zielkomplex **165** mit Ammoniumhexafluorophosphat gefällt und niedermolekulare Verunreinigungen über Größenausschlusschromatographie (Sephadex LH-20, Methanol) abgetrennt. Komplex **165** wurde mit einer Ausbeute von 64% erhalten. Da der Komplex **165** nicht in ausreichend reiner Form vorlag, wurde eine weitere Säulenchromatographie über Kieselgel durchgeführt. Jedoch war der Komplex auch nach dieser säulenchromatographischen Reinigung als nicht ausreichend rein zu bewerten. Mit steigender Molekülgröße nimmt auch die Lipophilie der Komplexe zu, so dass eine Reinigung über Säulenchromatographie mit Umkehrphase nicht anwendbar war.

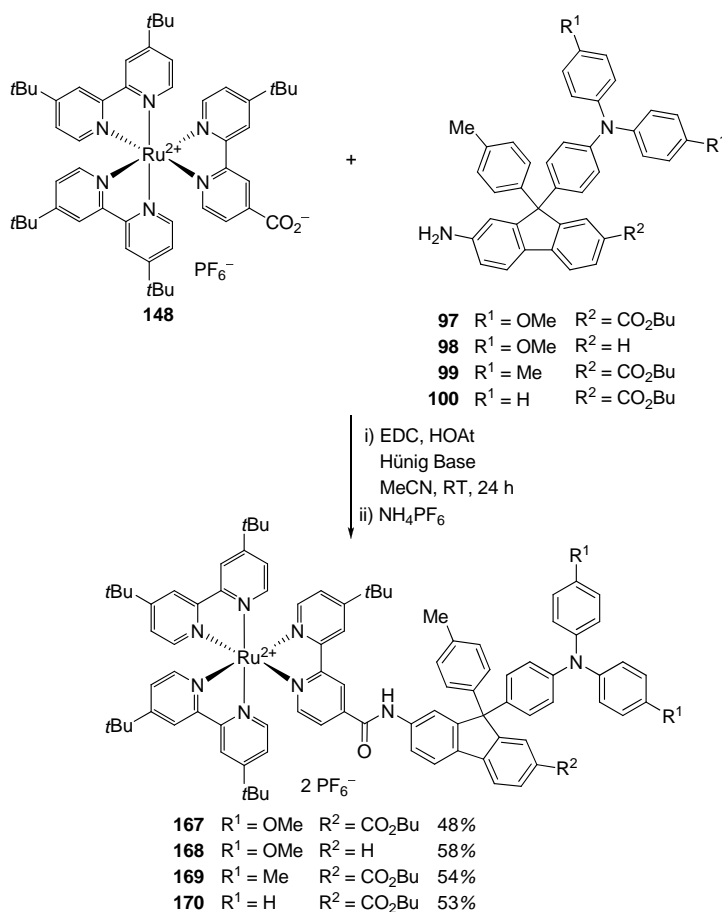
Die Knüpfung der Amidbindung zwischen dem aminosubstituierten Ruthenium(II)-Komplex **150** und dem methoxyaryl-basierten Fluoren **84** sollte über das Säurechlorid des Fluorens erfolgen. (Schema 3.73). Aufgrund der geringen Reaktivität der Aminofunktion am Komplex wurde eine Phosphazenenbase zur Aktivierung verwendet.



Schema 3.73: Kupplung des methoxyaryl-basierten Fluorens **84** an den Ruthenium(II)-Komplex **150** über das Säurechlorid des Elektronenüberträgers.

In einer ersten Stufe war es daher notwendig, die Carbonsäure des Elektronenüberträgers **84** mit Oxalylchlorid in das Säurechlorid entsprechend der Beschreibung in Kapitel 3.2.2 zu überführen. Anschließend wurde in THF/DMF (40:1) der Ruthenium(II)-Komplex **150** deprotoniert und mit dem Säurechlorid umgesetzt. Nach 24 Stunden konnte mittels ESI-MS-Spektrometrie jedoch nur Startmaterial identifiziert werden.

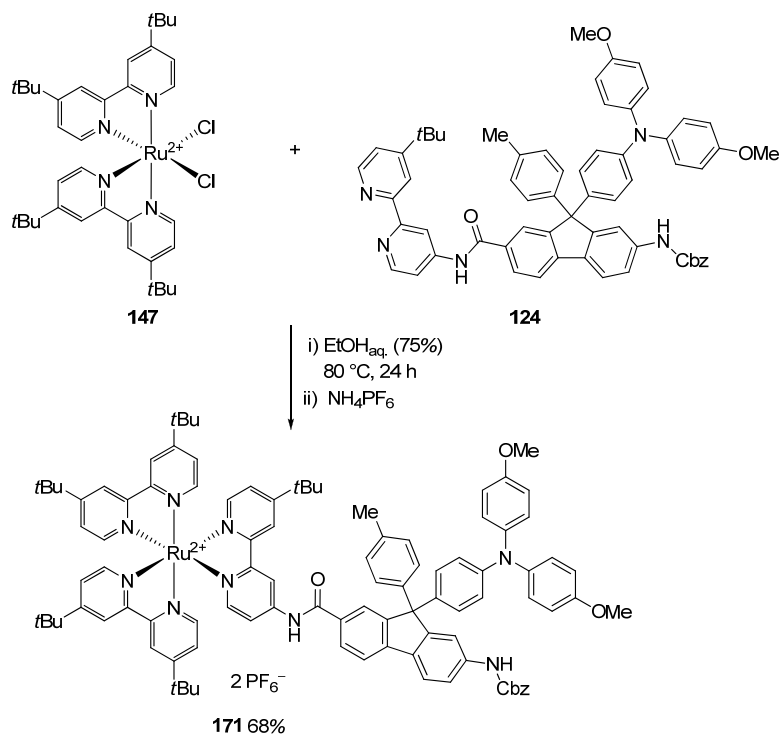
Die Synthese der triarylaminbasierten Chromophor-Donor-Konjugate erfolgte ebenfalls nach einer gängigen Methode mit Hilfe von Kopplungsreagenzien (Schema 3.74). Aufgrund des modularen Aufbaus lässt sich so eine Vielzahl von Diaden darstellen.



Schema 3.74: Amidkupplung mit Ruthenium(II)-Komplex **148** und Elektronenüberträger **97–100**.

Die Chromophor-Donor-Konjugate **97–100** wurden erfolgreich und insbesondere mit guten Ausbeuten synthetisiert. Im Vergleich zur Darstellung von Modellkomplex **152** sind die Ausbeuten etwas geringer, da der elektronenziehende Effekt der Estergruppe des Elektronenüberträgers die Nucleophilie absenkt.

Des Weiteren wurde ein Chromophor-Donor-Konjugat synthetisiert, bei dem der Elektronenüberträger über das Carboxylat am Chromophor gebunden ist (Schema 3.75). Wie in Schema 3.73 und den dazu durchgeführten Versuchen gezeigt werden konnte, war es aufgrund der äußerst geringen Nucleophilie des Amins nicht möglich, den Elektronenüberträger direkt an den Chromophor zu binden.



Schema 3.75: Amidkupplung mit Ruthenium(II)-Komplex **147** und Elektronenüberträger **124**.

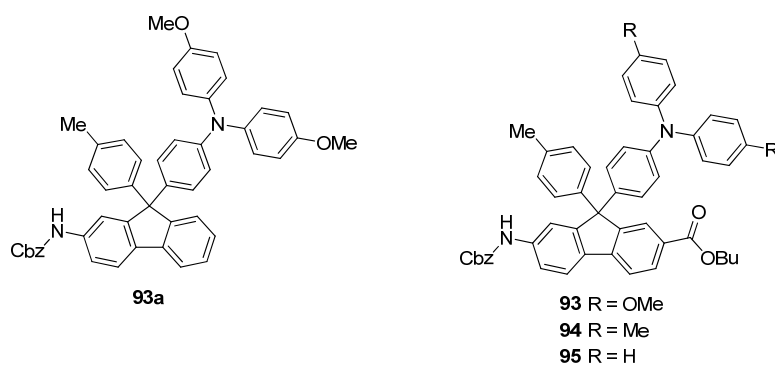
Aus diesem Grund wurde der Elektronenüberträger **96** zunächst an den Bipyridinliganden **118a** gebunden (Kapitel 3.2.2, Tabelle 3.15) und in einer Folgereaktion in wässrigem Ethanol an den Vorläuferkomplex **147** mit einer Ausbeute von 68% koordiniert (Schema 3.75).

Die Untersuchungen zur Darstellung von Chromophor-Donor-Konjugate ergaben sechs verschiedene Chromophor-Donor-Konjugate mit chemisch unterschiedlichen Elektronendonoren. Unter den erfolgreich synthetisierten Konjugaten befand sich auch ein cyclometallierter Ruthenium(II)-Komplex, der anschließend elektrochemisch und spektroskopisch charakterisiert und auf sein Elektronenübertragungsverhalten untersucht wurde (Kapitel 3.4, 3.5).

3.4 Elektrochemische Charakterisierung von Elektronenüberträgern und Chromophor-Donor-Konjugaten

Die cyclovoltammetrische Messungen wurden in wasserfreiem, entgastem Acetonitril in Gegenwart von Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAPF₆, 0.1 M) durchgeführt. Die Redoxpotentiale sind gegen NHE angegeben. Es wurden die Redoxpotentiale für die funktionalisierten Elektronenüberträger **93–95** ermittelt (Tabelle 3.23), wobei ein reversibler Redoxprozess beobachtet wurde (Abbildung 3.6), der der Triarylamineinheit zugeordnet werden kann. Die Redoxpotentiale für die methoxy-, methyl- und unfunktionalisierten Triarylamine sind in guter Übereinstimmung mit Potentialen, wie sie von Fry und Mitarbeiter für Triarylamine beschrieben wurden.^[101]

Tabelle 3.23: Oxidations- und Reduktionspotential der funktionalisierten Elektronenüberträgern **93–95**. Redoxpotentiale sind gegen NHE angegeben; Bedingungen: Scanrate 100 mV/s, 1 mM Substanz in Acetonitril (Leitsalz: 0.1 M TBAPF₆). Beim Vergleich der Strommessung von Oxidation und Reduktion war das Verhältnis von anodischen und kathodischen Strom der Redoxwellen in allen Fällen etwa eins.



Eintrag	Verbindung	$E_{\text{Ox}}(\text{TAA}/\text{TAA}^{+\cdot})^{\text{a}}$	$E_{\text{Red}}(\text{TAA}/\text{TAA}^{+\cdot})^{\text{a}}$
		[V]	[V]
1	93	0.95	0.88
2	93a	0.94	0.87
3	94	1.10	1.03
4	95	1.22	1.14

[a] TAA = Triarylamin.

Die Verschiebung des Oxidationspotentials der funktionalisierten Elektronenüberträger **93–95** gegenüber dem Oxidationspotential der dibromfunktionalisierten Verbindungen **87b**, **87f** und **87g** sind gering. Die Potentiale der funktionalisierten Verbindungen sind etwa 50 mV kleiner. Dies zeigt, dass es sinnvoll ist, bereits auf einer frühen Stufe der Synthese neu dargestellte Verbindungen zu charakterisieren und hinsichtlich ihrer Eignung als Elektronenüberträger zu bewerten, um aus den Ergebnissen Strategien für weitere Modifizierungen abzuleiten.

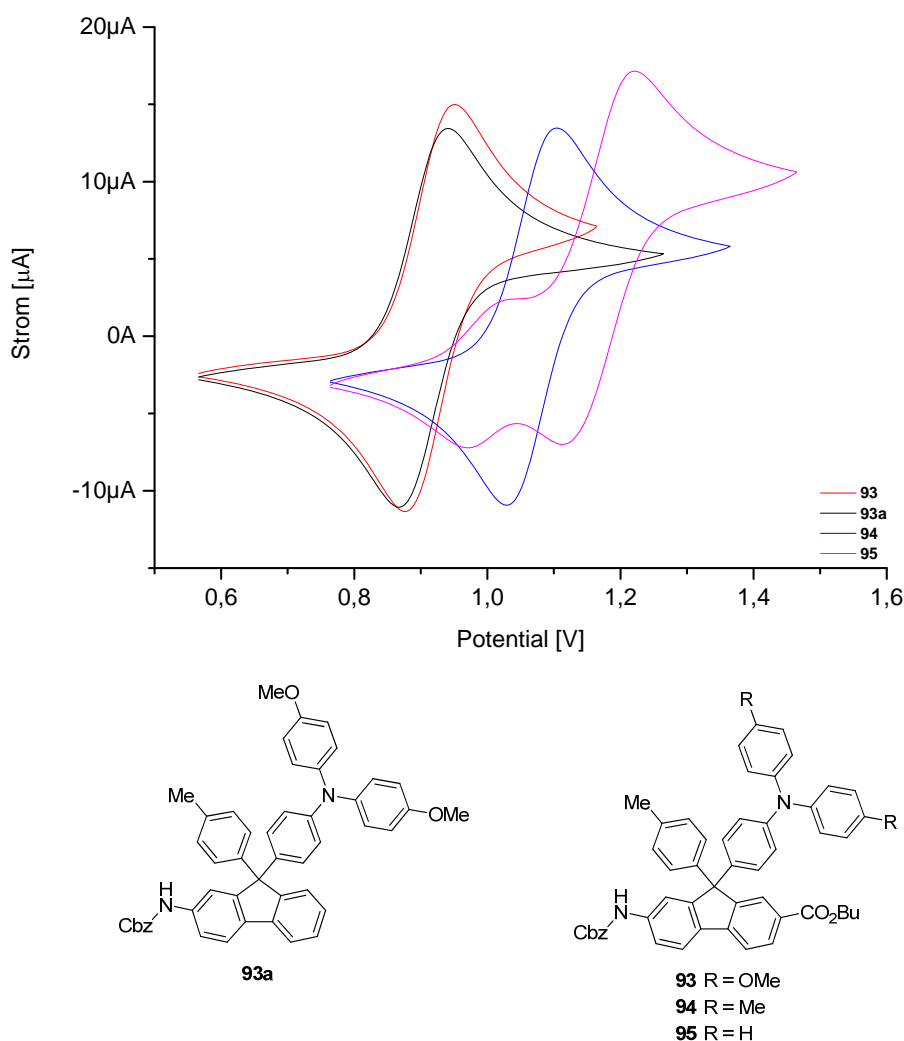
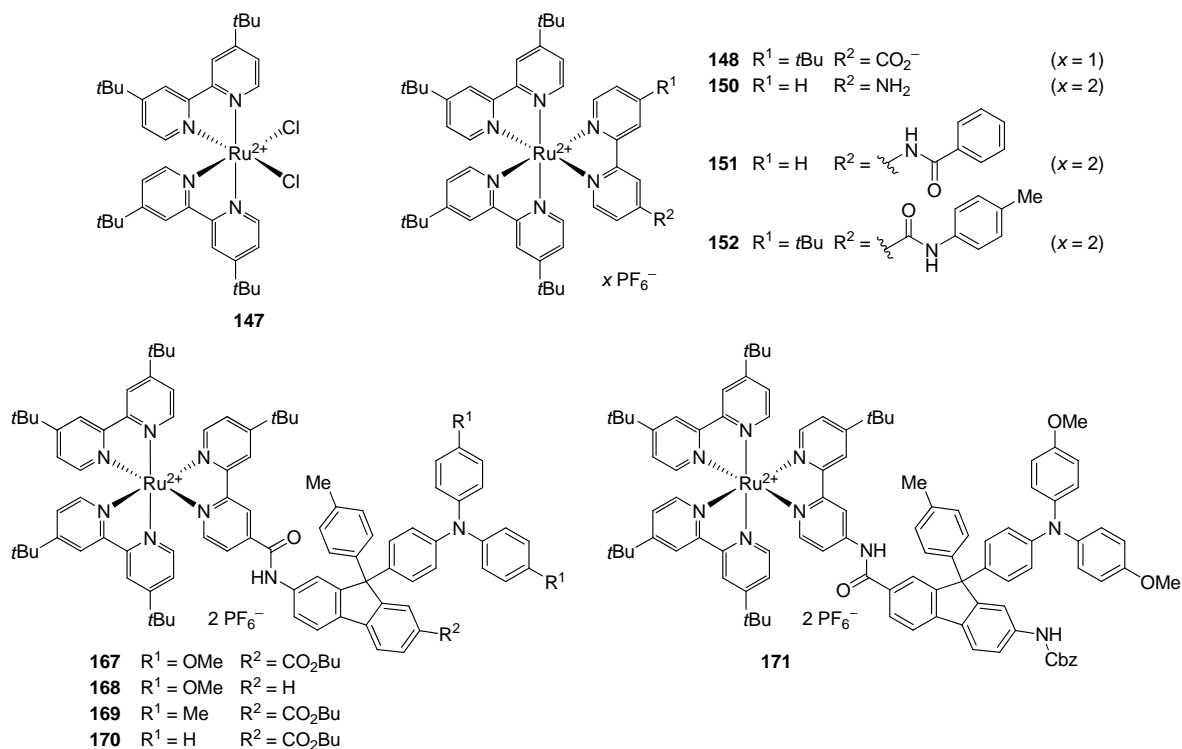


Abbildung 3.6: Cyclovoltammogramme der funktionalisierten Elektronenüberträgern **93–95**. Redoxpotential sind gegen NHE angegeben; Bedingungen: Scanrate 100 mV/s, 1 mM Substanz in Acetonitril (Leitsalz: 0.1 M TBAPF₆).

Die ermittelten Redoxpotentiale der synthetisierten Ruthenium(II)-Komplexe sind in Tabelle 3.24 zusammengefasst. Entsprechend diesen Daten weisen die Ruthenium(II)-Komplexe sowie die Diaden ein reversibles Redoxpotential auf, das dem Ru^{+II}/Ru^{+III}-Paar zugeordnet werden kann. Für die Diaden kann bei kleinerem Potential ein weiteres reversibles Redoxpotential der Triarylamineinheit zugeordnet werden. Der Dichlororuthenium(II)-Komplex **147** (Tabelle 3.24, Eintrag 1) weist ebenfalls ein reversibles Redoxpotential auf. Bedingt durch die Chloridliganden resultiert eine höhere Energie der d-Orbitale des Rutheniumkomplexes, als deren Folge das Potential dieses Komplexes im Vergleich zu Tris-bipyridylruthenium(II)-Komplexen deutlich kleiner ist.

Tabelle 3.24: Oxidations- und Reduktionspotential der Komplexe **147**, **148** und **150**, der Modellkomplexe **151** und **152** sowie der Chromophor-Donor-Diaden **167–171**. Die Redoxpotentiale sind gegen NHE angegeben; Bedingungen: Scanrate 100 mV/s, 1 mM Substanz in Acetonitril (Leitsalz: 0.1 M TBAPF₆). Beim Vergleich der Strommessung von Oxidation und Reduktion war das Verhältnis von anodischen und kathodischen Strom der Redoxwellen in allen Fällen etwa eins.



Eintrag	Verbindung	$E_{\text{Ox}}(\text{TAA}/\text{TAA}^{+\cdot})^{\text{a}}$	$E_{\text{Red}}(\text{TAA}/\text{TAA}^{+\cdot})^{\text{a}}$	$E_{\text{Ox}}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}})$	$E_{\text{Red}}(\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}})$
		[V]	[V]	[V]	[V]
1	147	–	–	0.53	0.46
2	148	–	–	1.46	1.39
3	150	–	–	1.28	1.21
4	151	–	–	1.41	1.34
5	152	–	–	1.47	1.40
6	167	0.97	0.88	1.53	1.42
7	168	0.94	0.83	1.49	1.39
8	169	1.10	1.03	1.47	1.39
9	170	1.22	1.14	1.48	1.41
10	171	0.98	0.89	1.42	1.35

[a] TAA = Triarylamin.

Beim Vergleich der Ruthenium(II)-Komplexe mit freier funktioneller Gruppe (Komplex **148** und **150**) sowie der Modellkomplexe (**151** und **152**) wird deutlich, dass die funktionellen Gruppen am Ruthenium(II)-Komplex einen entscheidenden Einfluss auf die Lage des Redoxpotential haben (Abbildung 3.7). Der aminfunktionalisierte Komplex **150** hat ein etwa 130 mV geringeres Redoxpotential als der entsprechende Modellkomplex **151**, da die Aminofunktion die Elektronendichte am Ruthenium erhöht, wodurch sich das Redoxpotential verringert und folglich das Metall leichter zu

oxidieren ist. Beim Modellkomplex **151** ist die Elektronendichte am Metall geringer, weil der Elektronenschub der Amidgruppe schwächer ist. Der Unterschied zwischen Komplex **148** und Modellkomplex **152** ist gering, da beide funktionellen Gruppen einen elektronenziehenden Charakter aufweisen. Die Potentiale der Modellkomplexe **151** und **152** unterscheiden sich lediglich um 60 mV, d.h. der Einfluss der Orientierung der Amidgruppe ist geringer als der Unterschied zwischen dem Amid und einem freien Amin.

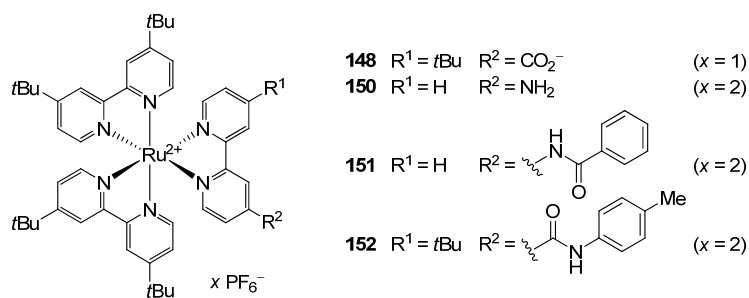
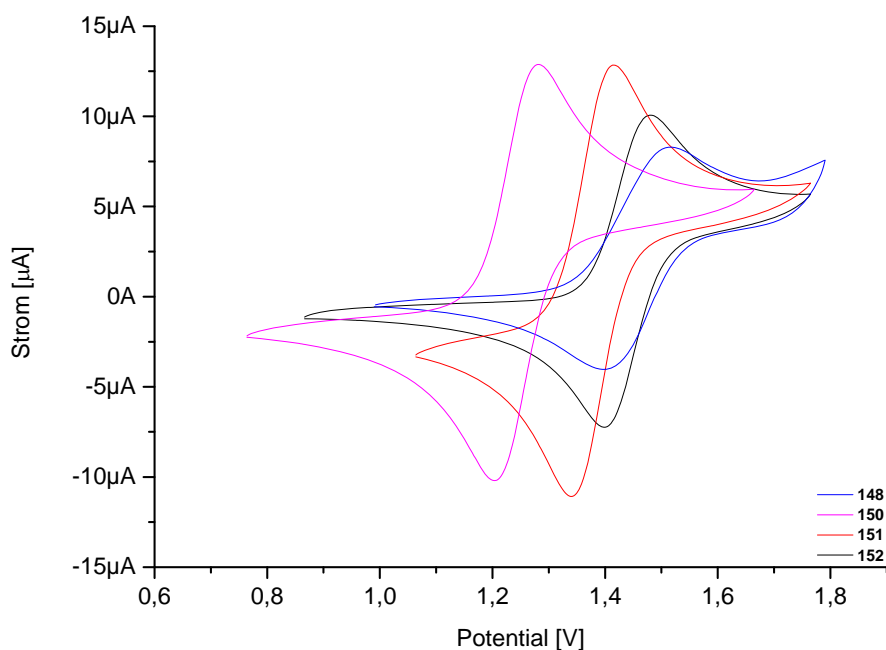


Abbildung 3.7: Cyclovoltammogramme der Komplexe **148** und **150** sowie der Modellkomplexe **151** und **152**. Die Redoxpotentiale sind gegen NHE angegeben; Bedingungen: Scanrate 100 mV/s, 1 mM Substanz in Acetonitril (Leitsalz: 0.1 M TBAPF₆).

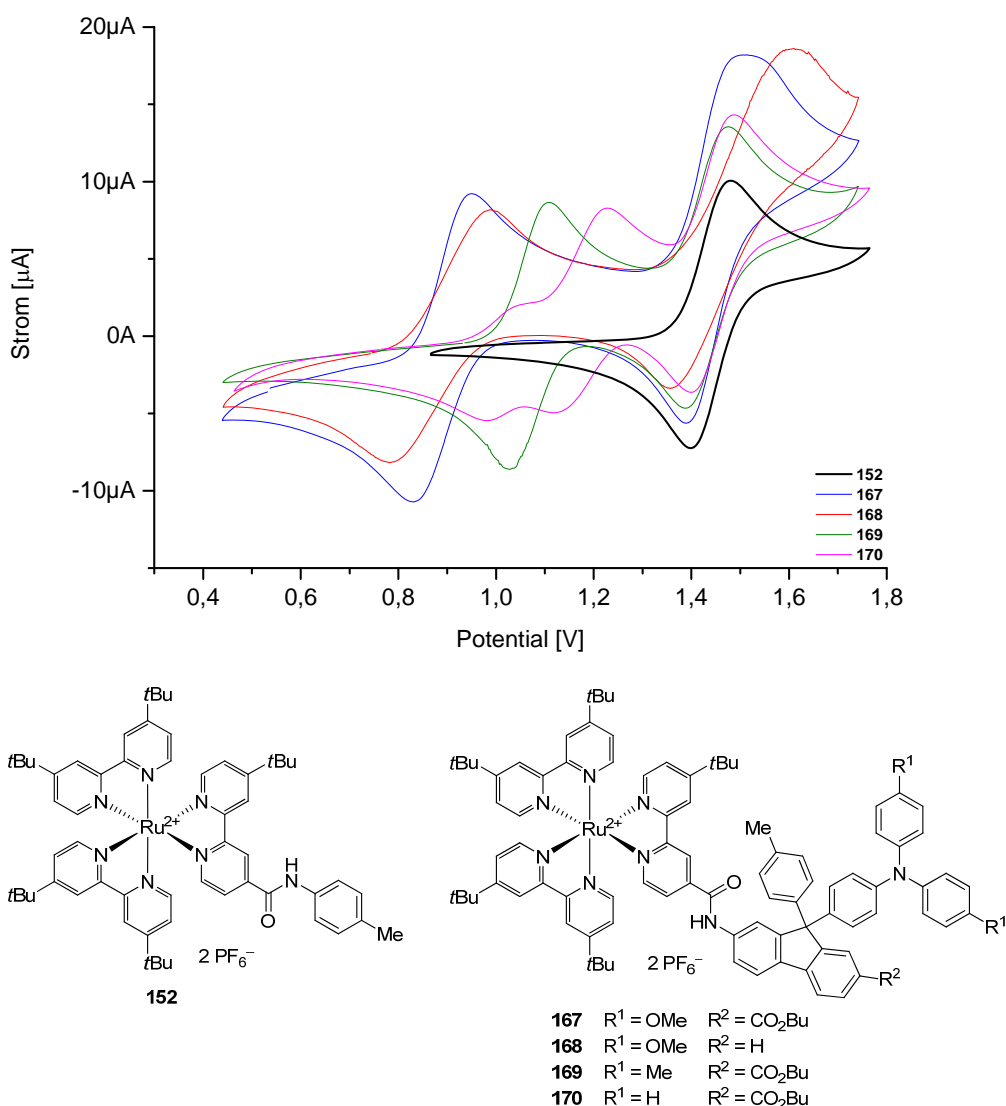


Abbildung 3.8: Cyclovoltammogramme des Modelkomplexes **152** und der Chromophor-Donor-Diaden **167–170**. Die Redoxpotentiale sind gegen NHE angegeben; Bedingungen: Scanrate 100 mV/s, 1 mM Substanz in Acetonitril (Leitsalz: 0.1 M TBAPF₆).

In Abbildung 3.8 sind die Cyclovoltammogramme der Diaden **167–170**, bei denen der Elektronenüberträger über die Aminofunktionalität an den Chromophor gebunden ist, und das des Modellkomplexes **152** dargestellt. Es werden jeweils zwei Redoxereignisse beobachtet, wobei, abhängig vom Substitutionsmuster am Triarylamin, die Redoxwellen einen unterschiedlichen Abstand zur Redoxwelle des Ru^{II}/Ru^{III}-Paares aufweisen. Dabei ändert sich das Redoxpotential der Triarylamin-substituenten nur gering im Vergleich zu den ungebundenen Elektronenüberträgern **93–95** (Abbildung 3.9). Des Weiteren unterscheiden sich die Redoxwellen des Ru^{II}/Ru^{III}-Paares vom Modellkomplex **152** und den Diaden **167–170** ebenfalls nur gering (Abbildung 3.8 und 3.9). Daraus ist zu schlussfolgern, dass die einzelnen Komponenten der Diaden nicht miteinander in Wechselwirkung treten. Dies zeigt, dass der modulare Aufbau über Amidbindungen gut zur Darstellung von Chromophor-Donor-Diaden geeignet ist. Flamigni und Mitarbeiter kamen zur gleichen Schlussfolgerung in Iridium(III)-terpyridinbasierten Triaden mit Triarylaminodonor und

Bisimidakzeptor, die über Amidbindungen an den Chromophor gebunden waren, dass keine elektronischen Wechselwirkungen zu beobachten sind.^[162] Das Oxidationspotential der Elektronenüberträger ist in allen Diaden kleiner als das Reduktionspotential des Modellkomplexes **152**. Daraus kann geschlossen werden, dass ein Elektronentransfer vom Elektronendonator zum Rutheniumkomplex möglich bzw. der angeregte Ruthenium(II)-Komplex in der Lage ist, die Triarylamineinheit zu oxidieren.

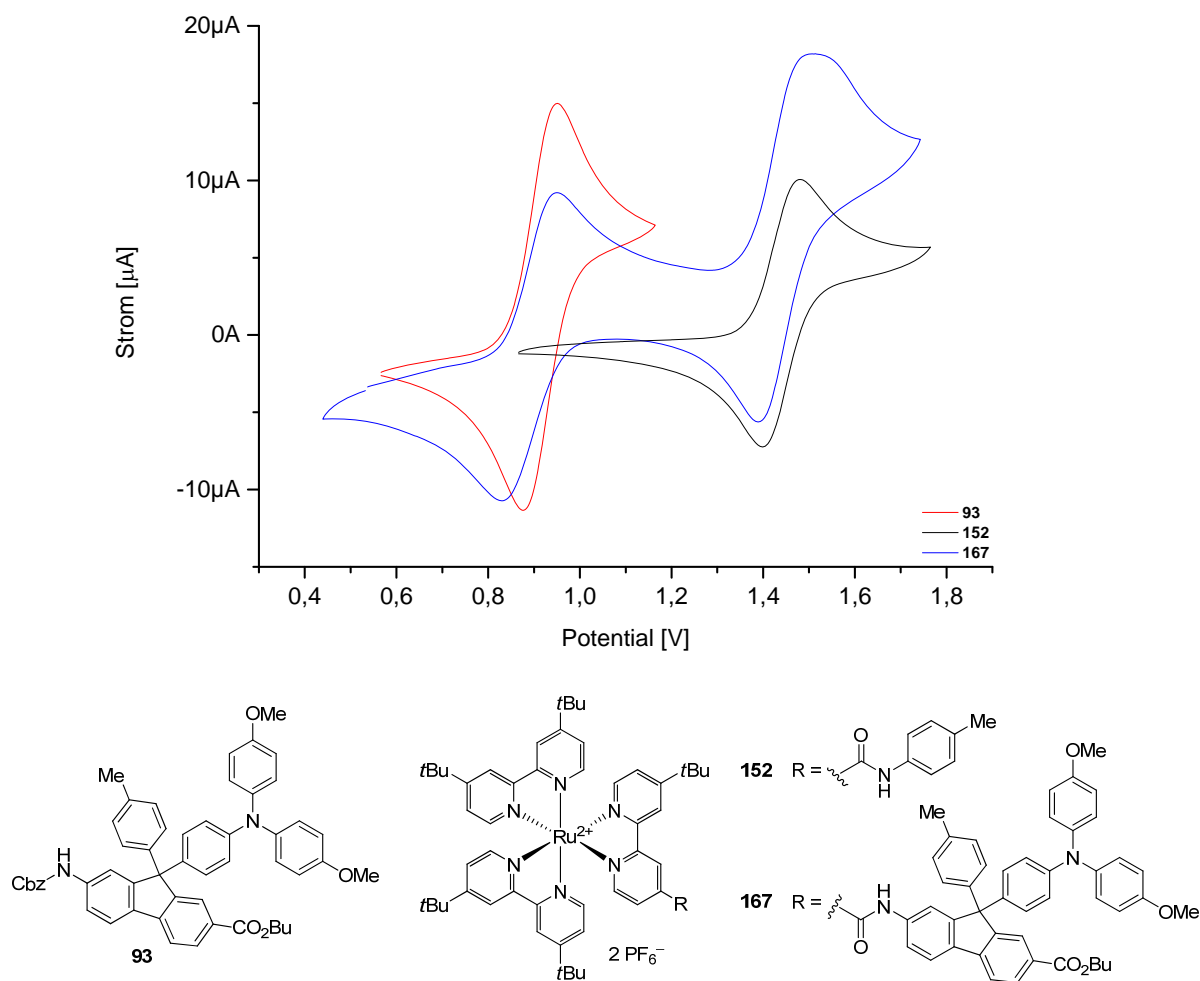


Abbildung 3.9: Cyclovoltammogramme des Elektronenüberträgers **93**, des Modellkomplexes **152** und der Chromophor-Donor-Diade **167**. Die Redoxpotentiale sind gegen NHE angegeben; Bedingungen: Scanrate 100 mV/s, 1 mM Substanz in Acetonitril (Leitsalz: 0.1 M TBAPF₆).

In Abbildung 3.10 ist das Cyclovoltammogramm der Diade **171** dargestellt, an die der Elektronenüberträger **93** über die Carbonsäure an den Chromophor gebunden ist. Im Vergleich zum Modellkomplex **151** weist die Redoxwelle, die dem Ru^{II}/Ru^{III}-Paar zuzuordnen ist, praktisch keine Unterschiede auf, wie dies auch bei der Untersuchung des Komplexes **152** und der Diaden **167–170** ermittelt wurde; es ist ebenfalls eine zweite Oxidation für das methoxysubstituierte Triarylamin bei geringerem Potential zu erkennen. Unabhängig von der Verknüpfung (Elektronenüberträger über Aminofunktion an den Chromophor gebunden bei Diade **167** bzw. Elektronenüberträger über die Carbonsäure an den Chromophor gebunden bei Diade **171**) werden identische Redoxpotentiale des

Triarylamins erhalten. Die Position der Redoxwelle des $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ -Paares liegt für Diade **171** etwa um 70 mV niedriger als für Diade **167**. Wenn sich das Amin der Amidbindung auf der Seite des Chromophors befindet, weisen die d-Orbitale eine höhere Energie auf als bei dessen Lage am Elektronenüberträger, wie dies bei Diade **167** der Fall ist.

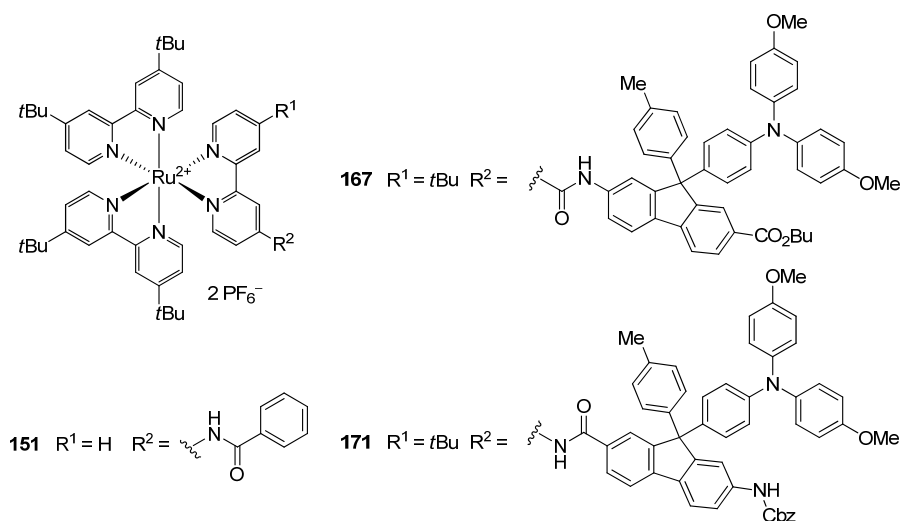
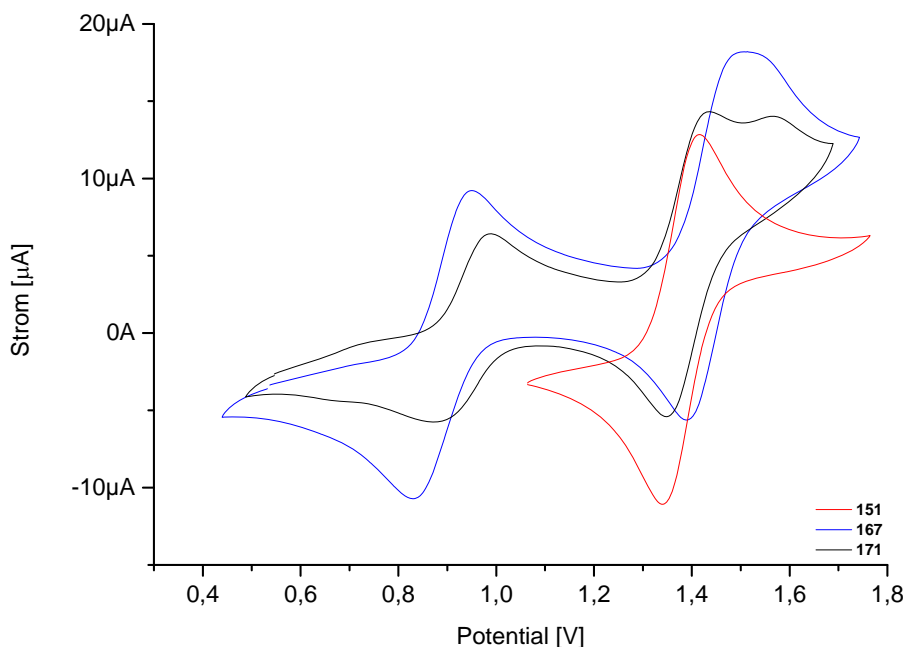


Abbildung 3.10: Cyclovoltammogramme des Modelkomplexes **151** sowie der Chromophor-Donor-Diaden **167** und **171**. Die Redoxpotentiale sind gegen NHE angegeben; Bedingungen: Scanrate 100 mV/s, 1 mM Substanz in Acetonitril (Leitsalz: 0.1 M TBAPF₆). Vergleich zur Anbindung des Elektronenüberträgers über die Amino-funktion bzw. die Carbonsäure an den Chromophor.

Die cyclometallierten Ruthenium(II)-Komplexe **157** und **165** sowie das methoxyarylfunktionalisierte Fluoren **80** wurden ebenfalls in Untersuchungen mittels Cyclovoltammetrie einbezogen (Abbildung 3.11). Die cyclometallierten Komplexe weisen eine Redoxwelle auf, die dem $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ -Paar zugeordnet werden kann. Dies entspricht den Ergebnissen, wie sie auch unter anderem von Selbin

und Mitarbeiter berichtet wurden.^[163] Nach den Messdaten liegt das Redoxpotential des Ru^{+II}/Ru^{+III}-Paares deutlich niedriger, als dies für Ruthenium(II)-Komplexe mit Bipyridylliganden ermittelt wurde (Tabelle 3.25).

Tabelle 3.25: Oxidations- und Reduktionspotentiale der Komplexe **157** und **165**. Die Redoxpotentiale sind gegen NHE angegeben; Bedingungen: Scanrate 100 mV/s, 1 mM Substanz in Acetonitril (Leitsalz: 0.1 M TBAPF₆).

	$E_{\text{Ox}}(\text{Ru}^{+\text{II}}/\text{Ru}^{+\text{III}})$	$E_{\text{Red}}(\text{Ru}^{+\text{II}}/\text{Ru}^{+\text{III}})$
	[V]	[V]
157	0.73	0.69
165	0.74	0.65

Der anionische 2-Phenylpyridinligand bewirkt eine geringere Ladung des Komplexes, wodurch die d-Orbitale eine höhere Energie aufweisen, was mit einer erleichterten Oxidation verbunden ist. Somit sind die cyclometallierten Ruthenium(II)-Komplexe nicht als Chromophor für methoxyaryl-funktionalisierten Fluorenen als auch triarylaminfunktionalisierten Fluorene geeignet, da für einen Elektronentransfer vom Elektronendonator auf den Chromophor dieser mindestens ein Redoxpotential größer 0.90 V aufweisen muss. Analog zu den bipyridylfunktionalisierten Ruthenium(II)-Komplexe unterscheidet sich das Redoxpotential des Ru^{+II}/Ru^{+III}-Paares der cyclometallierten Ruthenium(II)-Komplexe **157** und **165** nur geringfügig.

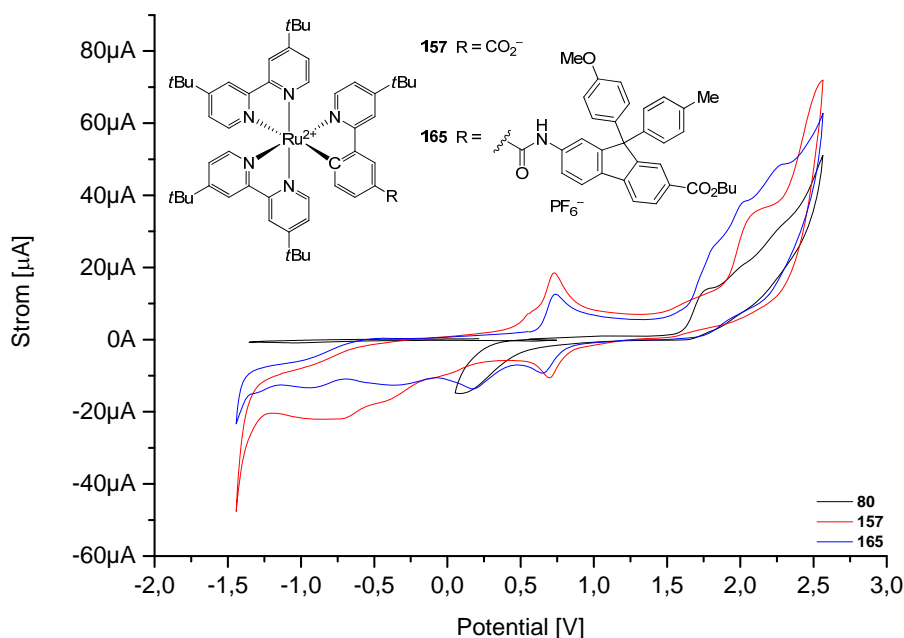


Abbildung 3.11: Cyclovoltammogramme der Verbindung **80** sowie der Komplexe **157** und **165**. Die Redoxpotentiale sind gegen NHE angegeben; Bedingungen: Scanrate 100 mV/s, 1 mM Substanz in Acetonitril (Leitsalz: 0.1 M TBAPF₆).

3.5 UV/Vis- und Lumineszenzcharakterisierung von Elektronenüberträgern und Chromophor-Donor-Konjugaten

Zur spektroskopischen Charakterisierung wurde UV/Vis-Spektroskopie in Acetonitril bei RT durchgeführt. Zusätzlich zu diesen Messungen wurden für die Komplexe Lumineszenzspektren in sauerstofffreiem Acetonitril aufgenommen.

Triarylaminbasierte Dibromfluorene **87a–g** weisen ein Absorptionsbande bei etwa 280 nm für den π - π^* -Übergang der Biphenyleinheit auf; der Extinktionskoeffizient beträgt etwa $3.0 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 3.12). Diese Absorptionsbande ist asymmetrisch, da der π - π^* -Übergang der Triarylamine ebenfalls in diesem Wellenlängenbereich beobachtet wird. Zusätzlich weisen die mehrfach methoxy-substituierten Triarylamine **87c–e** eine schwache hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums auf.

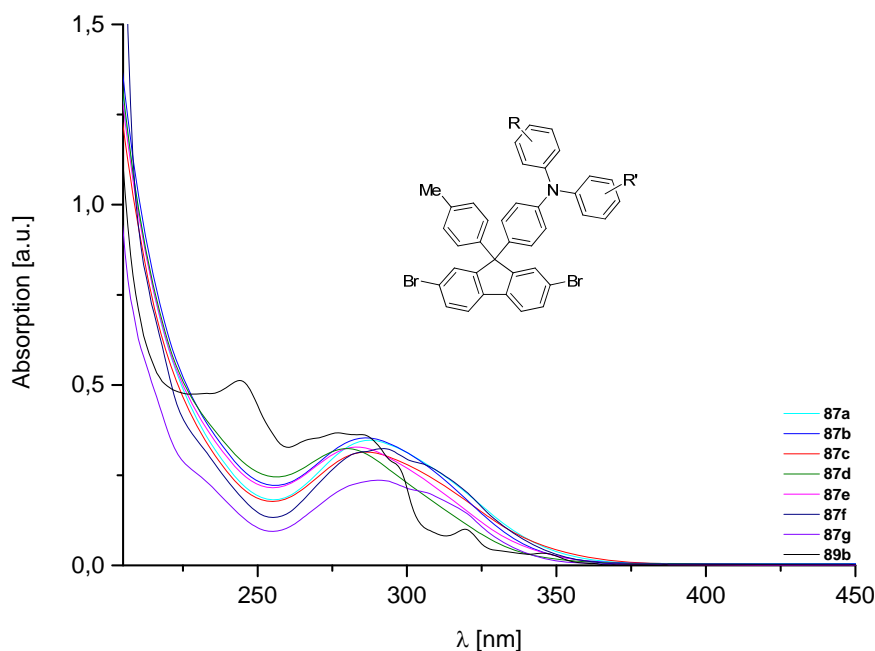


Abbildung 3.12: UV/Vis-Spektren der triarylaminbasierten Dibromfluorene **87a–g** und des carbazolbasierten Dibromfluorens **89b** in Acetonitril ($c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$).

Das Carbazolderivat **89b** besitzt im UV/Vis-Spektrum Absorptionsbanden bei ca. 240 nm, 280 nm und 320 nm und zeigt damit ein völlig anderes Verhalten als die Triarylamine. Dies ist, in Analogie zum Redoxpotential, auf die starre Struktur des Carbazolgerüsts zurückzuführen, wodurch sich zwei unterschiedliche π -Systeme im UV/Vis-Spektrum überlagern. Dieses Verhalten ist in Übereinstimmung mit Ergebnisse von UV/Vis-Spektren dieser Substanzklasse, die von Erra-Balsells und Mitarbeiter beschrieben wurden.^[164]

Die Einführung der Carbamat- und der Estergruppe am Fluorengerüst von Verbindung **87b**, **87f** und **87g** führt zu einer geringen, bathochromen Verschiebung mit Extinktionskoeffizienten von etwa $3.0\text{--}4.0 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 3.13). Oberhalb einer Wellenlänge von 375 nm sind diese Verbindungen lichtdurchlässig, sodass keine Absorptionsbanden mehr beobachtet werden. Die Absorptionsspektren der Ruthenium(II)-Komplexe **148** und **150** sowie der Modellkomplexe **151** und **152** unterscheiden sich, unabhängig von der Substitution, ebenso nur geringfügig (Abbildung 3.14). Die Spektren weisen eine intensive Bande für den $\pi\text{--}\pi^*$ -Übergang bei etwa 290 nm ($\epsilon = 5.0\text{--}9.0 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) für die Bipyridinliganden, eine MLCT-Absorptionsbande im Bereich von 450 nm bis 470 nm ($\epsilon = 1.2 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) mit einer zusätzlichen Schulter einer weiteren MLCT-Absorptionsbande unterhalb einer Welllänge von 450 nm ($\epsilon = 1.3 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) auf. Diese Ruthenium(II)-Komplexe koordinieren zwei unterschiedliche Liganden, wodurch zwei unterschiedliche elektronische MLCT-Übergänge resultieren, die sich überlagern.

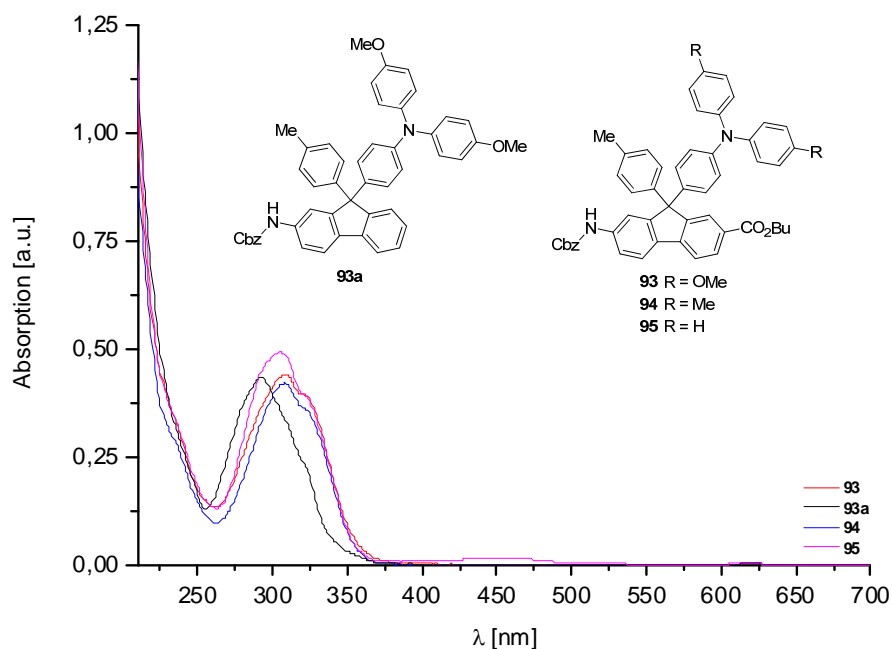


Abbildung 3.13: UV/Vis-Spektren der funktionalisierten triarylaminbasierten Fluorene **93**–**95** in Acetonitril ($c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$).

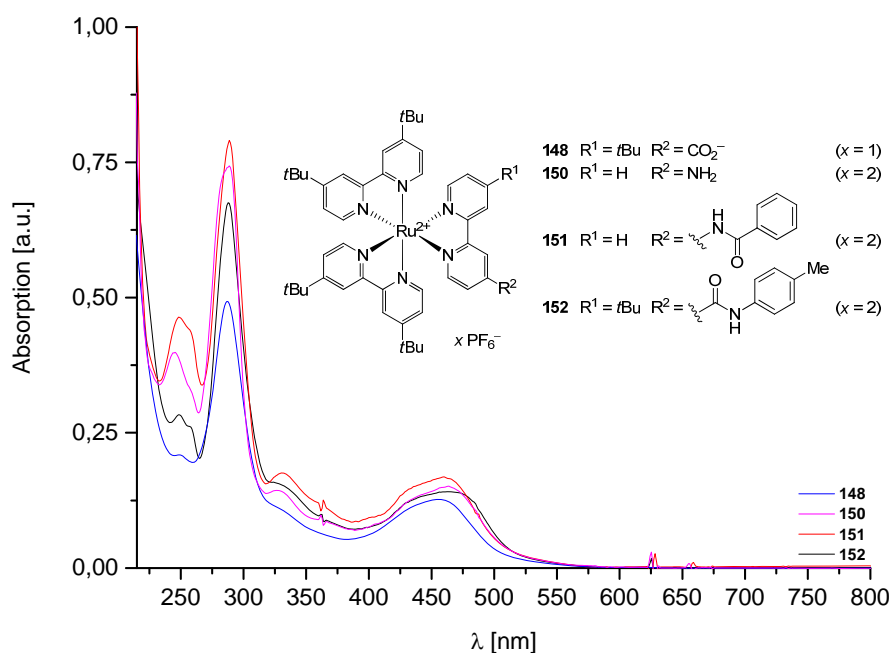


Abbildung 3.14: UV/Vis-Spektren der Ruthenium(II)-Komplexe **148** und **150** sowie der Modellkomplexe **151** und **152** in Acetonitril ($c = 1 \cdot 10^{-5}$ M).

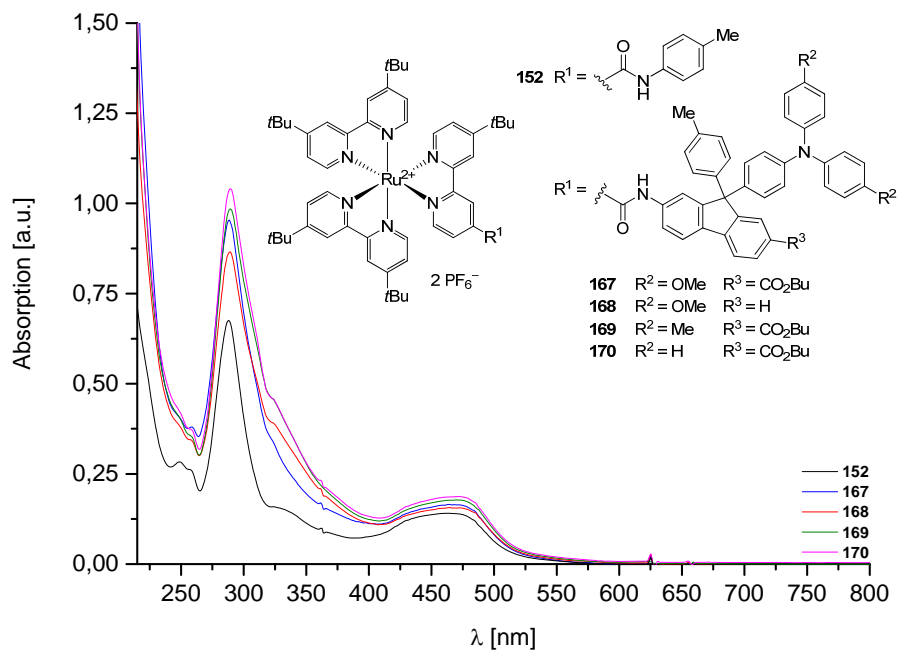


Abbildung 3.15: UV/Vis-Spektren des Modellkomplexes **152** sowie der Diaden **167–170** in Acetonitril ($c = 1 \cdot 10^{-5}$ M).

Die Chromophor-Donor-Diaden **167–170** weisen für die Bipyridinliganden sowie die Biphenylgruppe des Fluorenrückgrates eine intensive Bande bei ca. 290 nm ($\epsilon = 9.0\text{--}10.0 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), die dem $\pi\text{--}\pi^*$ -Übergang entspricht, und eine MLCT-Absorptionsbande im Bereich von 450 nm bis 470 nm ($\epsilon = 1.5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) mit einer Schulter unterhalb von 450 nm ($\epsilon = 1.3 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) auf (Abbildung 3.15). Auch bei den Chromophor-Donor-Diaden koordinieren zwei unterschiedliche Liganden, wodurch zwei unterschiedliche elektronische MLCT-Übergänge resultieren, die sich überlagern. In Analogie zu den Diaden **167–170** weist der Modellkomplex **152** ein nahezu identisches Absorptionsspektrum auf.

In Abbildung 3.16 ist das Absorptionsspektrum der Diade **171** dargestellt, an die der Elektronenüberträger **93** über die Carbonsäure an den Chromophor gebunden ist. Man erkennt eine intensive Bande für den $\pi\text{--}\pi^*$ -Übergang bei etwa 290 nm ($\epsilon = 8.0 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) der Bipyridinliganden, eine Absorptionsbande bei ca. 330 nm ($\epsilon = 4.0 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) für den $\pi\text{--}\pi^*$ -Übergang der Biphenylgruppe des Fluorenrückgrates und eine MLCT-Absorptionsbande um 460 nm ($\epsilon = 1.3 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) mit einer Schulter unter 450 nm ($\epsilon = 1.2 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

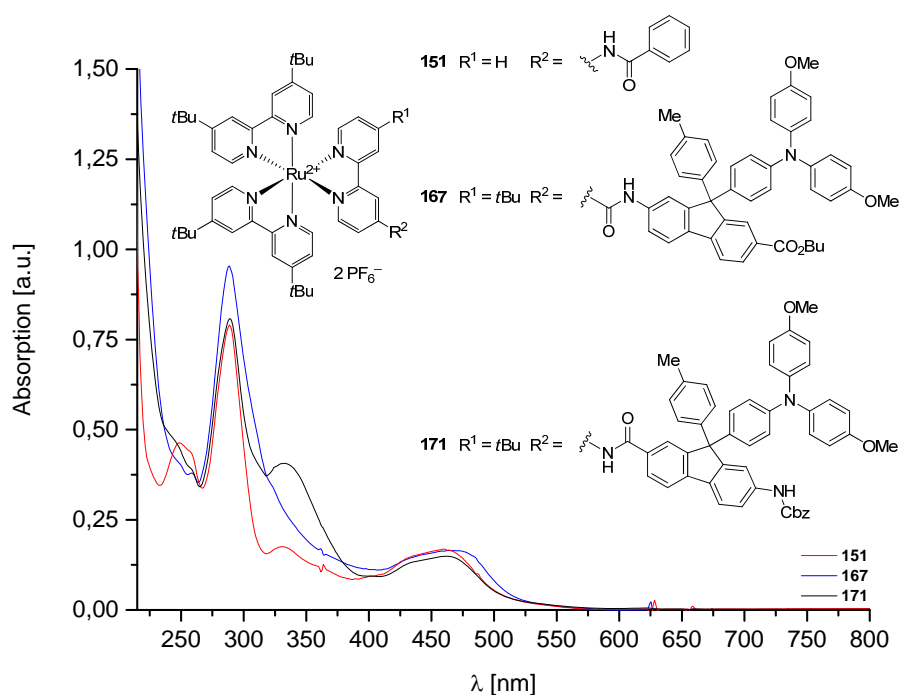


Abbildung 3.16: UV/Vis-Spektren des Modellkomplexes **151** sowie der Diaden **167** und **171** in Acetonitril ($c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$).

Auch hier weist der Modellkomplex **151** ein nahezu gleiches Absorptionsspektrum auf. Die Verknüpfung der Amidbindung (Elektronüberträger über Carbonsäure bzw. Aminofunktion an den Chromophor gebunden) hat lediglich einen unbedeutenden Einfluss auf das Absorptionsspektrum. Bei Bindung des Elektronüberträgers über die Carbonsäure an den Chromophor ist die Absorptionsbande bei ca. 330 nm der Biphenylgruppe des Fluorengerüsts intensiver.

Aus diesen UV/Vis-Untersuchungen ist abzuleiten, dass die UV/Vis-Spektren der Diaden im Wesentlichen aus der Summe der UV/Vis-Spektren der Einzelkomponenten bestehen; daraus ist zu schließen, dass keine elektronische Wechselwirkung des Chromophorgrundzustandes der Diaden mit den Elektronenüberträgern stattfindet.

Die cyclometallierten Ruthenium(II)-Komplexe **157** und **165** sowie das methoxyarylfunktionalisierte Fluoren **80** wurden ebenfalls mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht (Abbildung 3.17). Fluoren **80** weist eine Absorptionsbande bei etwa 330 nm ($\epsilon = 2.0 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) auf, die dem π - π^* -Übergang der Biphenyleinheit zuzuordnen ist. Für die Komplexe **157** und **165** ist eine intensive Bande des π - π^* -Übergang bei etwa 290 nm ($\epsilon = 8.0 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), die charakteristisch für den Bipyridinliganden ist, eine metallzentrierte Absorptionsbande für den d-d-Übergang bei etwa 360 nm ($\epsilon = 2.0$ – $3.0 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), eine MLCT-Absorptionsbande um 480 nm ($\epsilon = 1.1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) sowie eine weitere MLCT-Absorptionsbande bei ca. 530 nm ($\epsilon = 1.0 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zu identifizieren.

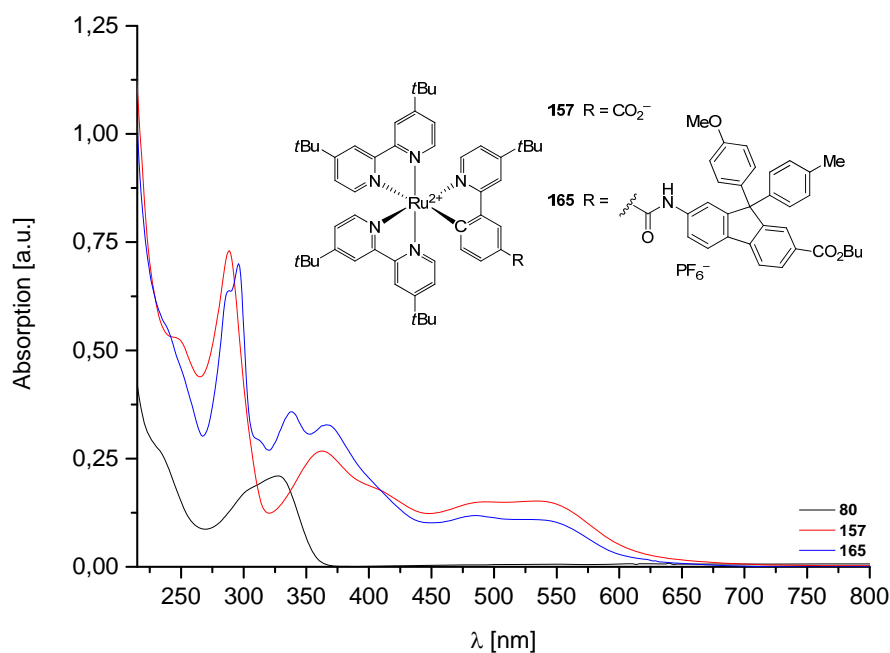


Abbildung 3.17: UV/Vis-Spektren der Verbindung **80** sowie der Komplexe **157** und **165** in Acetonitril ($c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$).

Die Bande bei 480 nm ist dem d- π^* -Übergang der MLCT-Absorptionsbande mit dem cyclometallierten Liganden zuzuordnen, da das π^* -Orbital des anionischen Liganden eine höhere Energie im Vergleich zu den neutralen Bipyridinliganden aufweist. Die Absorptionsbande bei 530 nm wird durch den d- π^* -Übergang der MLCT-Absorptionsbande mit den Bipyridinliganden verursacht. Diese im Vergleich zu Tris-bipyridylruthenium(II) ($\lambda = 450 \text{ nm}$) beobachtete, starke bathochrome Verschiebung steht im Zusammenhang mit der geringeren Ladung und der daraus resultierenden, höheren Energie der d-Orbitale. Für Komplex **165** ist eine weitere Absorptionsbande für einen π - π^* -Übergang des Fluorens **80** bei 340 nm ($\epsilon = 3.7 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zu erkennen.

Lumineszenzspektroskopie wurde zur Charakterisierung der Emissionseigenschaften der Komplexe herangezogen. Bei diesen Messungen wird die MLCT-Absorptionsbande der Komplexe angeregt, was zu Lichtemissionen führt. Bei den folgenden Lumineszenzspektren wurde die Phosphoreszenzintensität der untersuchten Modellkomplexe **151** und **152** sowie der Diaden **167–171** auf die Intensität des Referenzkomplexes $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ normiert (Abbildung 3.18).

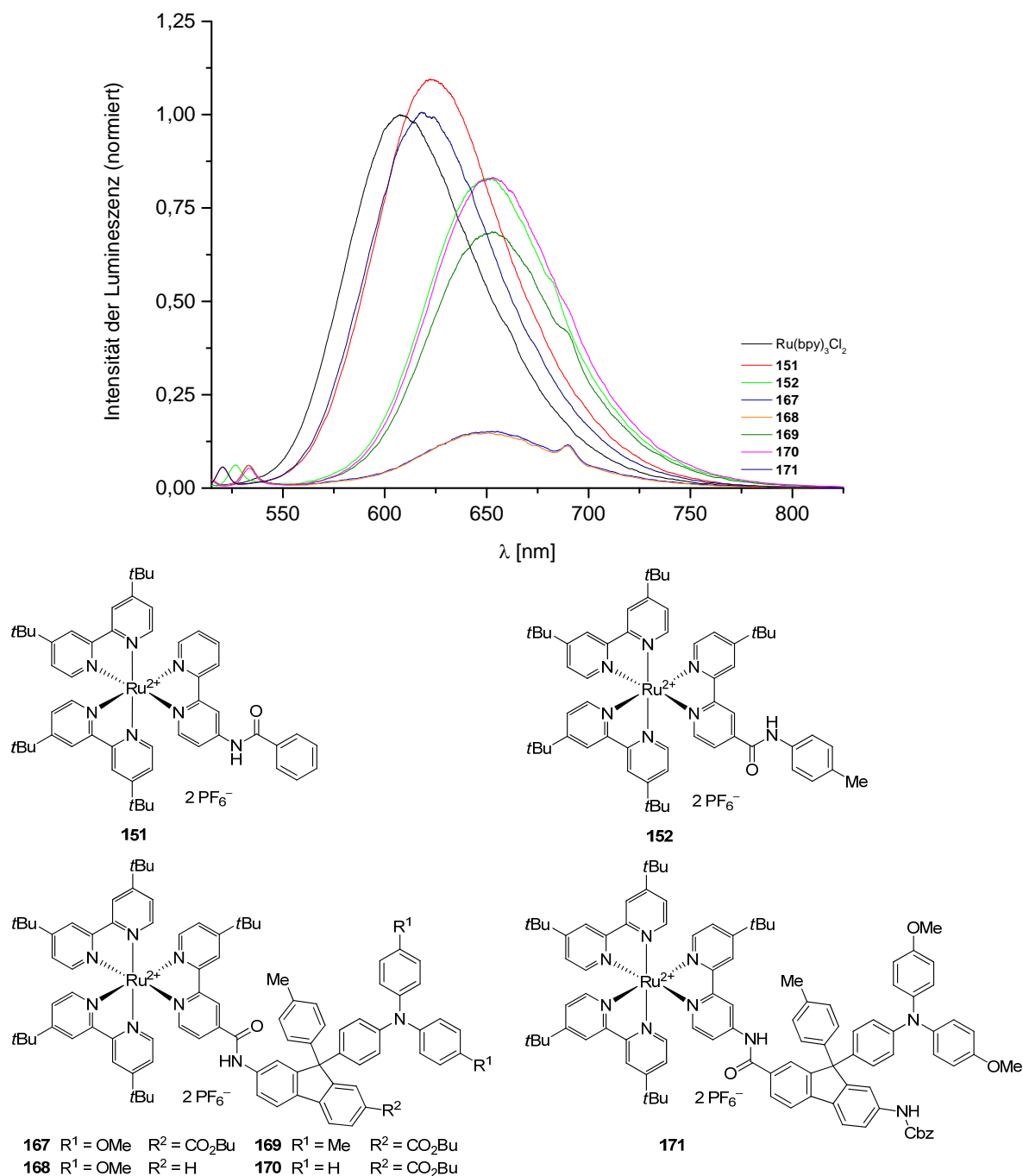


Abbildung 3.18: Lumineszenzspektren von $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$, der Modellkomplexe **151** und **152** sowie der Chromophor-Donor-Diaden **167–171** in sauerstofffreiem Acetonitril ($c = 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$). Die Anregung erfolgte 10 nm unter dem Absorptionsmaximum der MLCT-Absorptionsbande. Die Intensitäten sind gegen den Referenzkomplex $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ normiert.

Die Komplexe mit Aminfunktionalisierung (**151**, **171**) haben ein Maximum bei ca. 620 nm, wogegen die Komplexe mit Carboxylfunktionalisierung (**152**, **167–170**) ein Maximum bei ca. 650 nm aufweisen. Die Modellkomplexe **151** und **152** weisen unterschiedliche Phosphoreszenzintensitäten auf, wobei der Modellkomplex **151** überraschenderweise eine höhere Intensität als Modellkomplex **152** und insbesondere gegenüber dem Referenzkomplex aufweist. Aufgrund von Phosphoreszenzauslöschung weisen die Diaden **167–170** eine geringere Intensität als der entsprechende Modellkomplex **152** auf. Analog zu den Redoxpotentialen der Elektronenüberträger ist die Auslöschung der Phosphoreszenz bei Triarylaminen mit geringerem Redoxpotential stärker ausgeprägt; die Elektronenüberträger sind leichter zu oxidieren. Der Elektronenüberträger mit Triphenylamin weist das höchste Redoxpotential auf (Kapitel 3.4) und zeigt eine ähnliche Phosphoreszenzintensität wie der Modellkomplex **152**, was darauf hinweist, dass ein möglicher Elektronentransfer eher unwahrscheinlich ist. Die Diade **171** weist dagegen nur einen geringen Unterschied in der Intensität zum vergleichbaren Modellkomplex **151** auf, obwohl der Elektronenüberträger das niedrigste Redoxpotential besitzt.

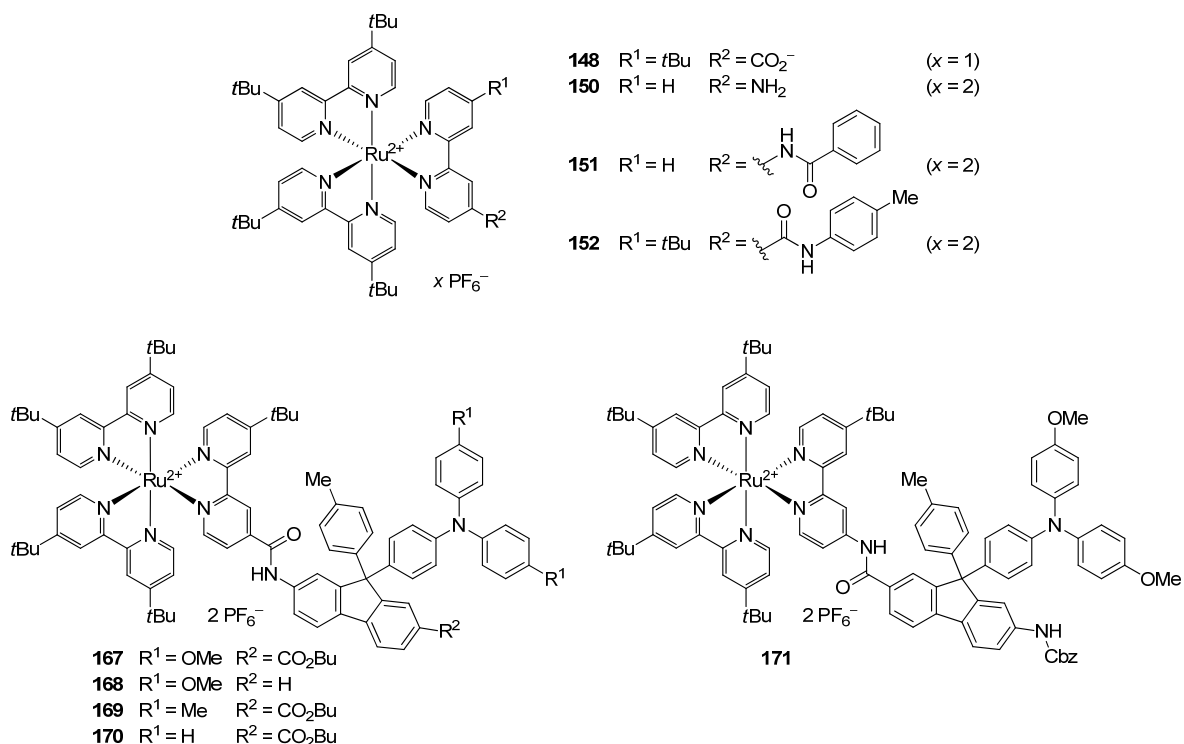
Die Quantenausbeute (Φ) der Phosphoreszenz wurde nach einem Vorschlag von Fery-Forgues und Mitarbeiter gemäß Gleichung (1), relativ zum Referenzkomplex $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$, berechnet.^[165]

$$\Phi_{F(X)} = \frac{N(\text{emitierte Photonen})}{N(\text{absorbierte Photonen})} = \frac{A_s \cdot F_x}{A_x \cdot F_s} \cdot \Phi_{F(S)} \quad (1)$$

Nach Gleichung (1) wird die relative Quantenausbeute der unbekannt Substanz $\Phi_{F(X)}$ als Verhältnis von emittierten zu adsorbierten Photonen aus dem Absorptionsmaximum des Standard (A_S) und der zu bestimmenden Substanz A_X , den entsprechenden Flächenverhältnissen F_S und F_X sowie der bekannten Quantenausbeute des Standards $\Phi_{F(S)}$ berechnet.

Die berechneten Quantenausbeuten entsprechen in den meisten Fällen den Beobachtungen der Phosphoreszenzintensitäten (Tabelle 3.26). Bis auf den Ruthenium(II)-Komplex **148** und den Modellkomplex **151**, haben alle untersuchten Komplexe eine geringere Quantenausbeute als der Referenzkomplex $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$. Die Quantenausbeute von Diade **171** ist um ca. 50% geringer als die des entsprechenden Modellkomplexes **151**, so dass ein Elektronentransfer möglich sein sollte. Überraschend weist Diade **170** eine kleinere Quantenausbeute, als erwartet, auf da für diesen Komplex ein höherer molarer Extinktionskoeffizient ermittelt wurde. Die geringere Quantenausbeute passt sich jedoch innerhalb des Fehlerintervalls in die Daten der Phosphoreszenzintensitäten ein. Die Quantenausbeute von Diade **171** (Elektronenüberträger über die Carbonsäure an den Chromophor gebunden) ist fünf Mal höher als die Quantenausbeute von Diade **167** (Elektronenüberträger über die Aminofunktion an den Chromophor gebunden), was sich auch in den Phosphoreszenzintensitäten widerspiegelt. Diese Ergebnisse belegen damit, dass die Phosphoreszenzauslöschung bei Chromophor-Donor-Konjugate gehindert ist, wenn der Elektronenüberträger über die Carbonsäure an den Chromophor gebunden ist.

Tabelle 3.26: Absorptionsmaxima [nm], Lumineszenzmaxima [nm] und Quantenausbeuten [%] von Ru(bpy)₃Cl₂, Komplex **148** und **150**, den Modellkomplexen **151** und **152** sowie den Diaden **167–171** in Acetonitril.



Eintrag	Verbindung	$\lambda_{\text{Absorption}}(\text{MLCT})^{\text{a}}$ [nm]	$\lambda_{\text{Emission}}^{\text{b}}$ [nm]	Φ^{c} [%]
1	Ru(bpy) ₃ Cl ₂	450	609	4.20 ^[18]
2	148	457	619	5.50 ± 0.68
3	150	460	634	1.95 ± 0.27
4	151	459	622	4.31 ± 0.43
5	152	463	650	2.99 ± 0.30
6	167	465	652	0.51 ± 0.05
7	168	465	645	0.57 ± 0.06
8	169	465	652	2.48 ± 0.25
9	170	471	651	2.13 ± 0.21
10	171	460	621	2.39 ± 0.24

[a] $c = 1 \cdot 10^{-5}$ M, [b] $c = 1 \cdot 10^{-6}$ M, Anregung 10 nm unter dem Absorptionsmaxima der MLCT-Absorptionsband. [c] Quantenausbeute wurde relativ zu Ru(bpy)₃Cl₂ bestimmt, $c = 1 \cdot 10^{-6}$ M.

In Abbildung 3.19 sind die UV/Vis-Spektren mit der MLCT-Absorptionsbande und die entsprechenden Emissionsspektren der Komplexe **148** und **150** sowie der Modellkomplexe **151** und **152** dargestellt. Die Intensitäten der MLCT-Banden sind, bis auf Komplex **148**, nahezu identisch, jedoch unterscheiden sich deren Phosphoreszenzintensität sehr beträchtlich. Die UV/Vis-Absorption von Komplex **148** ist etwas geringer; dessen Lumineszenzintensität jedoch am stärksten, was als Beleg gewertet werden kann, dass der elektronenarme Carboxylatligand die Phosphoreszenzauslöschung eher behindert als fördert. Demgegenüber ist die Phosphoreszenzauslöschung mit dem elektronenreichen, aminfunktionalisierten Liganden für Komplex **150** am stärksten was den Erwartungen entspricht.

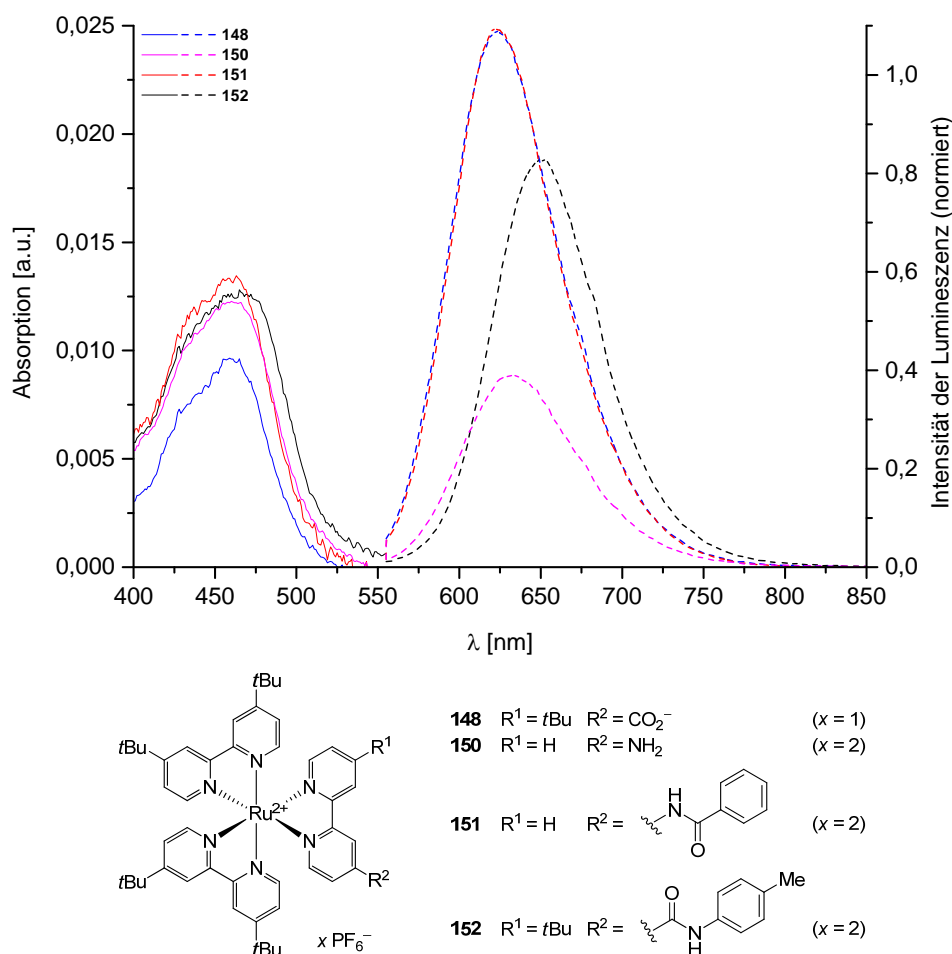


Abbildung 3.19: UV/Vis-Spektren (ausgefüllte Linien) und Lumineszenzspektren (gestrichelte Linien) der Komplexe **148** und **150** sowie der Modellkomplexe **151** und **152** in sauerstofffreiem Acetonitril ($c = 1 \cdot 10^{-6}$ M). Die Anregung erfolgte 10 nm unter dem Absorptionsmaximum der MLCT-Absorptionsbande. Die Intensitäten sind gegen den Referenzkomplex $Ru(bpy)_3Cl_2$ normiert.

Für die Modellkomplexe **151** und **152** sowie die Diaden **167–171** ist die UV-Absorption der MLCT-Bande identisch, während sich die Phosphoreszenzintensitäten deutlich unterscheiden (Abbildung 3.20). Es ist festzustellen, dass die Intensität der UV-Absorption von Diade **170** deutlich höher ist, was im Vergleich zu den anderen Diaden dann eine verringerte Quantenausbeute bedingt.

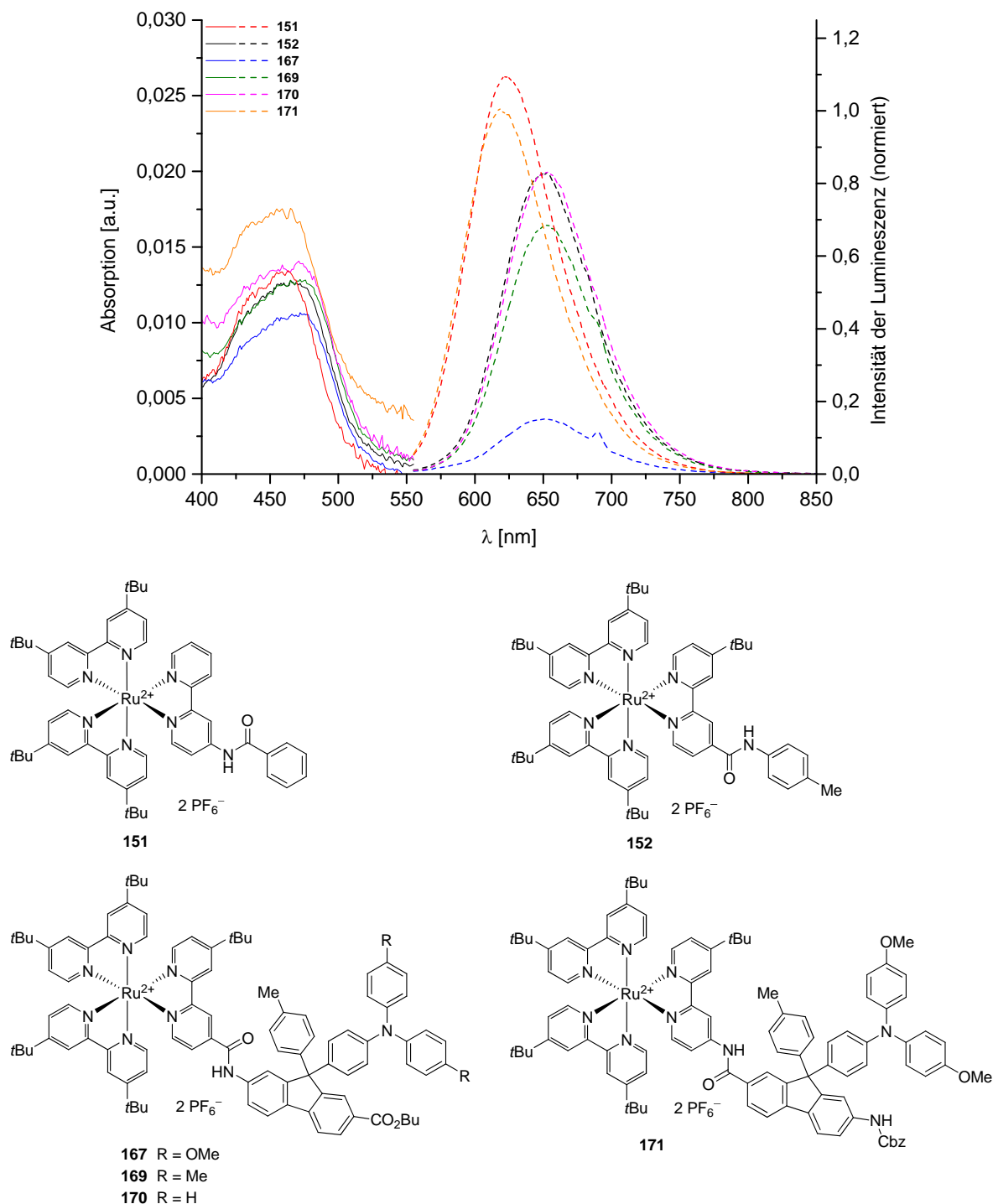


Abbildung 3.20: UV/Vis-Spektren (ausgefüllte Linien) und Lumineszenzspektren (gestrichelte Linien) der Modellkomplexe **151** und **152** sowie der Chromophor-Donor-Diaden **167–171** in sauerstofffreiem Acetonitril ($c = 1 \cdot 10^{-6}$ M). Die Anregung erfolgte 10 nm unter dem Absorptionsmaximum der MLCT-Absorptionsbande. Die Intensitäten sind gegen den Referenzkomplex Ru(bpy)₃Cl₂ normiert.

3.6 Zeitaufgelöste UV/Vis-Spektroskopie von Chromophor-Donor-Konjugaten

Das Elektronentransferverhalten der Diaden **167**–**171** wurde mittels zeitaufgelöster UV/Vis-Spektroskopie im ns– μ s Bereich sowie im ps Bereich in sauerstofffreiem Acetonitril untersucht. Im Falle eines Elektronentransfers wird der angeregte Ruthenium(II)-Komplex durch einen Elektronendonator reduziert. Das durch Oxidation der Triarylamineinheit entstehende Radikalkation des Elektronendonors weist eine charakteristische Absorptionsbande um 740 nm auf, wie dies in Abbildung 3.21 anhand von UV/Vis-Spektren für ein Modellsystem gezeigt ist. Da in diesem Wellenlängenbereich keine Absorption des Ruthenium(II)-Komplexes auftritt, wäre eine Absorptionsänderung allein und eindeutig auf die Bildung des Radikalkations der Triarylamineinheit zurückzuführen.

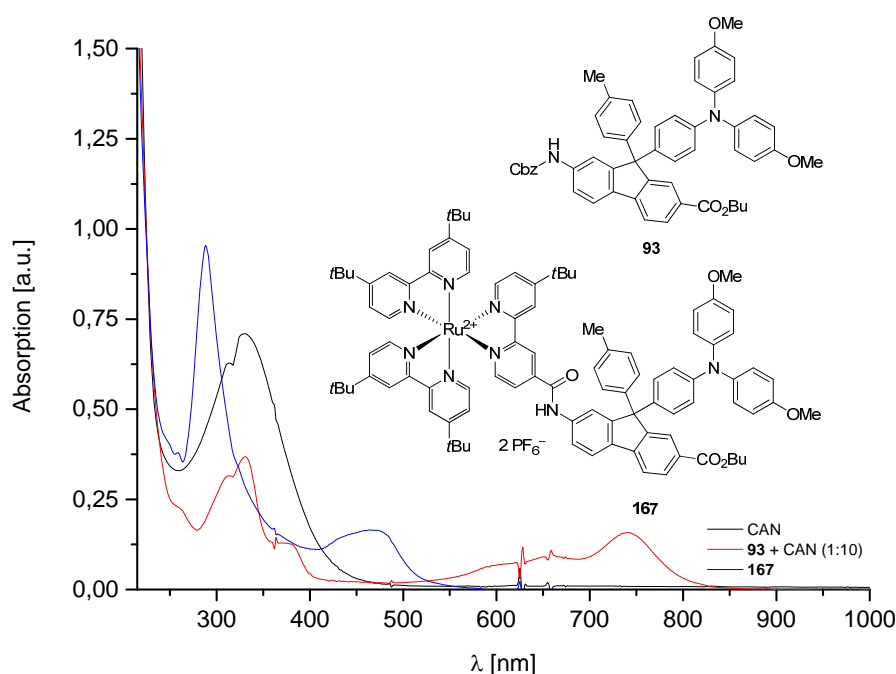


Abbildung 3.21: UV/Vis-Spektren zum Nachweis des Radikalkations der Triarylamineinheit. Das Radikalkation wurde mit Elektronenüberträger **93** unter Zugabe von Cer(IV)-ammoniumnitrat erzeugt. Dargestellt sind die UV/Vis-Spektren von CAN, Diade **167** und des Radikalkations in Acetonitril ($c = 1 \cdot 10^{-5}$ M).

In diesem Beispiel wird der Elektronenüberträger **93** mit Cer(IV)-ammoniumnitrat (CAN) oxidiert. Die Intensität der Absorption des Radikalkations entspricht unter solchen Bedingungen näherungsweise der Intensität der MLCT-Absorptionsbande. Unter der Annahme, dass das Triarylamin vollständig oxidiert wurde, entspricht dann der Extinktionskoeffizient des Radikalkations in etwa dem der MLCT-Absorptionsbande, so dass die Bildung des Radikalkations im zeitaufgelösten UV/Vis-Experiment deutlich sichtbar sein sollte.

Für die zeitaufgelösten Messungen der Ruthenium(II)-Komplexe im ns– μ s Bereich wurde eine Blitzlichtphotolyse-Apparatur verwendet. Der Aufbau dieser Messapparatur entspricht einem

zeitaufgelösten UV/Vis-Spektrometer, bei dem eine Weißlichtquelle (Xe Bogenlampe) auf die Probe gestrahlt wird, wobei das Licht an Intensität verliert und mit einem Photomultiplier in ein elektrisches Signal umgewandelt wird (Abbildung 3.22). Der Photostrom wird über einen Strom-Spannungswandler Widerstand von einem Oszilloskop digitalisiert und von einem Computer logarithmisch gemittelt ausgegeben. Zur Anregung der Probe wird diese mit einem Laser (die Wellenlänge des Laserpulses wird durch einen optisch parametrischen Oszillator eingestellt) mit einer Energiedichte von ca. 1.2 mJ pro cm² bestrahlt, der in einem 90° Winkel zum Messlicht (Weißlichtlampe) auf die Probe trifft. Um die gewünschte Wellenlänge zu selektieren sowie Streulicht des Anregungslasers zu minimieren, ist nach der Probe ein Gittermonochromator im Messlichtpfad installiert.

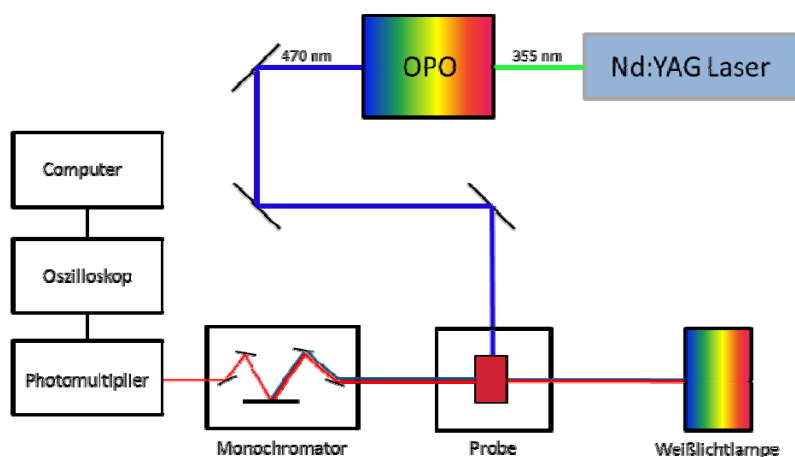


Abbildung 3.22: Schematischer Aufbau der Blitzlichtphotolyseapparatur für die zeitaufgelösten UV/Vis-Messungen in ns– μ s Bereich.

Bei Messungen im ns– μ s Bereich tritt als Konkurrenzprozess Lumineszenz des angeregten Ruthenium(II)-Komplexes bei Wellenlängen auf, die charakteristisch für das Radikalkation sind. Um beide Prozesse zu trennen, wurde eine separate Messung ohne Weißlichtlampe durchgeführt und die absolute Messung auf diese Lumineszenzmessung normiert.

Die Modellkomplexe **151** und **152**, Referenzkomplex $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ sowie die Diaden **167–171** wurden im zeitaufgelösten UV/Vis-Experiment untersucht, wobei die MLCT-Absorptionsbande des Ruthenium(II)-Komplexes durch einen Laserimpuls ($\lambda = 470$ nm, ~ 10 ns) angeregt wurde. Nach der Laserimpulsanregung wurde erwartungsgemäß zunächst eine Auslöschung der MLCT-Absorptionsbande (400–500 nm) beobachtet, die durch eine photochemische Anregung des Chromophors erklärt werden kann, wohingegen keine Bildung des Radikalkations für Diade **167–171** zu beobachten war. Die angeregten Tris-bipyridylruthenium(II)-Komplexe wiesen charakteristische Absorptionsänderungen (ΔA) bei 370 nm und 530 nm auf, wie sie bereits mehrfach beschrieben wurden.^[166] Die bei unseren Untersuchungen beobachtete Absorptionsänderung der Diaden **167–170** unterscheidet sich nur geringfügig von der des Modellkomplexes **152** (Abbildung 3.23). Des Weiteren ist die zu erwartende, charakteristische Absorptionsbande für das Radikalkation des Elektronendonors nicht zu erkennen. Die Absorptionsänderung nach 100 ns bzw. 300 ns zeigen keinen nennenswerten

Unterschied im Spektrenverlauf vom Modellkomplex und den untersuchten Diaden (Abbildung 3.24 und 3.25).

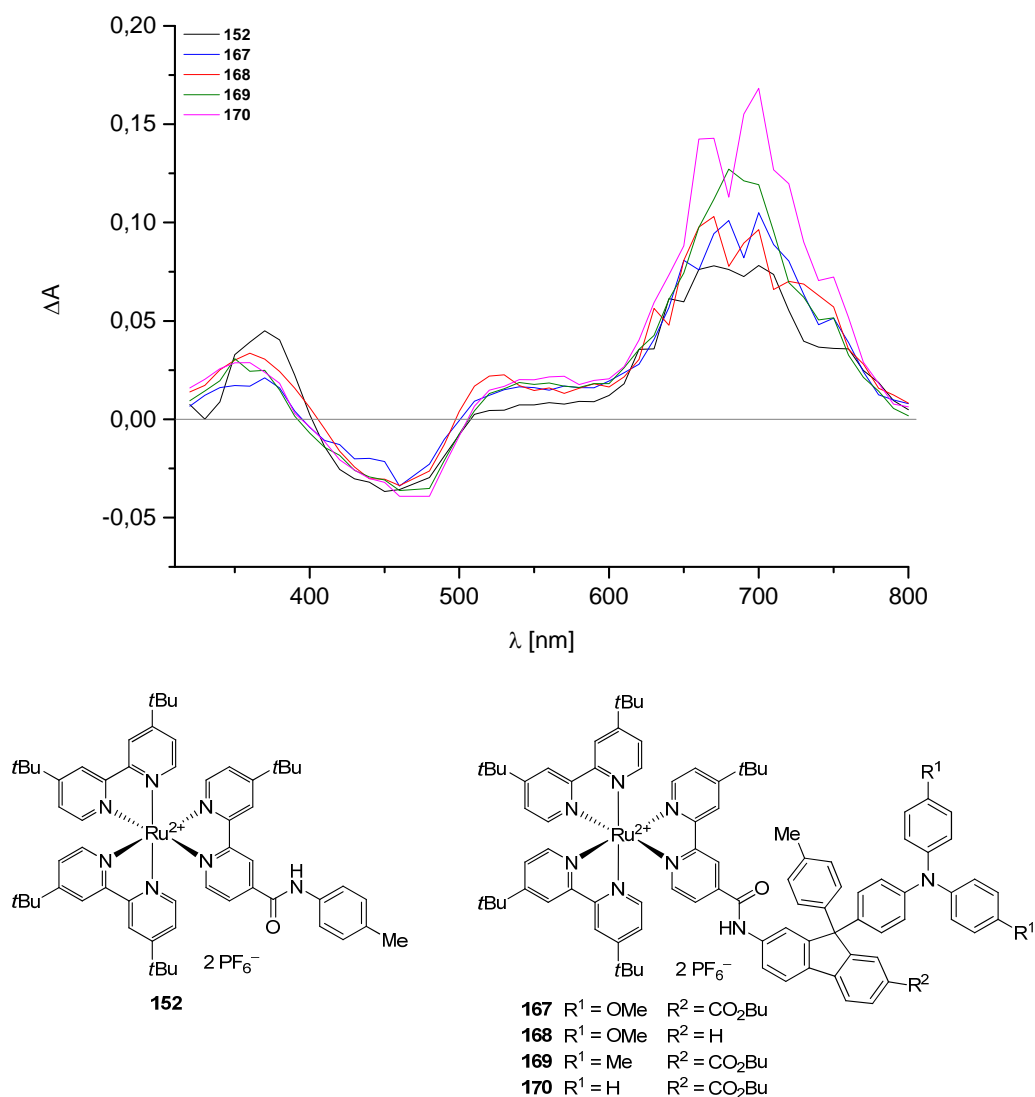


Abbildung 3.23: Absorptionsänderung der zeitaufgelösten UV/Vis-Spektren vom Modellkomplex **152** und den Diaden **167–170** nach 20 ns. Jeder Messpunkt (alle 10 nm) ist ein Durchschnittswert von 10 Messungen im Bereich von 320 nm bis 800 nm nach Laserimpulsanregung (470 nm, ~10 ns).

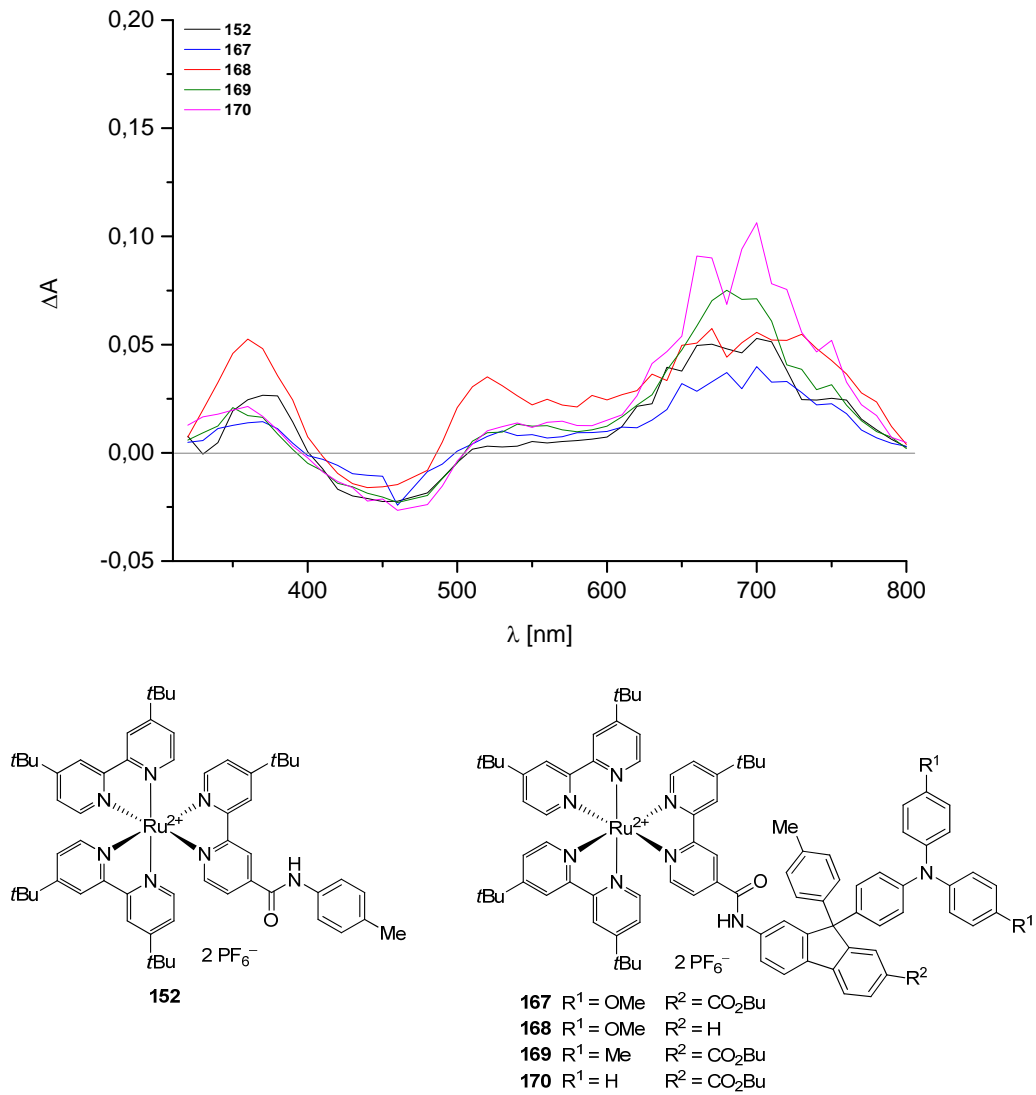


Abbildung 3.24: Absorptionsänderung der zeitaufgelösten UV/Vis-Spektren vom Modellkomplex **152** und den Diaden **167–170** nach 100 ns. Jeder Messpunkt (alle 10 nm) ist ein Durchschnittswert von 10 Messungen im Bereich von 320 nm bis 800 nm nach Laserimpulsanregung (470 nm, ~10 ns).

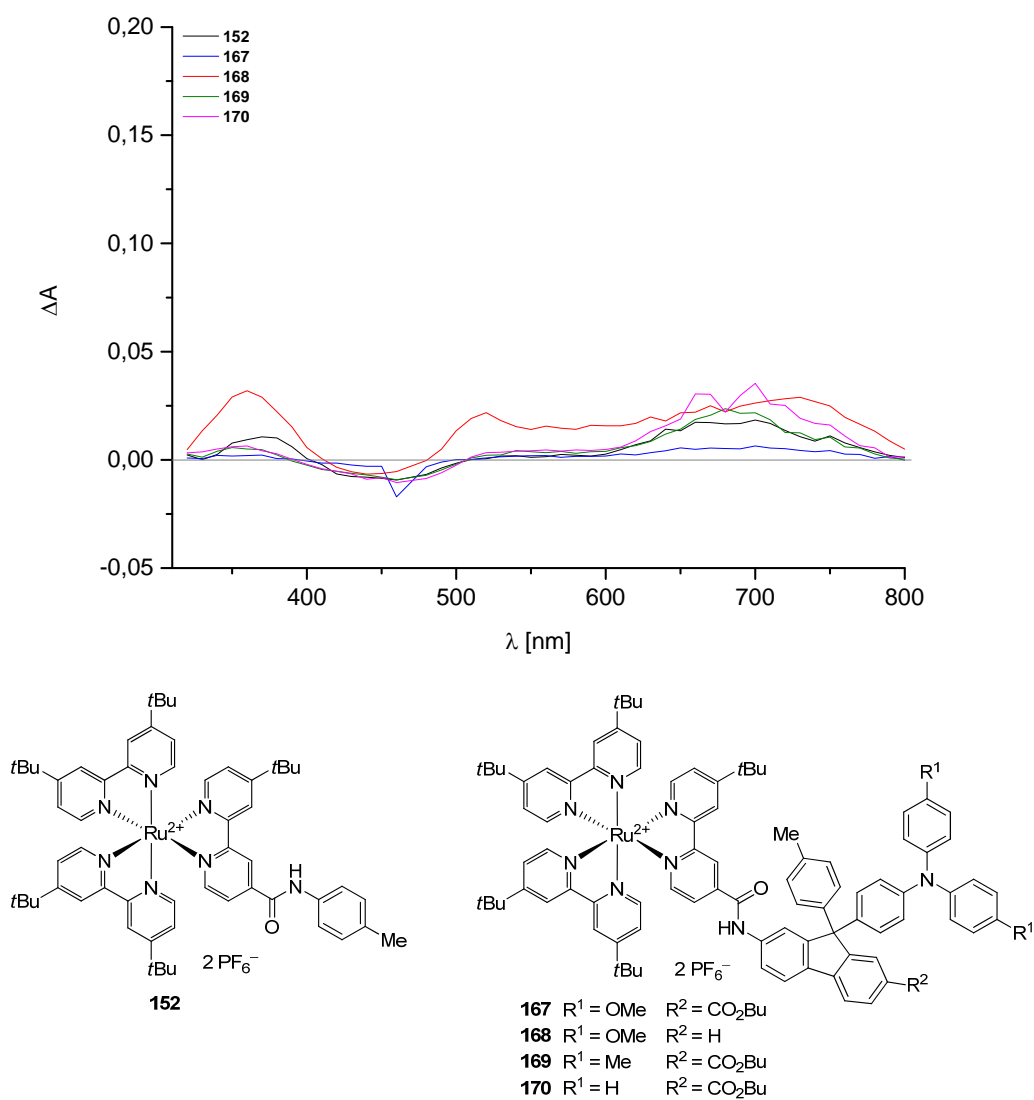


Abbildung 3.25: Absorptionsänderung der zeitaufgelösten UV/Vis-Spektren vom Modellkomplex **152** und den Diaden **167–170** nach 300 ns. Jeder Messpunkt (alle 10 nm) ist ein Durchschnittswert von 10 Messungen im Bereich von 320 nm bis 800 nm nach Laserimpulsanregung (470 nm, ~10 ns).

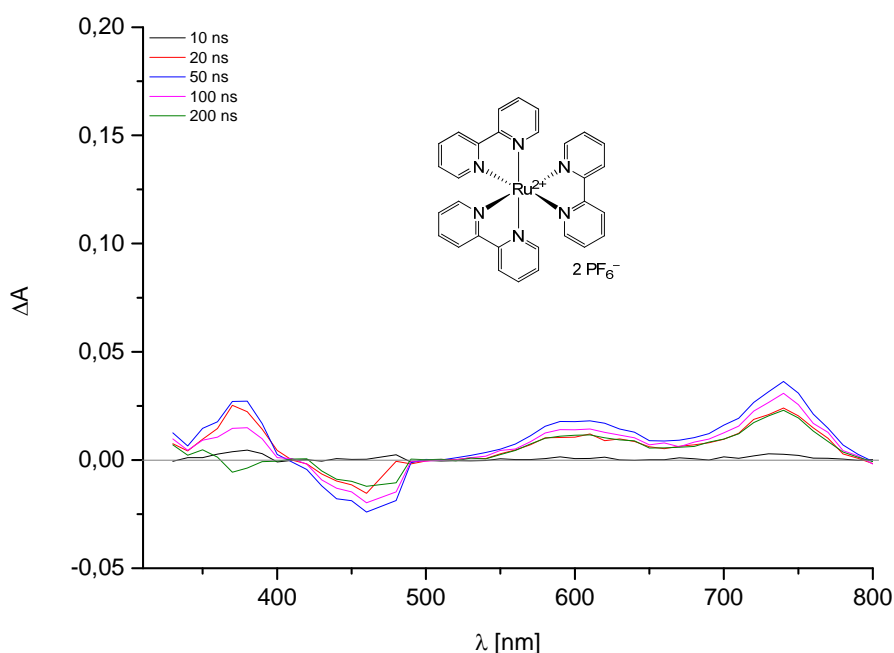


Abbildung 3.26: Absorptionsänderung der zeitaufgelösten UV/Vis-Spektren von $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$. Jeder Messpunkt (alle 10 nm) ist ein Durchschnittswert von 10 Messungen im Bereich von 320 nm bis 800 nm nach Laserimpulsanregung (470 nm, ~ 10 ns).

Da die beobachtete Bande im Bereich von 600 nm bis 800 nm sowohl bei den Diaden als auch bei den Modellkomplexen sowie dem Referenzkomplex $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ (Abbildung 3.26) auftritt, kann dies offensichtlich nicht als Nachweis für die Bildung eines Radikalkations angesehen werden. Das Maximum dieser nicht real existierenden Bande ist für Modellkomplex **151** und Diade **171** im Vergleich zu Modellkomplex **152** und Diaden **167–170** etwa 30 nm zu kürzeren Wellenlängen verschoben (Abbildung 3.27–3.29); es ist zu bemerken, dass diese Verschiebung mit dem Lumineszenzmaximum bei den statischen Lumineszenzmessungen korreliert (Kapitel 3.5, Abbildung 3.18). Das Auftreten dieser Bande ist vermutlich durch den Photomultiplier bedingt, der aufgrund der unterschiedlichen Anzahl an Photonen bei der Lumineszenzmessung und der absoluten Messung nicht im gleichen Messbereich der Strom-Spannungs-Kennlinie arbeitet und folglich vom Gesamtsignal ein gegenüber dem tatsächlichen Wert höherer Wert abgezogen wird, wodurch eine Absorptionsänderung entsteht, die nicht real ist. Wahrscheinlich weisen die Strom-Spannungs-Kennlinien für die Lumineszenzmessung und die absolute Messung unterschiedliche Steigungen auf, wodurch das Lichtsignal, das auf den Photomultiplier trifft, nicht einheitlich in ein elektrisches Signal umgewandelt wird. Da die Bande für das Radikalkation nicht zu erkennen ist, findet bei den hier untersuchten Konjugaten wahrscheinlich kein Elektronentransfer vom Elektronendonator auf den angeregten Chromophor statt bzw. ist die Lebensdauer des Radikalkations so kurz, dass dieses im Spektrum nicht erfasst wird.

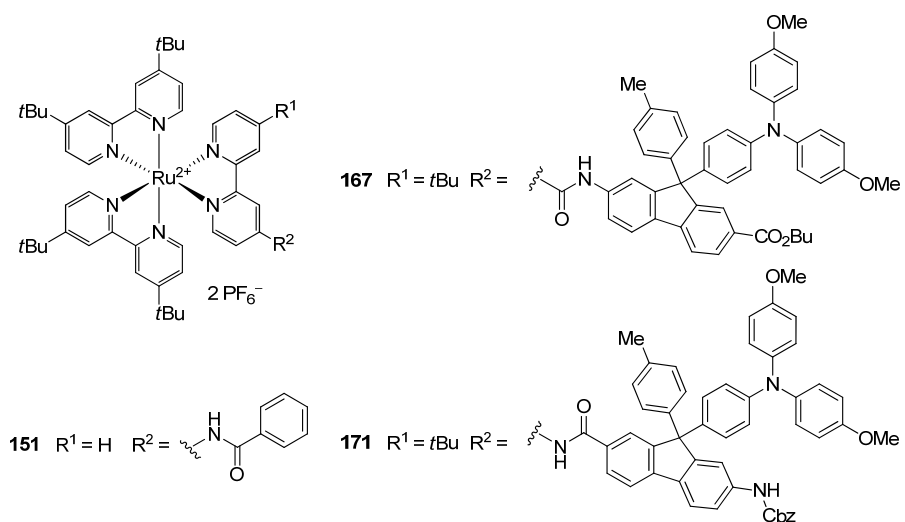
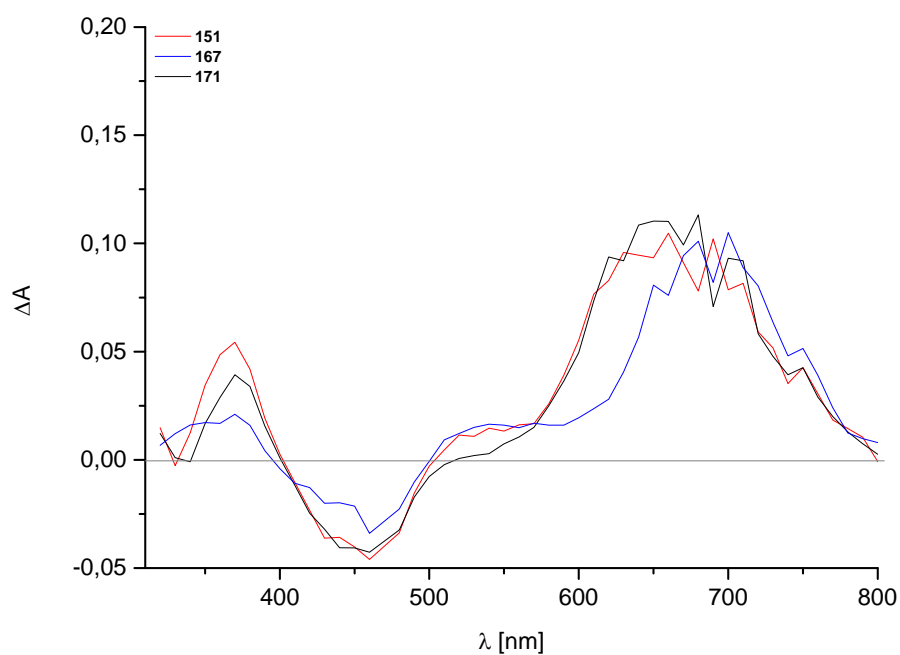


Abbildung 3.27: Absorptionsänderung der zeitaufgelösten UV/Vis-Spektren vom Modellkomplex **151** und den Diaden **167** und **171** nach 20 ns. Jeder Messpunkt (alle 10 nm) ist ein Durchschnittswert von 10 Messungen im Bereich von 320 nm bis 800 nm nach Laserimpulsanregung (470 nm, ~10 ns).

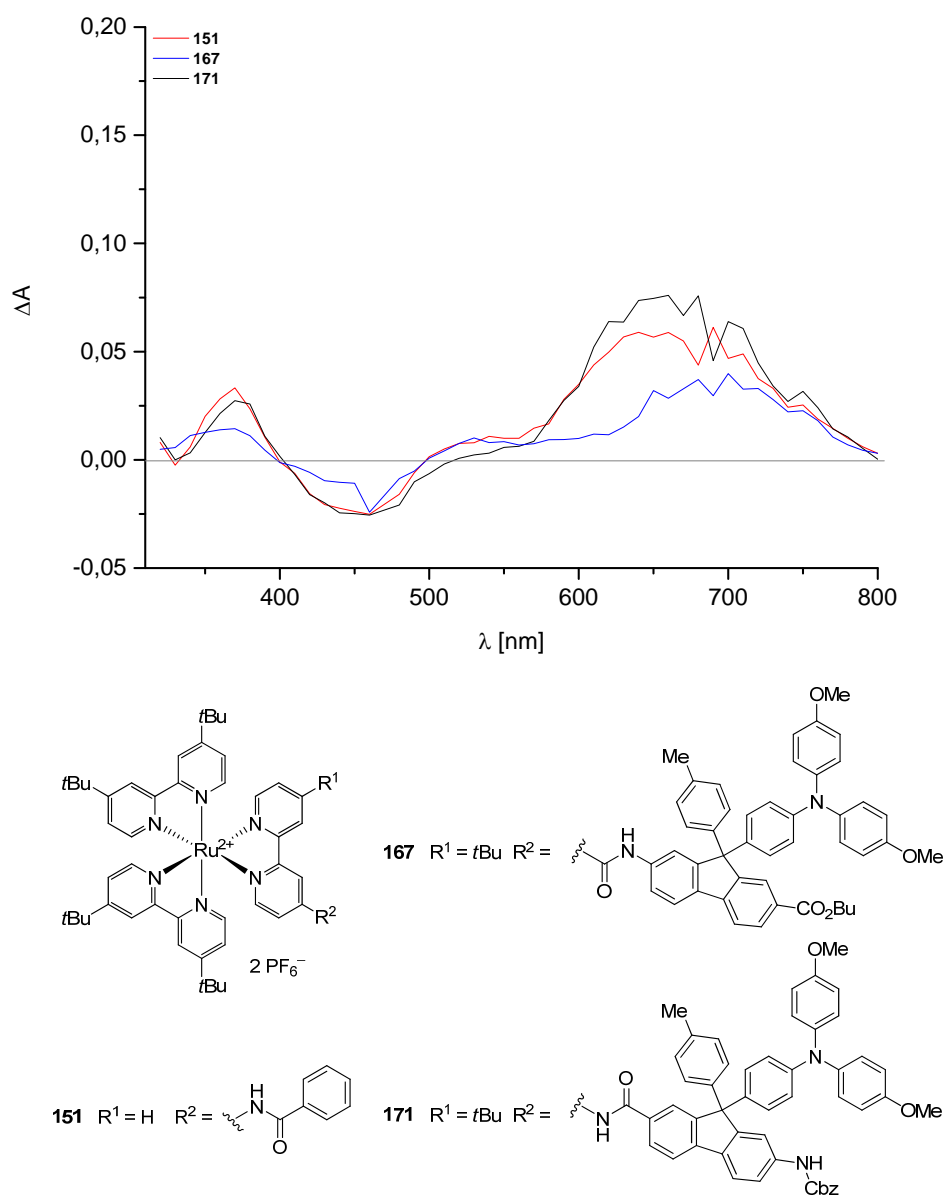


Abbildung 3.28: Absorptionsänderung der zeitaufgelösten UV/Vis-Spektren vom Modellkomplex **151** und den Diaden **167** und **171** nach 100 ns. Jeder Messpunkt (alle 10 nm) ist ein Durchschnittswert von 10 Messungen im Bereich von 320 nm bis 800 nm nach Laserimpulsanregung (470 nm, ~10 ns).

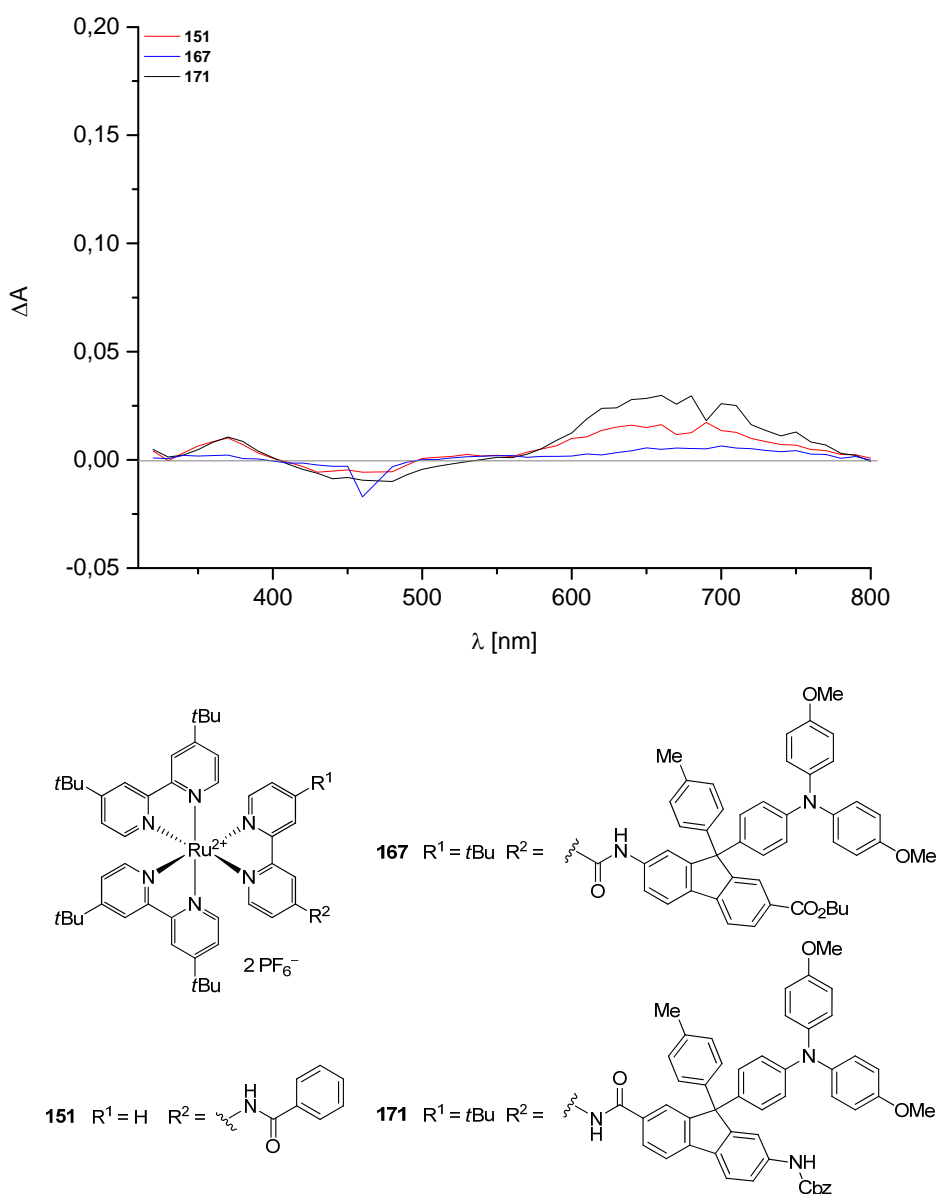


Abbildung 3.29: Absorptionsänderung der zeitaufgelösten UV/Vis-Spektren vom Modellkomplex **151** und den Diaden **167** und **171** nach 300 ns. Jeder Messpunkt (alle 10 nm) ist ein Durchschnittswert von 10 Messungen im Bereich von 320 nm bis 800 nm nach Laserimpulsanregung (470 nm, ~10 ns).

Um auszuschließen, dass eine sehr kurze Lebensdauer des Radikalkations dessen Nachweis im Spektrum verhindert, wurden weitere Untersuchungen mit den Modellkomplexen **151** und **152** und den Diaden **167–171** im ps Zeitfenster durchgeführt (Abbildung 3.30–3.36). Nach der Laserimpulsanregung (395 nm, ~150 fs) wurde auch hierbei eine Auslöschung der MLCT-Absorptionsbande (Minimum bei 460 nm–480 nm) festgestellt, die durch eine photochemische Anregung des Chromophors erklärt werden kann, wohingegen auch unter diesen Messbedingungen keine Bildung des Radikalkations für die Diaden **167–171** zu beobachten war, was ebenfalls eine kurze Lebensdauer des Radikalkations ausschließt. Wie aus den Abbildungen zu erkennen ist, zeigt sich für die Diaden durch diese Veränderung der Messbedingungen nur eine vernachlässigbare Dynamik der MLCT-Absorptionsbande. Die Bande um 550 nm kann dem angeregten Ruthenium(II)-Komplex analog zu

den Messungen im ns- μ s Zeitfenster zugeordnet werden und entspricht der in der Literatur beschriebenen Absorptionsänderung für angeregte Ruthenium(II)-Komplexe im Triplettzustand.^[166] Der beobachtete Verlauf für die Diaden **167–171** entspricht dem der Modellkomplexe, bei denen kein Elektronentransfer stattfinden kann. Auch diese Ergebnisse führen zu dem Schluss, dass eine sehr kurze Lebensdauer des Radikalkations als Ursache für das beobachtete Verhalten ausgeschlossen werden kann. Auch oberhalb einer Wellenlänge von 600 nm ist bei den Messungen im ps Bereich keine weitere Anstieg der Absorptionsänderung sichtbar, was eindeutig nachweist, dass die Bande für die Messungen im ns- μ s Bereich nicht auf die Bildung eines Radikalkations zurückzuführen ist, sondern messtechnische Ursachen hat.

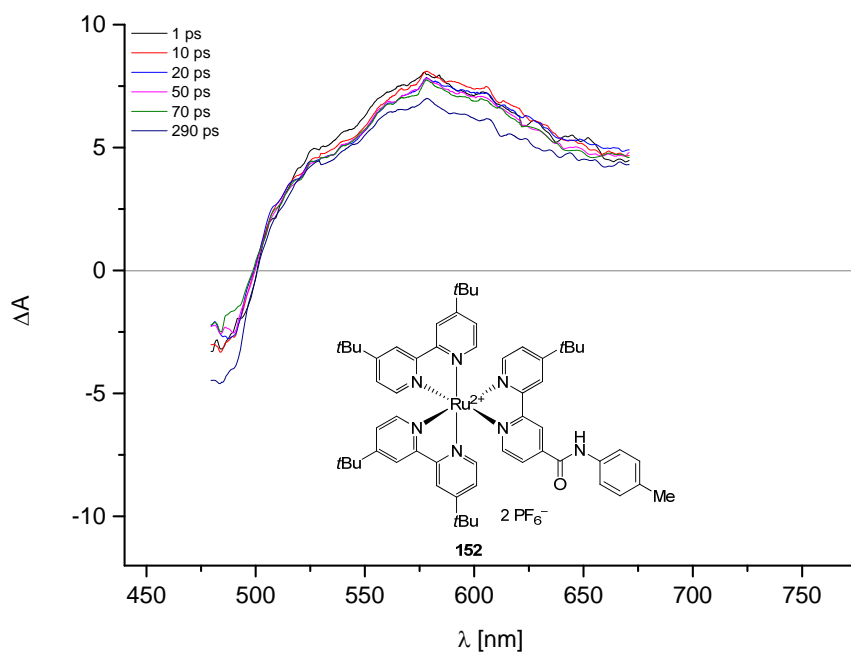


Abbildung 3.30: Absorptionsänderung der zeitaufgelösten UV/Vis-Spektren vom Modellkomplex **152** nach Laserimpulsanregung (395 nm, \sim 150 fs).

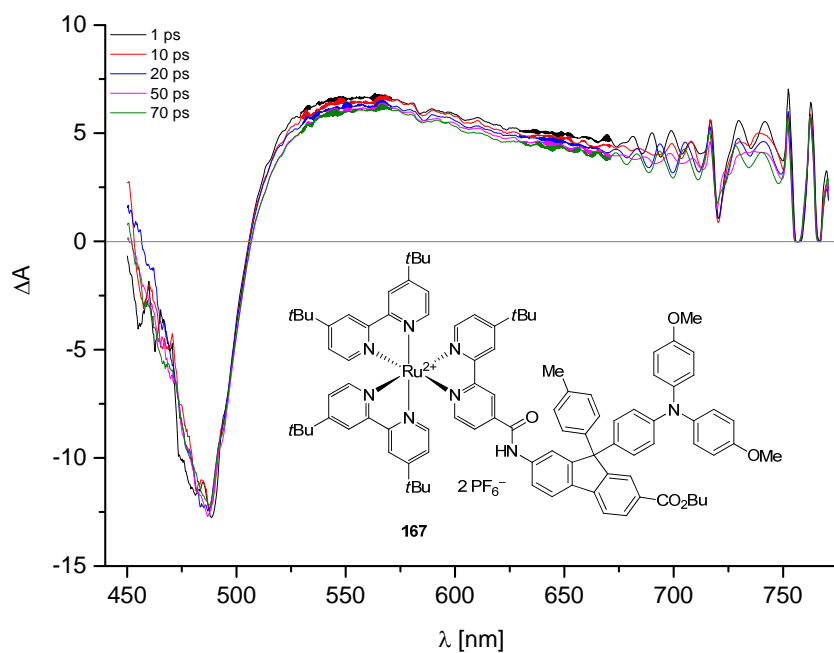


Abbildung 3.31: Absorptionsänderung der zeitaufgelösten UV/Vis-Spektren von Diade **167** nach Laserimpulsanregung (395 nm, ~150 fs).

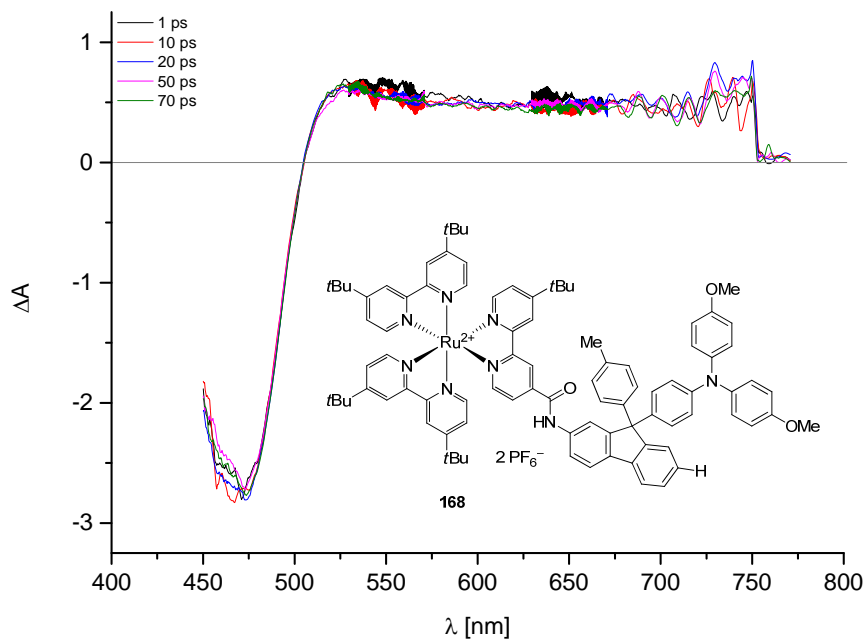


Abbildung 3.32: Absorptionsänderung der zeitaufgelösten UV/Vis-Spektren von Diade **168** nach Laserimpulsanregung (395 nm, ~150 fs).

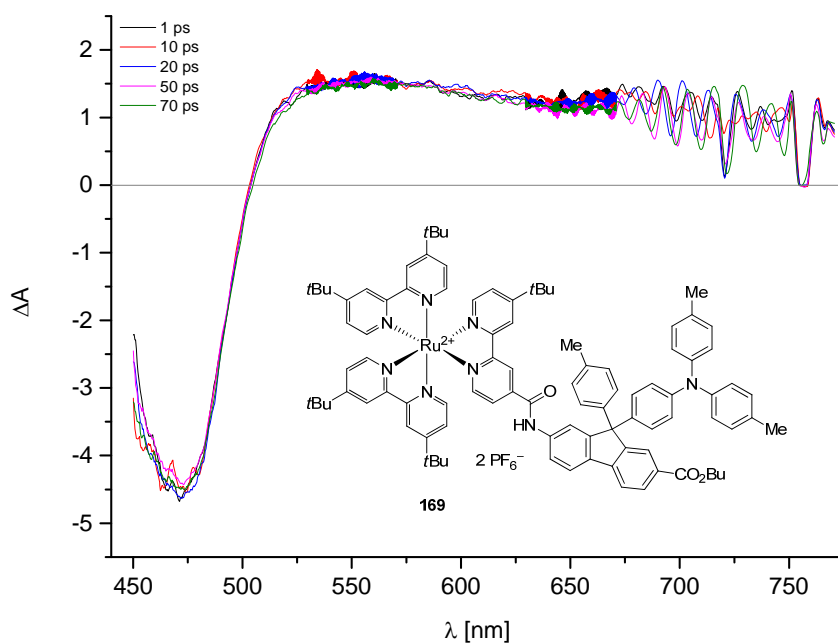


Abbildung 3.33: Absorptionsänderung der zeitaufgelösten UV/Vis-Spektren von Diade **169** nach Laserimpulsanregung (395 nm, ~150 fs).

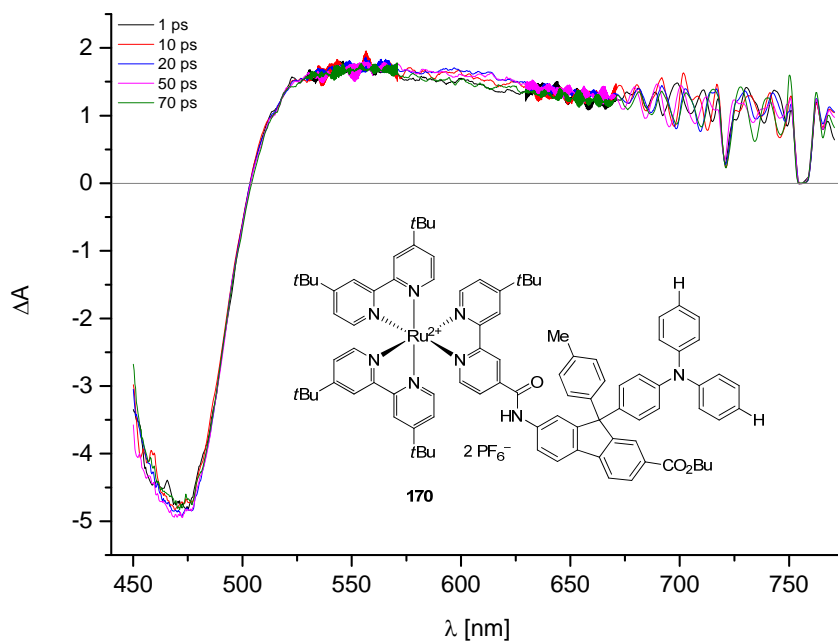


Abbildung 3.34: Absorptionsänderung der zeitaufgelösten UV/Vis-Spektren von Diade **170** nach Laserimpulsanregung (395 nm, ~150 fs).

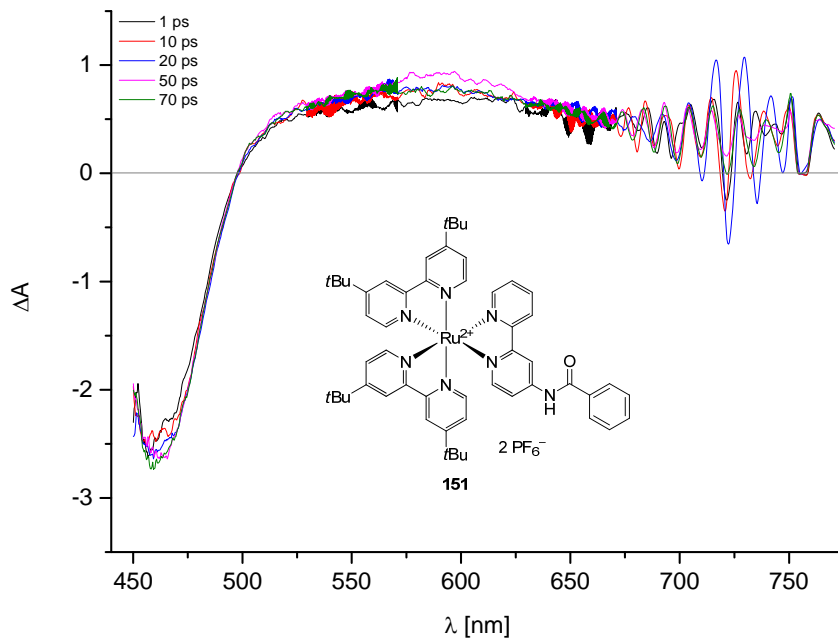


Abbildung 3.35: Absorptionsänderung der zeitaufgelösten UV/Vis-Spektren vom Modellkomplex **151** nach Laserimpulsanregung (395 nm, ~150 fs).

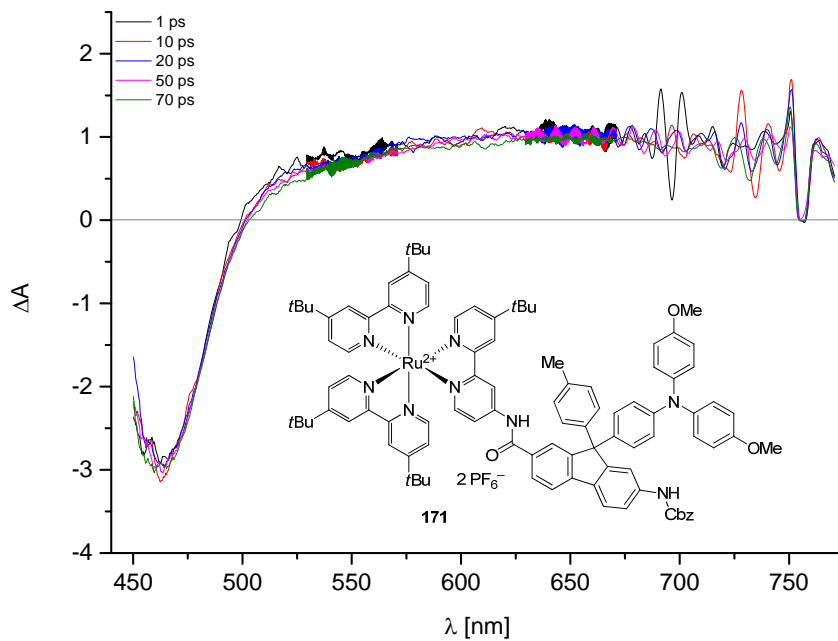
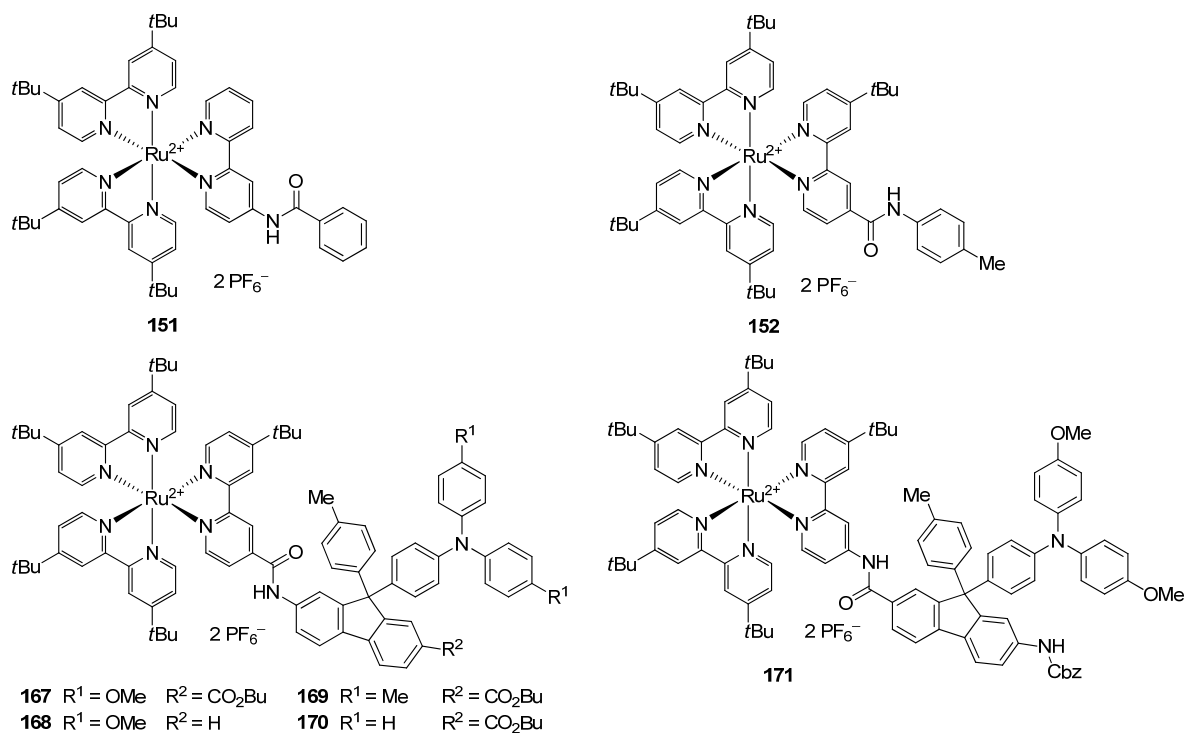


Abbildung 3.36: Absorptionsänderung der zeitaufgelösten UV/Vis-Spektren von Diade **171** nach Laserimpulsanregung (395 nm, ~150 fs).

Da ein Radikalkation des Elektronenüberträgers nicht beobachtet werden konnte, wurden zeitaufgelöste Emissionsmessungen durchgeführt, um die beschleunigte Lumineszenzauslöschung zu quantifizieren, die bei der Bestimmung der Quantenausbeuten beobachtet wurde (Tabelle 3.27).

Tabelle 3.27: Zeitkonstanten für die MLCT-Absorptionsbande sowie Emissionsbande von $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$, den Modellkomplexen **151** und **152** sowie den Diaden **167–171** in sauerstofffreiem Acetonitril ($c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$).



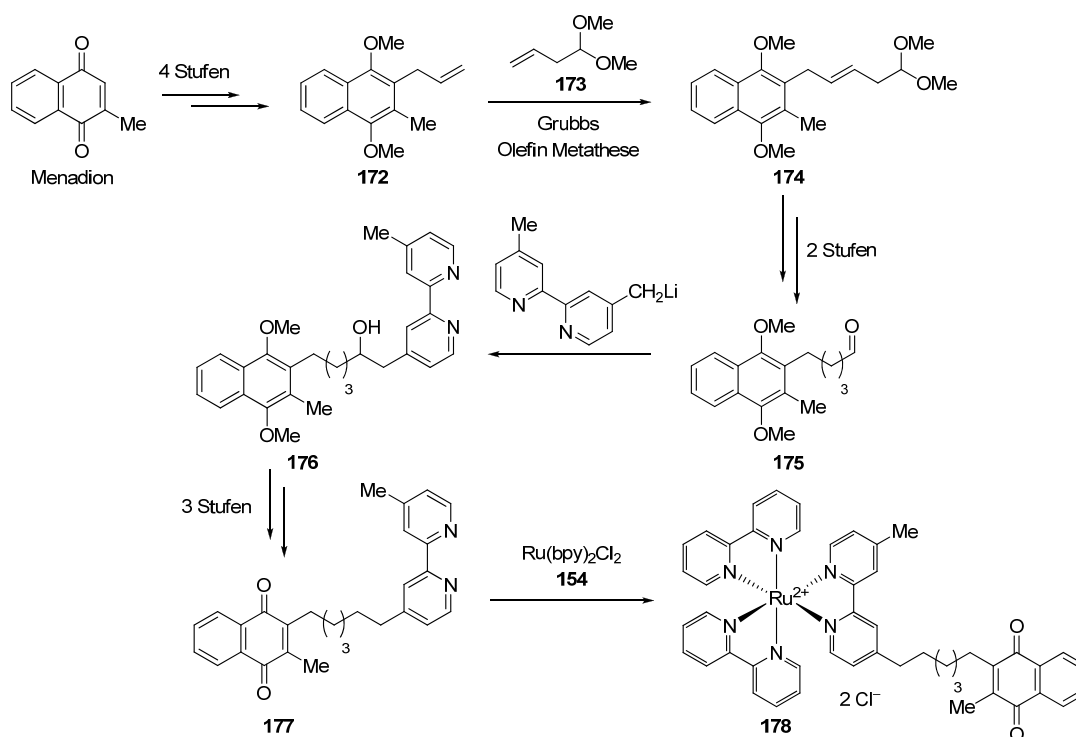
Eintrag	Verbindung	τ [ns] ($\lambda = 450 \text{ nm}$)	τ [ns] (λ Emission)
1	$\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$	291	315 (610 nm)
2	151	144	118 (620 nm)
3	152	171	174 (650 nm)
4	167	112	192 (650 nm)
5	168	574	192 (650 nm)
6	169	173	910 (650 nm)
7	170	193	198 (650 nm)
8	171	191	587 (620 nm)

Die Modellkomplexe **151** und **152** weisen eine kürzere Lebensdauer des Emission als der Referenzkomplex $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ auf. Für die Diaden ist kein eindeutiger Trend in Analogie zu den Quantenausbeuten bzw. den statischen Emissionsmessungen entsprechend des Substitutionsmusters der Triarylamineinheit zu erkennen. Die Diaden **169** und **171** besitzen im Vergleich zu den übrigen untersuchten Diaden sogar eine deutlich höhere Lebensdauer der Emission. Die Lebensdauer der ausgelöschten MLCT-Absorptionsbande sollte in etwa der Lebensdauer der Emission entsprechen, da beide Kennwerte im direkten Zusammenhang stehen. Dies ist erwartungsgemäß für den Referenzkomplex, die Modellkomplexe **151** und **152** sowie die Diade **170** der Fall. Für alle weiteren Diaden ist keine Übereinstimmung zu beobachten.

3.7 Chinonbasierter Elektronenakzeptor im Chromophor-Akzeptor-Konjugat

3.7.1 Darstellung eines Ruthenium(II)-Naphthochinon-Konjugats

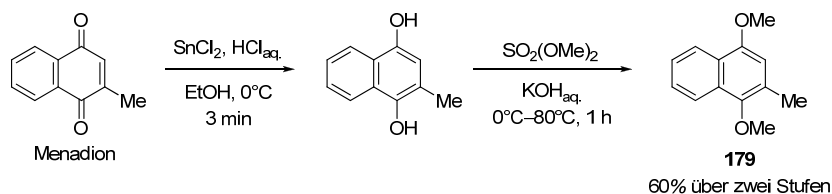
Die Synthese eines Ruthenium(II)-Naphthochinon-Konjugats ist Teil eines Projektes zur Aufklärung des Mechanismus des Elektronentransfers vom Ubichinol auf das Enzym Cytochrom-*bo*₃-Oxidase sowie darauf folgende Prozesse und wird in Kooperation mit dem Fachbereich Physik (AG Heberle, Freie Universität Berlin) durchgeführt. Das Zielmolekül dieser Synthese ist ein Chinonderivat, das Naphthalin als Grundgerüst beinhaltet und über eine Alkylkette an einen Ruthenium(II)-Komplex gebunden ist (Schema 3.76). Aus früheren Arbeiten ist bekannt, dass solche Chinone an *Escheriachia-coli*-Cytochrom-*bo*₃-Ubichinol-Oxidase binden und sich zum Semichinon oxidieren lassen.^[65] Das Naphthochinon sollte als Substratanaloga für das Ubichinol verwendet werden, da es ebenfalls Bindungsaffinitäten zur Cytochrom-*bo*₃-Oxidase aufweist. Die Synthese des Chinonderivats umfasst zwölf Stufen, wobei im letzten Schritt der Ligand an einen Ruthenium(II)-Komplex gebunden wird (Schema 3.76). Die Schlüsselschritte dieses Syntheseansatzes sind die Olefinmetathese mit Grubbs-II-Katalysator sowie die Addition eines Bipyridins an den Aldehyd.



Schema 3.76: Synthesepfad für das Ruthenium(II)-Naphthochinon-Konjugats **178**.

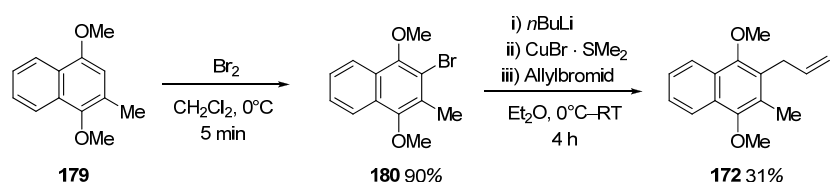
Die Olefinmetathese ermöglicht es, den geschützten Aldehyd in einer späteren Phase der Synthese einzuführen. Das Acetal **173** wurde direkt über eine nukleophile Substitution von Orthoformiat durch eine Alkylaluminiumspezies dargestellt.^[167] Anschließend wurde der Aldehyd **175** an das deprotonierte 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin addiert, die Hydroxylgruppe eliminiert, das Alken reduziert und das methylierte Hydrochinon zum Chinon oxidiert. Abschließend wurde das naphthochinon-funktionalisierte Bipyridin an einen Ruthenium(II)-Komplex koordiniert.

Da freie Hydrochinone sehr oxidationsempfindlich sind, wurde das *para*-Chinon Menadion (2-Methyl-1,4-naphthochinon) zunächst mit Zinn(II)-chlorid reduziert und direkt mit Dimethylsulfat methyliert. Das resultierende 1,4-Dimethoxy-2-methylnaphthalin **179** wurde mit einer Ausbeute von 60% über zwei Stufen erhalten (Schema 3.77).



Schema 3.77: Reduktion und Methylierung von Menadion zu Verbindung **179**.

Naphthalin **179** wurde zunächst mit elementarem Brom bei RT in Dichlormethan in 90% Ausbeute zu 3-Bromnaphthalin **180** umgesetzt (Schema 3.78). Allylnaphthalin **172** wurde durch einen Brom-Lithium-Austausch mit anschließender, kupfervermittelter Kreuzkupplung an Allylbromid synthetisiert (Schema 3.78).



Schema 3.78: Bromierung und Brom-Lithium-Austausch zur Synthese des Allylnaphthalins **172**.

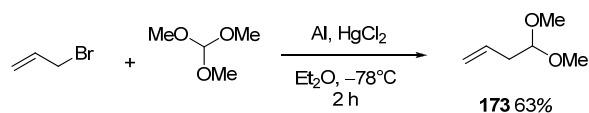
Da die Reaktion nur mit mäßigen Ausbeuten von bis zu 31% verläuft, wurde eine Versuchsreihe zur Optimierung dieser Reaktion durchgeführt (Tabelle 3.28), wobei die Kupferquelle sowie die Kupfermenge variiert wurden; allerdings konnte keine nennenswerte Verbesserung erreicht werden. Als Hauptprodukt entsteht immer das debromierte Naphthalin **179**, was darauf schließen lässt, dass nicht der Brom-Lithium-Austausch, sondern die Substitution am Allylbromid problematisch ist.

Tabelle 3.28: Reaktionsbedingungen zur Optimierung des Brom-Lithium-Austauschs.

Eintrag	Cu-Quelle	Cu-Menge	Produktverhältnis 172:179 (¹ H-NMR)	Ausbeute 172
1	–	–	1:0	– ^a
2	CuBr	0.7 Äq.	1:1	24%
3	CuBr · SMe ₂	0.7 Äq.	1:1	26%
4	CuBr · SMe ₂	0.1 Äq.	1:2.5	31%

[a] Naphthalin **179** mit 91% Ausbeute isoliert.

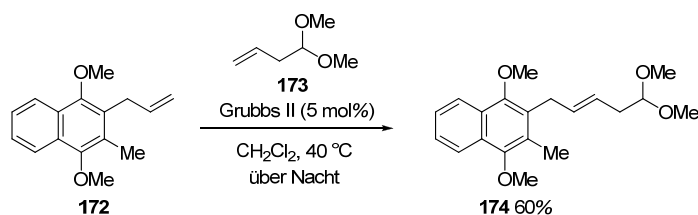
4,4-Dimethoxybuten **173** wurde über eine nukleophile Substitution von Orthoformiat durch eine Alkylaluminiumspezies synthetisiert (Schema 3.79).^[167]



Schema 3.79: Darstellung von 4,4-Dimethoxybuten **173** nach Picotin und Mitarbeiter.^[167]

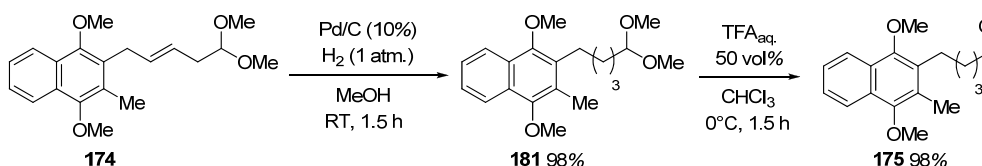
Das elementare Aluminium musste zuvor durch Zugabe einer katalytischen Menge Quecksilber(II)-chlorid aktiviert werden. Die Aktivierung beruht dabei auf der Bildung eines Aluminium-Amalgams, wodurch die geschlossene, passivierende Oxidschicht des Aluminiums zerstört wird.^[168] Das so aktivierte Aluminium reagiert dann, vergleichbar mit einer Grignardreaktion, mit dem Allylbromid zu einem Aluminiumorganyl der Zusammensetzung $\text{Allyl-Al}_{2/3}\text{-Br}$.^[167] Der Vorteil des Einsatzes von Aluminium in dieser Reaktion im Vergleich zu Magnesium ist in der höheren Lewis-Acidität des Al(III) zu sehen, wodurch das Orthoformiat stärker polarisiert und somit elektrophiler wird, was zu höheren Ausbeuten führen sollte. Der Alkylgrignard reagiert zwar auch mit Orthoformiat, jedoch bedeutend langsamer und erst bei höheren Temperaturen ($T > -78^\circ\text{C}$) und ist zudem schwieriger darzustellen.^[167]

Das auf diese Weise im Grammmaßstab dargestellte Acetal konnte problemlos bei der Olefinmetathese im Überschuss eingesetzt werden, um die Ausbeute zu erhöhen. Laut Grubbs sollte das reaktivere Olefin zur Steigerung der Ausbeute im Überschuss eingesetzt werden, da sich zunächst dessen *homo*-Produkt bildet, was jedoch für Sekundärmetathesen reaktiv genug ist, um auf diesem Weg das gesamte, weniger reaktive Olefin in das Zielprodukt umzuwandeln.^[169] Dieses so erhaltene Produkt soll dann unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht mehr bzw. nur sehr langsam erneut eine Kreuzmetathese eingehen. Für die Metathese wurde der Grubbs-II-Katalysator verwendet, da sich dieser durch ein breiteres Substratspektrum und eine höhere Aktivität gegenüber anderen Katalysatoren auszeichnet.^[170] Auf diese Weise gelang die Synthese des Olefins **174** in 60% Ausbeute (Schema 3.80). Das Reaktionsgemisch enthielt dann jedoch immer auch Reste an *homo*-Produkt des 4,4-Dimethoxybutens **173**, welches jedoch zumindest teilweise säulenchromatographisch abgetrennt werden konnte.



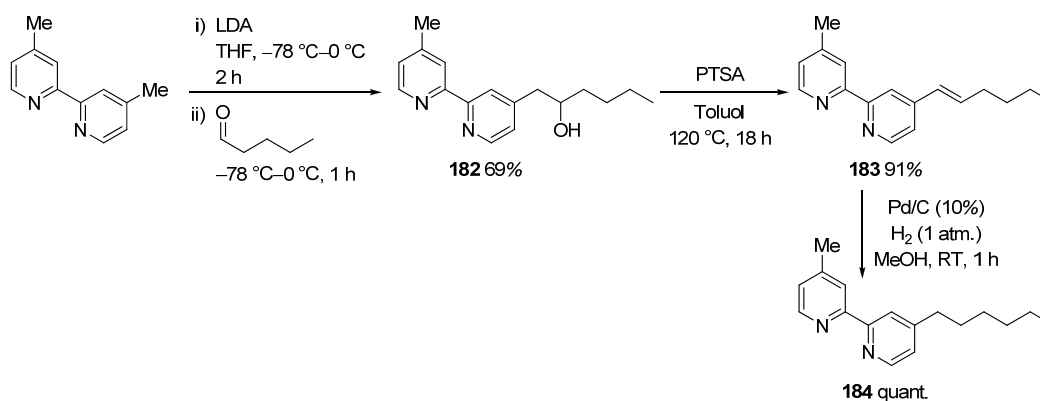
Schema 3.80: Olefinmetathese unter Verwendung eines Grubbs-II-Katalysators.

Anschließend wurde die Doppelbindung mittels Palladium auf Aktivkohle und Wasserstoff reduziert und das Acetal **181** unter sauren Reaktionsbedingungen zum Aldehyd **175** gespalten (Schema 3.81). Beide Reaktionen konnten mit nahezu quantitativer Ausbeute durchgeführt werden. Es ist zu bemerken, dass bei der Aufarbeitung des Aldehyds **175** darauf zu achten ist, Säurespuren durch Waschen mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung vollständig zu entfernen. Die Protonen sind reaktiver als der Aldehyd und würden in folgenden Syntheseschritt schneller und damit bevorzugt mit dem 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridylanion reagieren.



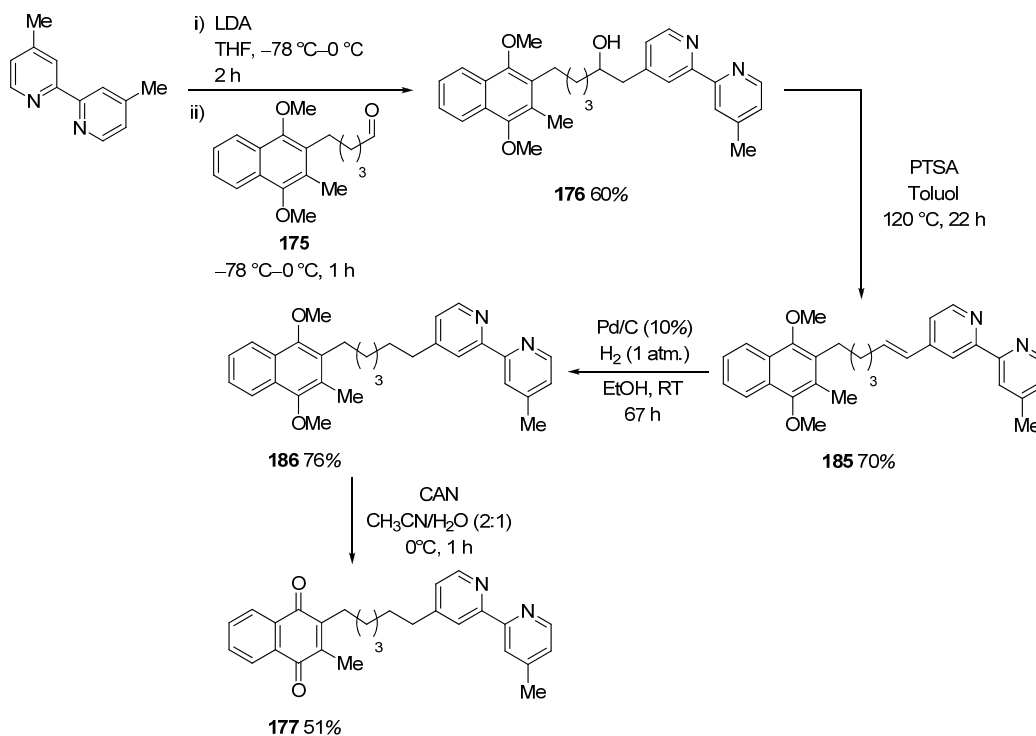
Schema 3.81: Synthese des Aldehyds **175**.

Die anschließenden Reaktionen zur Addition von 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin an den Aldehyd, der Eliminierung der Hydroxylgruppe und die Reduktion der Doppelbindung wurden zunächst an einem Testsubstrat erprobt (Schema 3.82). Als Modell wurde hierzu 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin ausgewählt, das mit LDA deprotoniert und anschließend mit Pentanal umgesetzt wurde. Mit dieser Reaktionsfolge war es möglich, den Alkohol **182** mit einer Ausbeute von 69% darzustellen (Schema 3.82). Die Hydroxylgruppe des Alkohols **182** wurde im folgenden Schritt in einer säurekatalysierten Eliminierung mit *para*-Toluolsulfonsäure Monohydrat mit einer guten Ausbeute von 91% entfernt, wobei ausschließlich das *E*-Isomer erhalten wurde. Die anschließende Hydrierung der Doppelbindung konnte unter milden Reaktionsbedingungen mit Palladium auf Aktivkohle und Wasserstoff in quantitativer Ausbeute realisiert werden.



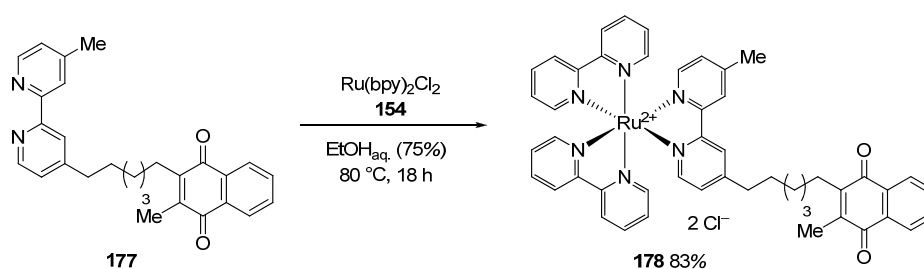
Schema 3.82: Addition von 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin an Pentanal, Eliminierung der Hydroxylgruppe von Verbindung **182** sowie eine anschließende Hydrierung der Doppelbindung an Bipyridin **184**.

Die mit dem Testsubstrat erhaltenen Kenntnisse wurden nun auf Aldehyd **175** angewendet (Schema 3.83). Die Addition des 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridylanions an Aldehyd **175** gelang mit 60% Ausbeute und ist somit vergleichbar mit den Ergebnissen am Testsubstrat.



Schema 3.83: Addition von 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin an den Aldehyd **175**, Eliminierung der Hydroxylgruppe von Verbindung **176**, eine anschließende Hydrierung der Doppelbindung an methyliertem Hydrochinon **186** sowie die oxidative Spaltung der Methylgruppen zum Chinon **177**.

Die anschließende Eliminierung mit *para*-Toluolsulfonsäure Monohydrat gelang mit einer Ausbeute von 70% und die Hydrierung der Doppelbindung mit einer Ausbeute von 76%, wobei die Reaktionszeit in Unterschied zur Testreaktion auf 67 h verlängert und die verwendete Menge an Palladium erhöht werden musste, um einen nahezu vollständigen Umsatz zu erhalten. Durch die längere Reaktionszeit entstehen allerdings weitere, nicht definierbare Nebenprodukte, die die Ausbeute verringern. Das Chinon **177** wurde durch oxidative Abspaltung der Methylgruppen mittels Cer(IV)-ammoniumnitrat (CAN) mit einer Ausbeute von 51% synthetisiert. Dieses Verfahren wurde bereits 1976 durch Jacob beschrieben und findet heute in vielen Synthesen zur Entschützung von Chinonen Anwendung.^[171] Die Koordination des Chinonliganden **178** am Ruthenium(II)-Komplex wurde nach einer allgemeinen Methode in wässrig-alkoholischer Lösung durchgeführt und gelang mit einer Ausbeute von 83% (Schema 3.84).



Schema 3.84: Reaktion des chinonfunktionalisierten 2,2'-Bipyridinliganden **177** am Ruthenium(II)-Komplex **154**.

Mit diesem Syntheseweg ist es nun möglich, verschiedene Chinonderivate darzustellen. Bei Fortsetzung der Arbeiten sollten sowohl die Länge des Alkyllinkers als auch die Art des Chinonfragment variiert werden. Ebenso wäre eine weitere Optimierung der Einführung des Allylfragments in Verbindung **180** wünschenswert, um die Ausbeute zu steigern.

3.7.2 Elektrochemische, UV/Vis- und Lumineszenzcharakterisierung des Ruthenium(II)-Komplex-Naphthochinon-Konjugats

Für das Chromophor-Naphthochinon-Konjugat **178**, $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ und Vitamin K2 (Abbildung 3.37) sowie $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ und $\text{Ru}(\text{Me}_2\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ wurden die Redoxpotentiale ermittelt. Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden in wasserfreiem, entgastem Acetonitril in Gegenwart von TBAPF_6 (0.1 M) durchgeführt und sind gegen NHE in Tabelle 3.29 hinsichtlich der beobachteten Redoxpotentiale zusammengestellt.

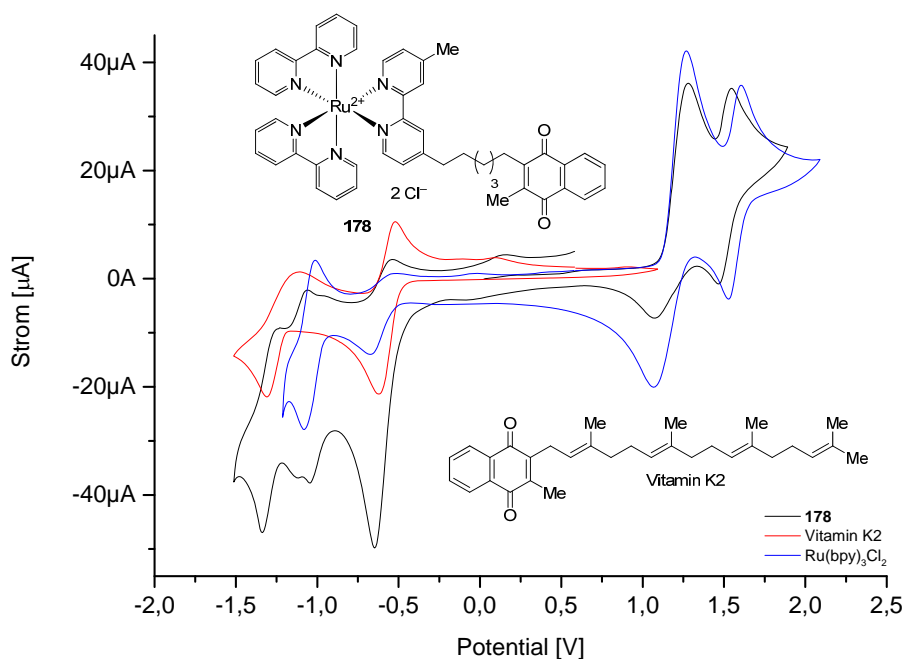


Abbildung 3.37: Cyclovoltammogramme des Chromophor-Naphthochinon-Konjugats **178**, des $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ Komplexes sowie von Vitamin K2. Die Redoxpotentiale sind gegen NHE angegeben; Bedingungen: Scanrate 100 mV/s, 1 mM Substanz in Acetonitril (Leitsalz: $0,1$ M TBAPF_6).

Für das Chromophor-Naphthochinon-Konjugat **178** können ein reversibles Redoxpotential bei $1,51$ V für das $\text{Ru}^{+II}/\text{Ru}^{+III}$ -Redoxpaar, eine weitere, irreversible Oxidationswelle bei $1,30$ V und eine irreversible Reduktionswelle bei $1,06$ V für das Chloridgegenion (Cl_2/Cl^- -Redoxpaar) (Tabelle 3.29, Eintrag 1) sowie zwei nicht reversible Reduktionswellen bei $-0,64$ V und $-1,23$ V für die Reduktion des Naphthochinons zugeordnet werden. Des Weiteren sind Reduktionswellen für die Reduktion der

Bipyridinliganden bei -1.04 V und -1.14 V sowie die entsprechenden Oxidationswellen der Bipyridinliganden bei -0.96 V und -1.04 V zu erkennen (Tabelle 3.29, Eintrag 1), deren Auftreten durch die zwei unterschiedlich substituierten Bipyridinliganden erklärt werden kann. Die Lage der Redoxwellen für die Bipyridinliganden entspricht den Referenzkomplexen $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$, $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ sowie $\text{Ru}(\text{Me}_2\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$.

Tabelle 3.29: Oxidations- und Reduktionspotentiale von $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$, $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$, $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$, $\text{Ru}(\text{Me}_2\text{bpy})_3\text{Cl}_2$, sowie des Chromophor-Naphthochinon-Konjugats **178**. Die Redoxpotentiale sind gegen NHE angegeben; Bedingungen: Scanrate 100 mV/s, 1 mM Substanz in Acetonitril (Leitsalz: 0.1 M TBAPF₆).

Eintrag	Verbindung	$\text{Ru}^{+II}/\text{Ru}^{+III}$		Cl_2/Cl^-		bpy/bpy^-	
		E_{Ox} [V]	E_{Red} [V]	E_{Ox} [V]	E_{Red} [V]	E_{Ox} [V]	E_{Red} [V]
1	178	1.54	1.48	1.06	1.30	-1.06 -0.96	-1.14 -1.04
2	$\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$	1.60	1.53	1.06	1.28	-1.05	-1.11
3	$\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$	1.60	1.53	–	–	-1.04	-1.11
4	$n\text{Bu}_4\text{NCl}$	–	–	1.13	1.24	–	–
5	$\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$	0.62	0.55	–	–	-0.55	-0.82
6	$\text{Ru}(\text{Me}_2\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$	1.44	1.37	–	–	-1.20	-1.13

Die Redoxwellen von Chromophor-Naphthochinon-Konjugat **178** für das $\text{Ru}^{+II}/\text{Ru}^{+III}$ -Redoxpaar sowie der Bipyridinliganden sind ebenfalls im Cyclovoltammogramm von $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ vorhanden (Tabelle 3.29, Eintrag 2). Zusätzlich wurde eine Oxidationswelle und eine Reduktionswelle im Cyclovoltammogramm von $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ identifiziert, die der Oxidation des Chloridgegenions zugeordnet wurden. Bard und Mitarbeiter haben diese Oxidationswelle ebenfalls mit $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ sowie Lithiumchlorid beobachtet.^[21] Bei der Untersuchung von $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ wurde dementsprechend diese Redoxwelle nicht beobachtet (Tabelle 3.29, Eintrag 3). Die Lage der Oxidationswelle der Chloridionen wurde weiterhin in einem separaten Experiment unter Verwendung von *n*-Butylammoniumchlorid als Chloridquelle bestimmt (Tabelle 3.29, Eintrag 4). Damit konnte hier zweifelsfrei bestätigt werden, dass diese Redoxwelle einer Oxidation des Chloridgegenions zugeschrieben werden kann. In Übereinstimmung mit Angaben von Meyer und Mitarbeiter weist der Komplex $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ ein reversibles Redoxpotential bei 0.59 V auf (Tabelle 3.29, Eintrag 3); elektrochemisch relevante Verunreinigungen durch $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ können folglich ausgeschlossen werden.^[172] $\text{Ru}(\text{Me}_2\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ repräsentiert einen methyloxyfunktionalisierten Modellkomplex, für den ein reversibles Redoxpotential für das $\text{Ru}^{+II}/\text{Ru}^{+III}$ -Redoxpaar bei 1.41 V ermittelt wurde (Tabelle 3.29, Eintrag 4). Die Redoxwelle bei 1.51 V, die für Konjugat **178** ermittelt wurde, liegt zwischen den Redoxpotentialen von $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ und $\text{Ru}(\text{Me}_2\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ und kann damit dem $\text{Ru}^{+II}/\text{Ru}^{+III}$ -Redoxpaar zugeordnet werden. Die Alkylsubstituenten der Liganden erhöhen aufgrund des induktiven Effektes die Elektronendichte am Metall, wodurch die Energie der d-Orbitale erhöht und infolgedessen das Redoxpotential verringert wird. Da $\text{Ru}(\text{Me}_2\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ die meisten Alkylsubstituenten trägt, ist das Redoxpotential des $\text{Ru}^{+II}/\text{Ru}^{+III}$ -Redoxpaars an kleinsten.

Die Redoxwellen für die erste und zweite Reduktion an der Naphthalineinheit entsprechen den Redoxpotentialen der Vergleichssubstanz Vitamin K2 (Tabelle 3.30, Eintrag 1 und 2). Mit diesen Untersuchungen ist damit eine eindeutige Zuordnung der Redoxwellen möglich. Die Daten verdeutlichen zusätzlich, dass diese Redoxprozesse irreversibel und nicht durch den Komplex beeinflusst sind.

Tabelle 3.30: Oxidations- und Reduktionspotentiale der Naphthochinoneinheit des Chromophor-Naphthochinon-Konjugats **178** sowie der Vergleichssubstanz Vitamin K2. Die Redoxpotentiale sind gegen NHE angegeben; Bedingungen: Scanrate 100 mV/s, 1 mM Substanz in Acetonitril (Leitsalz: 0.1 M TBAPF₆).

Eintrag	Verbindung	NQ/NQ ^{-a}		NQ ⁻ /NQ ^{2-a}	
		E_{Ox} [V]	E_{Red} [V]	E_{Ox} [V]	E_{Red} [V]
1	178	-0.55	-0.64	-1.23	-1.34
2	Vitamin K2	-0.53	-0.62	-1.14	-1.30

[a] NQ = Naphthochinon.

Zur weiteren Charakterisierung von Chromophor-Naphthochinon-Konjugat **178** wurden UV/Vis-Spektren in Acetonitril bei RT aufgenommen; die Untersuchungsergebnisse sowie Daten von Vergleichssubstanzen sind in Abbildung 3.38 dargestellt.

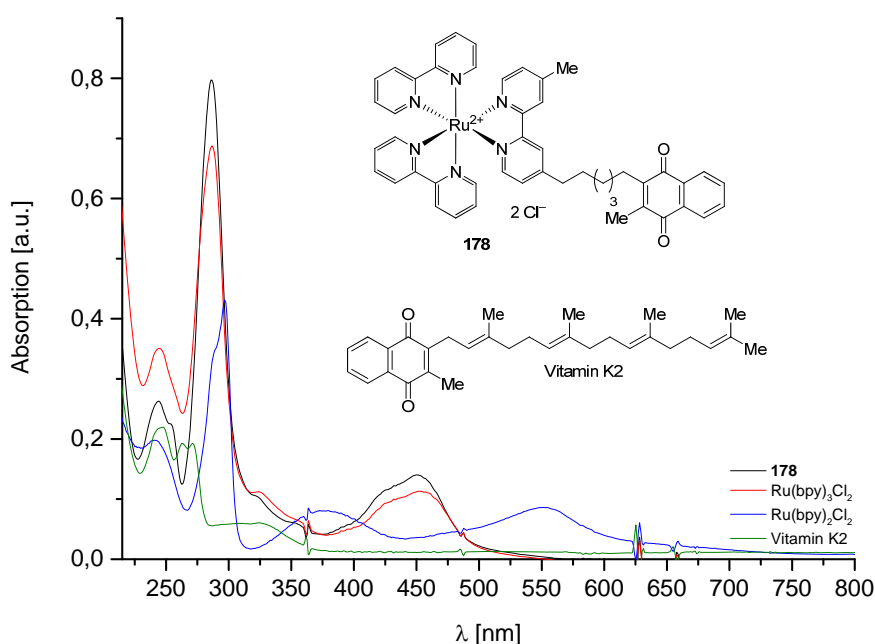


Abbildung 3.38: UV/Vis-Spektren des Chromophor-Naphthochinon-Konjugats **178**, des Ru(bpy)₂Cl₂ bzw. des Ru(bpy)₃Cl₂ Komplexes sowie von Vitamin K2 in Acetonitril ($c = 1 \cdot 10^{-5}$ M).

Beim Chromophor-Naphthochinon-Konjugat **178** beobachtet man eine intensive Absorptionsbande für den π - π^* -Übergang bei etwa 290 nm ($\epsilon = 6.0 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), die dem Bipyridinliganden zuzuordnen ist, und eine MLCT-Absorptionsbande um 450 nm ($\epsilon = 1.1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) mit einer Schulter bei

435 nm ($\epsilon = 1.0 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) für eine zweite MLCT Absorptionsbande, die durch die unterschiedlichen Bipyridinliganden begründet ist. Das Absorptionsspektrum entspricht dem UV/Vis-Spektrum von $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$. Die Absorptionsbanden um 247 nm und 326 nm des Vitamin K2 sind ebenfalls im UV/Vis-Spektrum des Konjugats **178** zu erkennen.

Im Vergleich zum $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ Komplex, der als Ausgangssubstanz verwendet wurde, ist die Absorptionsbande des $\pi-\pi^*$ -Übergangs des Konjugats leicht hypsochrom verschoben. Charakteristisch für den $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ Komplex sind eine Absorptionsbande um 375 nm sowie eine MLCT-Absorptionsbande um 550 nm, was den Daten von Bonvoisin und Mitarbeiter entspricht.^[173] Die im Vergleich zu Konjugat **178** gemessene, bathochrome Verschiebung der Bande bei 550 nm wird durch die Chloridliganden verursacht, wodurch die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO verringert wird. Anhand der UV/Vis-Spektren kann geschlussfolgert werden, dass kein $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ im Produkt enthalten ist.

In Abbildung 3.39 sind die UV/Vis- und Lumineszenzspektren des Chromophor-Donor-Konjugats **178** sowie des $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ -Komplexes aufgezeigt, die in sauerstofffreiem Acetonitril gemessen wurden. Analog zu den Untersuchungen der Chromophor-Donor-Konjugate **167–171** beobachtet man bei Konjugat **178** ebenfalls eine Phosphoreszenzauslöschung des angeregten Ruthenium(II)-Komplexes. Diese Phosphoreszenzauslöschung wird vermutlich durch einen Elektronentransfer vom angeregten Ruthenium(II)-Komplex zur Naphthochinoneinheit verursacht, wobei die Naphthochinoneinheit reduziert wird.

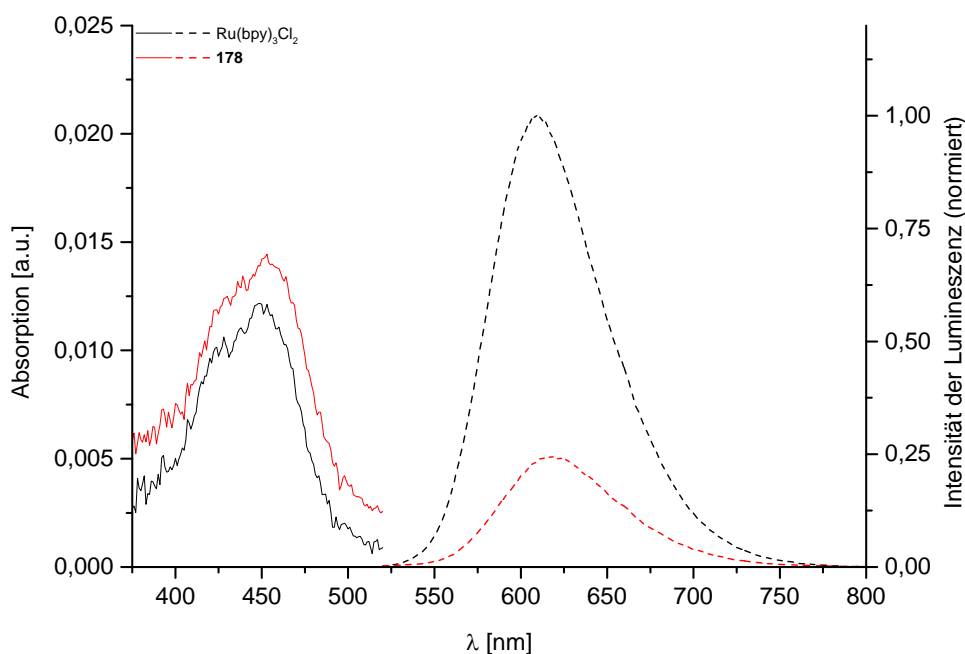


Abbildung 3.39: UV/Vis-Spektren (volle Linie) und Lumineszenzspektren (gestrichelte Linie) des Chromophor-Naphthochinon-Konjugats **178** sowie vom Referenzkomplex $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ in sauerstofffreiem Acetonitril ($c = 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$). Die Anregung erfolgte 10 nm unter dem Absorptionsmaximum der MLCT-Absorptionsbande. Die Intensitäten sind gegen den Referenzkomplex $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ normiert.

4 Schlussfolgerung und Ausblick

Unsymmetrische Sandwichkomplexe stellen potentielle Elektronenüberträger dar, für deren Darstellung Fluorenliganden in unterschiedlichen Reaktionssequenzen erforderlich waren und, wie beschrieben, dargestellt werden konnten. Zur Realisierung dieser Synthesen wurden zwei unterschiedliche Synthesewege mit einer Gesamtausbeute von 9% (sechs Reaktionsschritte, Weg 1) bzw. 12% (fünf Reaktionsschritte, Weg 2) untersucht. Dabei war es von Vorteil, die funktionellen Gruppen an einem bereits vorhandenen Fluoren einzuführen (Weg 2). Ausgehend von den so synthetisierten Fluorenliganden gelang es trotz Anwendung unterschiedlichster Darstellungsverfahren und Reaktionsbedingungen nicht, hieraus unsymmetrische Ferrocen- bzw. Cobaltocen sandwichkomplexe mit einer Cyclopentadienyleinheit darzustellen. Während symmetrische Fluorenylisen(II)-Komplexe von Vecchio und Mitarbeiter erfolgreich synthetisiert und beschrieben wurden, sind unsymmetrische Fluorenylisen(II)-Sandwichkomplexe nicht bekannt.^[90] Möglicherweise verhindert die Alkylkette des Fluorengerüsts eine erfolgreiche Komplexierung.

Aus der Reihe an dargestellten Elektronenüberträgern wiesen einzig die triarylaminfunktionalisierten Fluorene ein geeignetes Redoxpotential auf, so dass diese für die weiteren Untersuchungen eingesetzt wurden. Als Chromophor wurden Tris-bipyridylruthenium(II)-Komplexe verwendet. Cyclometallierte Ruthenium(II)-Komplexe mit 2-Phenylpyridin als Liganden sowie Pyridyl-1,2,3-triazolyliidenruthenium(II)-Komplexe konnte dargestellt werden, jedoch eigneten sich diese nicht als Chromophor für die geplante Anwendung, da die cyclometallierten Komplexe kein geeignetes Redoxpotential aufwiesen und die triazolyliidenbasierten Komplexe nicht ausreichend stabil waren. Diese Komplexe können dennoch für Anwendungen als Ein-Elektronenreduktionsmittel in katalytischen Transformationen untersucht werden. Weiterhin sind diese Liganden für Übergangsmetalle, wie Palladium oder Iridium, interessant, um katalytisch aktive Metallkomplexe herzustellen.

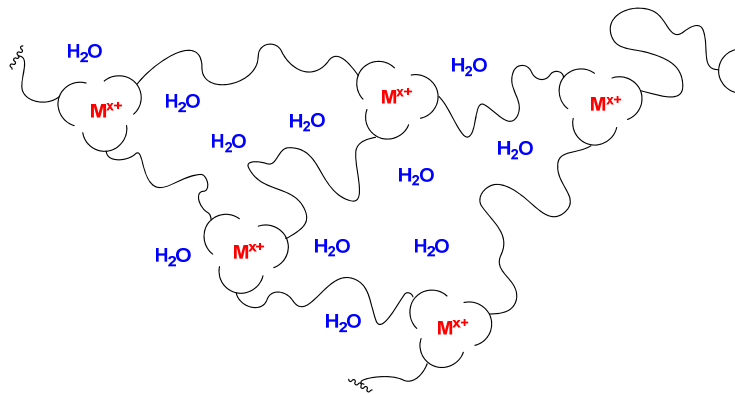
Es wurden fünf Chromophor-Donor-Konjugate mit unterschiedlichen Substitutionsmustern an der Triarylamineinheit dargestellt, wobei die Ergebnisse von elektrochemischen und spektroskopischen Untersuchungen zu der Schlussfolgerung führen, dass es keine nachweisbaren elektronischen Wechselwirkungen der Einzelkomponenten Elektronendonator und Chromophor in diesen Chromophor-Donor-Konjugaten gibt. Die Lumineszenzintensität der Chromophor-Donor-Konjugate ist abhängig von Substitutionsmuster des Elektronenüberträgers, was jedoch nicht mit einem Elektronentransfer erklärt werden kann, da nach Anregung mit einem Laserblitz in zeitaufgelöster UV/Vis-Spektroskopie kein Radikalkation des Elektronenüberträgers nachgewiesen werden konnte, das nach einem Elektronentransfer vom Elektronendonator auf den Chromophor entstehen sollte. Möglicherweise ist der strukturelle Aufbau der Diaden zu starr, so dass keine Konformation erhalten wird, die einen Elektronentransfer ermöglicht. Die unterschiedliche Lumineszenzintensität ist wahrscheinlich mit der unterschiedlichen Funktionalisierung des Chromophors zu erklären, da hierdurch die elektronische Umgebung des Chromophors beeinflusst wird. Für die Lumineszenzlebensdauer wurde keine Korrelation analog der Korrelationen des Redoxpotentials der Elektronenüberträger oder der Quantenausbeuten festgestellt. Bei zukünftigen Arbeiten sollte daher bevorzugt geklärt werden, ob die

Einführung von Alkylketten zwischen Chromophor und Elektronenüberträger, was zu einer höheren Flexibilität des Elektronenüberträgers führen sollte, einen Elektronentransfer und den darauf folgenden, ladungstrennten Zustand ermöglichen. Weiterhin sollte der Einfluss der *tert*-Butylgruppen am Chromophor untersucht werden, indem eine Diade als Vergleichsverbindung dargestellt wird, die ausschließlich 2,2'-Bipyridin als Liganden aufweist, damit das Metallzentrum nicht abgeschirmt ist. Für die Kupplung des Elektronenüberträgers am Chromophor sollten anstelle der hier verwendeten Amidbindung weitere Linker, wie beispielsweise konjugierte Systeme oder lediglich eine Alkylkette analog zu dem Chromophor-Naphthochinon-Konjugat, untersucht werden. Alle drei Möglichkeiten könnten dazu beitragen, die wesentliche Voraussetzung für das Entstehen von Radikalkationen und damit eines Ladungstransfers vom Elektronendonator zum Chromophor zu definieren und die Ursachen eines ausbleibenden Elektronentransfers aufzuzeigen.

In einem weiteren Projekt wurde für Untersuchungen des Elektronentransfers im Enzyms Cytochrom-*bo*₃-Oxidase ein Ruthenium(II)-Naphthochinon-Konjugat über zwölf Reaktionsschritte dargestellt und mittels Cyclovoltammetrie sowie UV/Vis- und Lumineszenzspektroskopie charakterisiert. Mit diesem Syntheseweg eröffnet sich die Möglichkeit, verschieden strukturierte Derivate des Chinons darzustellen und in die Untersuchungen zum Mechanismus des Elektronentransfers in der Cytochrom-*bo*₃-Oxidase einzubringen. Bei Fortführung der Synthesearbeiten ist der Synthesestufe zur Einführung des Allylfragments besondere Beachtung zu schenken, um die Gesamtausbeute signifikant erhöhen zu können, da diese Stufe ausbeutebestimmend für den Gesamtprozess ist. Mit der Länge des Alkyllinkers und der Art des Chinonfragments bieten sich sinnvolle Möglichkeiten, die Struktur des Substrates und vermutlich auch die Elektronentransfereigenschaften zu variieren und damit umfassender zu charakterisieren. Insbesondere ist es notwendig, die Bindungsaffinität des Konjugats zum Enzym zu quantifizieren, damit in zukünftigen Synthesearbeiten die Länge des Linkers optimiert werden kann.

Teil II

Bipyridinkomplexe als Vernetzer von supramolekularen Hydrogelen



Bemerkung

Die Ergebnisse dieses Projektes wurden unter Beteiligung von Torsten Rossow, Sebastian Bayer (AG Seiffert, Freie Universität Berlin) und Miriam Großkopf (Freie Universität Berlin) erarbeitet. hPG-Bipyridin-Konjugate, Gelatisierungsversuche sowie deren Charakterisierung wurde von Miriam Großkopf im Rahmen einer Bachelorarbeit unter meiner Betreuung bearbeitet. Die PEG-Bipyridin-Konjugate wurden von Torsten Rossow synthetisiert (Kapitel 7.1). Gelatisierungsversuche mit verschiedenen Metallen sowie Stabilitätsuntersuchungen der PEG-basierten Hydrogele wurden von Ralf Albrecht durchgeführt (Kapitel 7.2.1). Die Synthese von Mikrogelpartikeln, die Ermittlung der rheologischen Daten sowie alle Experimente zur Untersuchung der Bioverträglichkeit der PEG-basierten Mikrogele mit lebenden Zellen wurden von Torsten Rossow und Sebastian Bayer durchgeführt (Kapitel 7.2.2).

5 Einleitung

Hydrogele sind aufgrund ihres hohen Wassergehalts ein wichtiger Bestandteil von tierischen und pflanzlichen Geweben und kommen in der Natur meist auf Basis von Polysacchariden, wie zum Beispiel Stärke und Hyaluronsäure, oder Proteinen, wie zum Beispiel Collagen, vor. Die gelartigen Eigenschaften dieser Systeme beruhen wahlweise auf stabilen oder labilen Vernetzungen von Polymerketten. Hydrogele besitzen ein enormes Anwendungs- und Entwicklungspotential und haben bereits eine große Bedeutung in der Bio- und Medizintechnologie gefunden, wie zum Beispiel für Kontaktlinsen, in Wundverbänden oder als Implantate. Folglich besteht auch ein großes wissenschaftliches Interesse an diesen vielversprechenden Materialien, um deren Zusammensetzung und spezifischen Eigenschaften zu verbessern und weitere Einsatzgebiete zu erschließen.

Aufbau und Eigenschaften von Hydrogelen

Hydrogele sind drei-dimensionale Materialien, in denen Moleküle über Knotenpunkte (Vernetzungsstellen) miteinander verknüpft sind. Aufgrund ihres chemischen Aufbaus können Hydrogele eine große Menge an Wasser am Substanzgerüst binden und in den Hohlräumen einschließen, ohne darin aufgelöst zu werden. Für die Darstellung von Hydrogelen werden generell hydrophile Polymere als Gelgerüst verwendet, deren Polymerketten über Vernetzungen in ihrer Löslichkeit begrenzt werden. Dieses stabilisierte Polymergerüst bildet die polymere Matrix des Hydrogels. Entsprechend der hydrophilen Natur der Polymerketten kommt es beim Kontakt mit wässrigen Medien zu deren Quellung und der Bildung von mit Flüssigkeit gefüllten Hohlräumen, deren Größe durch den Vernetzungsgrad bestimmt wird. Diese Hohlräume sind einerseits durch Diffusion für kleinvolumige Moleküle frei zugänglich, können aber auch zum Einschluss großvolumiger Gebilde, wie Zellen, eingesetzt werden. Letztere können zum Beispiel nach Applikation an einen Anwendungsort wieder freigesetzt werden, wenn die Vernetzung labil und daher leicht spaltbar gestaltet wird, da die hydrophilen Polymerketten des Polymergerüsts generell wasserlöslich sind. 1960 berichteten Wichterle und Lim erstmalig über ein hydrophiles Gel für biologische Anwendungen.^[174] Da die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Hydrogelen denen von Zellgewebe ähnlich sind, sind sie gut zur Anwendung in biomedizinischen Bereich, zum Beispiel als Wirkstofftransporter^[175], als Trägermaterial zur Entwicklung von künstlichem Zellgewebe^[176], zur Zellverkapselung^[177] sowie als Biosensoren^[178] geeignet. Heutzutage sind Hydrogele ein wichtiger Gegenstand biomedizinischer Forschungsarbeiten. Innerhalb dieser Entwicklungsarbeiten wird das Design des Hydrogels speziell an die Anforderungen der biologischen Umgebung angepasst.^[179]

Natürliche Hydrogele sind vorwiegend aus Polysacchariden, wie zum Beispiel Hyaluronsäure^[176b], Chitosan^[180], Dextran^[181] oder Alginat^[182] aufgebaut (Abbildung 5.1). Künstliche Hydrogele bestehen vorwiegend aus PEG^[183], Polyvinylalkohol^[184], Copolymer aus PEG und Polypropylenoxid^[185] oder Polymilchsäure^[186] (Abbildung 5.1). Natürliche Hydrogele sind weitgehend bioverträglich und bilden beim Abbau unter physiologischen Bedingungen bei geeigneter Vernetzerauswahl kaum toxische

Abbauprodukte. Wegen der begrenzten Vernetzungsmöglichkeiten weisen sie jedoch oft eine geringe mechanische Stabilität auf und variieren von Charge-zu-Charge in ihren Eigenschaften.

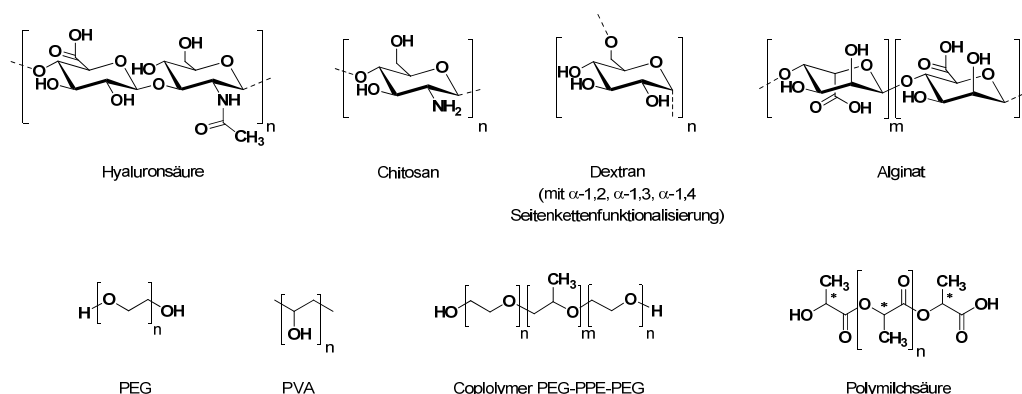


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der chemische Struktur von natürlichen und synthetischen Polymergerüsten zur Hydrogelherstellung. PVA = Polyvinylalkohol, PPE = Polypropylenoxid.

Dagegen sind Hydrogele auf Basis synthetischer Polymere von ihren Eigenschaften her sehr gut zu kontrollieren, chemisch zu funktionalisieren und hinsichtlich Vernetzungsmöglichkeiten variabler zu gestalten, so dass sie optimal an die Anwendung angepasst werden können.^[187] Synthetische Hydrogele sind jedoch oft weniger biokompatibel und können beim Abbau, je nach Vernetzer, toxische Bestandteile freisetzen.

Eine kovalente Vernetzung über chemische Strategien wird meist mit 1,3-dipolarer Cycloaddition^[188], Thiol-en-Reaktion^[189] oder radikalischer Polymerisation^[190] durchgeführt. Physikalische Vernetzung beruhen auf nicht kovalenten Bindungen, wie zum Beispiel Wasserstoffbrückenbindungen^[191], Übergangsmetallkomplexierung^[192], hydrophobe Wechselwirkungen^[193], ionische Wechselwirkungen^[194] oder π - π -Wechselwirkungen^[195]. Der Vernetzungsgrad beeinflusst hierbei die Elastizität^[196], die Quellungseigenschaften, die Diffusion von Gastmolekülen, den Wassergehalt oder die Maschenweite, deren Zusammenhang als generell zu beobachtende Tendenz in Abbildung 5.2 schematisch dargestellt ist.

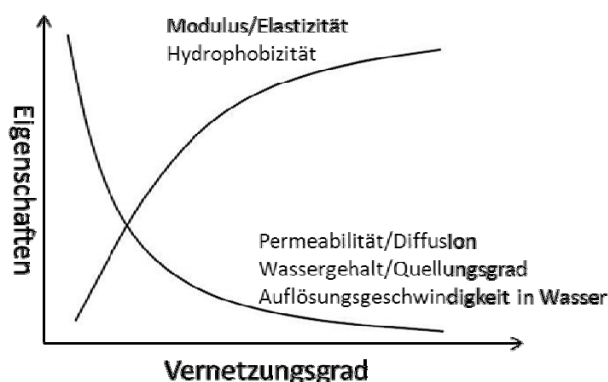


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Eigenschaften von Hydrogelen als Funktion vom Vernetzungsgrad (Abgedruckt mit Genehmigung von Springer Science + Business Media).^[175a]

Die Eigenschaft, große Mengen an Wasser zu absorbieren und wieder freizusetzen, bietet eine breites Anwendungsfeld. Neben einer hohen Bioverträglichkeit als Voraussetzung für optimale Wechselwirkungen mit biologischen Systemen, müssen Eigenschaften, wie Elastizität, Wassergehalt oder mechanische Eigenschaften optimal der Anwendung angepasst werden.^[197] Oft ist es vorteilhaft, die Vernetzung in Gegenwart des sensiblen biologischen Materials durchzuführen. Hydrogele, bei denen der Einsatz von Stimuli, wie pH, Temperatur, Redoxreagenzien, biologische/chemische Substanzen, ionische Wechselwirkungen, Lösungsmittel, Druck oder Licht die physikalischen Eigenschaften verändern, werden häufig zum Transport sowie zur Freisetzung von Gastmolekülen/-systemen, wie zum Beispiel von Wirkstoffen oder Biomakromolekülen, verwendet.^[198] Die Art der Vernetzung kann ebenfalls die Gestalt^[199], Größe^[200] oder Elastizität^[201] des Hydrogels beeinflussen und folglich dessen Eigenschaften verändern. In der Praxis werden die Eigenschaften von Hydrogelen neben der Wahl der Polymergrundstruktur und der Vernetzungsart vorwiegend über die Parameter Vernetzungsgrad und Polymerkonzentration eingestellt.

Je nach Einsatzziel sind spezielle Techniken erforderlich, um dem Hydrogel die für die Anwendung erforderliche Gestalt aufzuprägen. Whitesides und De Simone haben die Darstellung von Hydrogelen über Soft-Lithographie etabliert.^[202] Die Darstellung über Miniemulsionen sind in den Gruppen Antonietti, Landfester und Haag entwickelt und angewendet worden.^[203] Des Weiteren sind Fällungspolymerisation sowie Nanofällung geeignete Methoden, um Hydrogele mit definierte Eigenschaften in partikulärer Form darzustellen.^[204]

Anwendungsbeispiele

Haag und Mitarbeiter beschrieben die Darstellung von Hydrogelen aus hPG-Decaacrylat mittels radikalischer Polymerisation, wobei mit PEG-Diacrylat während der Polymerisation vernetzt wurde.^[205] In einem Miniemulsionsansatz konnten sie Nanogele mit definierten Partikelgrößen von 3 nm bis 32 nm herstellen. Hefezellen konnten durch Anwendung eines Mikrofluidikverfahrens in Mikrogele mit einem Durchmesser von bis zu 220 µm verkapselt werden. Die Überlebensrate der Hefezellen betrug nach dem Verkapselungsprozess allerdings lediglich 30%, was auf zu harte Verkapselungsbedingungen hinweist. In einer Folgearbeit zeigten sie unter Anwendung eines ähnlichen Prinzips die Verkapselung von Fibroblasten in einem pH-spaltbaren Mikrogel, das aus hPG-Azid und PEG-Dicyclooctin bestanden und über kupferfreie 1,3-dipolarer Cycloaddition vernetzt wurde, mit hohen Überlebensraten von bis zu 96%.^[206] Die pH-Labilität beruht auf der im sauren Milieu spaltbaren Benzacetalgruppe, die im Hydrogel integriert ist, womit eine kontrollierte Spaltung des Mikrogeles möglich war. Über kupferkatalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition von azid- und alkin-funktionalisiertem hPG gelang ihnen ebenfalls die Darstellung von spaltbaren Nanogelkapseln, wobei Kapselgrößen von 100 nm bis 1 µm hergestellt werden konnten.^[204b] Damit war es möglich, Asparaginase zu verkapseln, die nach anschließender pH-sensitiver Freisetzung eine vollständige Enzymaktivität aufwies. Dieses Wirkstofftransporterprinzip bietet das Potential, Biomakromoleküle, wie DNS, RNS oder Proteine, zu verkapseln und gezielt in saurem Milieu freizusetzen.

Kurisawa und Mitarbeiter entwickelten ein Proteinreservoir für den *in vivo* Einsatz, bei dem ein Hyaluronsäure-Tyramin-Hydrogel als Polymermatrix mittels peroxidasekatalysierter, oxidativer

Kupplung kovalent vernetzt wurde, und untersuchten die Freisetzung von Proteinen aus diesem Reservoir.^[207] Für die Gelbildung wurden die einzelnen Komponenten *in vivo* injiziert, wobei durch schnelle, enzymatisch katalysierte Gelierung eine effektive *in vivo* Verkapselung der Proteine erreicht werden konnte. Die Gelierungsgeschwindigkeit war abhängig von der Enzymkonzentration; der Vernetzungsgrad konnte über die Wasserstoffperoxidkonzentration gesteuert werden. Die Freisetzung des Proteins erfolgte einerseits durch Diffusion aus dem Hydrogel in das umgebene Milieu, wobei die Geschwindigkeit der Freisetzung wiederum über den Vernetzungsgrad kontrolliert werden konnte. Andererseits erfolgte, unabhängig vom Vernetzungsgrad, eine beschleunigte Freisetzung in Gegenwart von Hyaluronidase. Bei *in vivo* Applikation ist jedoch die Enzymkonzentration schwer zu kontrollieren, wodurch die Freisetzung des Proteins nicht über diese Einflussmöglichkeit gezielt gesteuert werden kann. Außerdem ist die bereits für natürliche Hydrogelmaterialien zu erwartende Charge-zu-Charge-Abhängigkeit zu erwarten.

Anseth und Mitarbeiter beschrieben ein photospaltbares, PEG-basiertes Hydrogel, das durch radikalische Polymerisation dargestellt wurde.^[208] In diesem Hydrogel verkapselten sie Stammzellen und untersuchten deren Differenzierungsfähigkeit in Abhängigkeit von den Eigenschaften des Hydrogels, wie zum Beispiel der Elastizität, die aufgrund der Photolabilität *in situ* verändert wurde. Die Überlebensrate der Zellen im Gel sowie nach Photospaltung mit UV-Licht war größer als 80%, wobei eine Differenzierung der Stammzellen beobachtet wurde, die, je nach Zusammensetzung des Gels, variierte. Photolabile Hydrogele bieten nach diesen Ergebnissen die Möglichkeit, gezielt die Eigenschaften eines Hydrogels durch Bestrahlung zu verändern. Die Realisierung dieses Prozesses zur Freisetzung von Gastmolekülen in Zellgeweben muss jedoch, da das sensible Biosystem geschädigt werden kann bzw. reaktive Spezies, wie Radikale, gebildet werden können, als problematisch angesehen werden.

Fraser und Mitarbeiter berichteten über die spontane Gelbildung eines Tris-bipyridyleisen(II)-PEG-Polymers ohne weitere Zugabe von Vernetzer (Abbildung 5.3).^[209] Hierbei wird das Gel über chemische und physikalische Strategien vernetzt. Die Bipyridinliganden des Eisen(II)-Komplexes sind am PEG-Methacrylat kovalent gebunden. Unter Lichteinfluss und Inertgasatmosphäre kommt es zur Radikalbildung, wodurch eine Vernetzung der Methacrylatgruppen eingeleitet wird. Der im Polymer integrierte Tris-bipyridyleisen(II)-Komplex fungiert hierbei als Initiator der Radikalbildung. Weitere Möglichkeiten zur Gelbildung des Bis-PEG-Bipyridinliganden eröffneten sich in Gegenwart von Tris-bipyridyleisen(II)-sulfat bzw. unter Verwendung eines Photoinitiators anstelle des Eisen(II)-Komplexes. Unter Sauerstoffatmosphäre zersetzt sich das Hydrogel unter Bildung von Peroxidradikalen, die zur irreversiblen Spaltung des Polymerrückgrats führen. Das Hydrogel kann ebenfalls mit Reagenzien, wie Säure, Base oder Hitze destabilisiert werden, wobei es zur Dissoziation der Liganden kommt und als dessen Folge das Hydrogel gespalten wird.

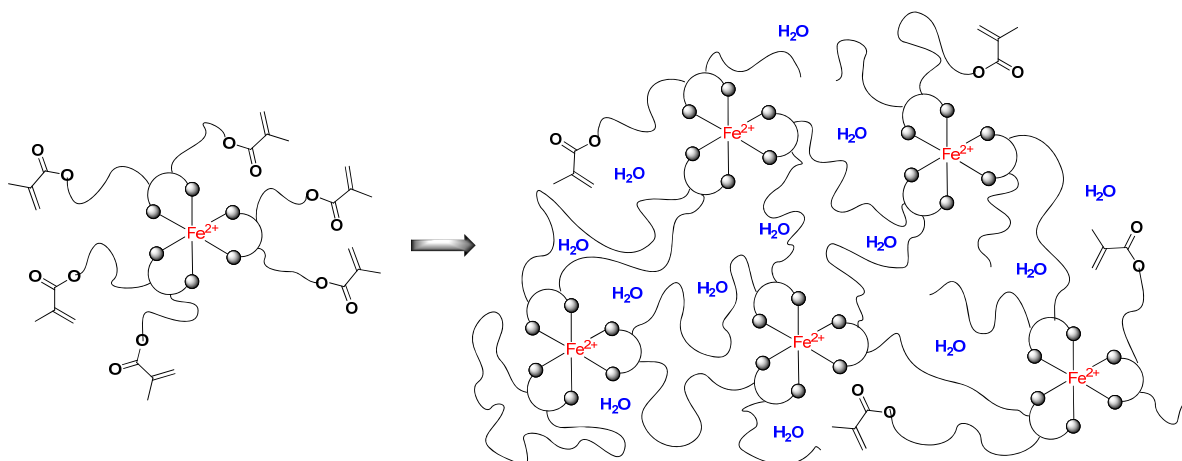


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung eines Eisen(II)-Bipyridin-PEG-Hydrogels nach Fraser und Mitarbeiter.^[209]

Fraser und Mitarbeiter zeigten, dass ein stabiles Hydrogel aus PEG-Methacrylat-funktionalisierten 2,2'-Bipyridin ohne Metallionen dargestellt werden kann, was in Gegenwart von Fe^{2+} , Cu^{2+} oder Co^{2+} farbige Komplexe bildet. Dies zeigt jedoch, dass auch ohne ein Metall die Hydrogelmatrix stabil ist und das Gel nicht vollständig aufgelöst werden kann. Eine vollständige Auflösung des Hydrogels ist jedoch für dessen Anwendung zur Zellverkapselung mit anschließender Freisetzung als grundlegende Voraussetzung anzusehen. Des Weiteren zeigten Fraser und Mitarbeiter, dass die Vernetzung durch eine Radikalbildung eingeleitet wird und somit auch diese Matrix für sensible Biomaterialien, wie beispielsweise lebende Zellen, nur begrenzt geeignet ist.

Diese beispielhafte Auflistung zeigt, dass es weiterhin notwendig ist, Mikrogele zur Zellverkapselung zu entwickeln, die einerseits die Vorteile eines synthetischen Polymerrückgrats, und andererseits eine reversible Vernetzung ermöglichen. Bei der Entwicklung neuer, spaltbarer Hydrogele ist zu beachten, dass Eigenschaften des Hydrogels gezielt den Erfordernissen des Gastsystems anpassbar sein müssen, da jeder Gast eine andere Umgebung benötigt. Dies erfordert, neue Materialien zu entwickeln und diese in biomedizinischen Untersuchungen mit unterschiedlichen Zelltypen zu bewerten.

6 Zielsetzung

In diesem Teil der Arbeit sollten supramolekulare Hydrogele durch Vernetzung mit Metallionen unter milden Bedingungen dargestellt werden (Abbildung 6.1), die durch Zugabe eines Reagenz wieder aufgelöst werden können. Es sollten Reagenzien verwendet werden, die mit biologischen Systemen kompatibel sind, so dass diese in biomedizinischen Bereich Anwendung finden können. Das Polymer-rückgrat sollte mit 2,2'-Bipyridincarbonsäure funktionalisierbar sein, so dass eine Vernetzung der Polymere mit Metallionen durchgeführt werden kann. Als polymeres Rückgrat sollten hPG und lineares PEG verwendet werden. Hierbei sollte untersucht werden, welche Metalle geeignet sind, eine stabile Vernetzung zu ermöglichen, die aber gleichzeitig mit biokompatiblen Reagenzien wieder aufgelöst werden kann. Dazu sollten Stabilitätsuntersuchungen mit und ohne Stimuli durchgeführt werden.

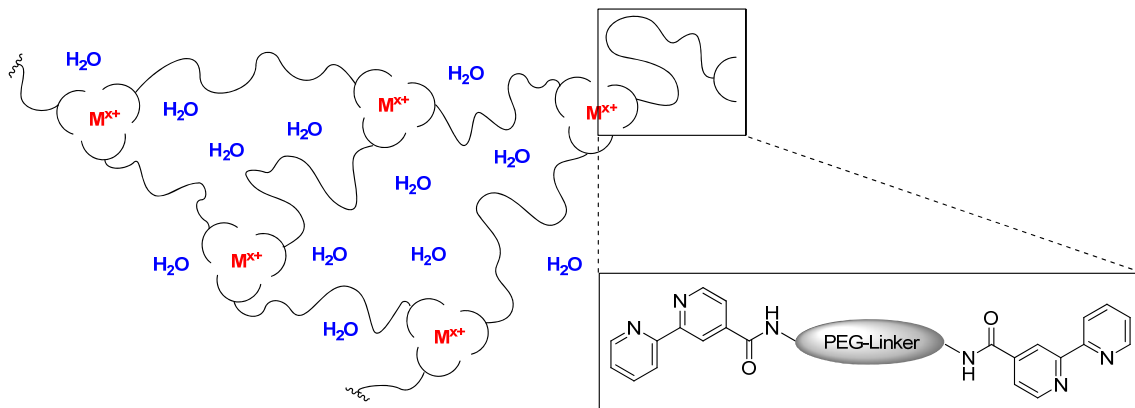


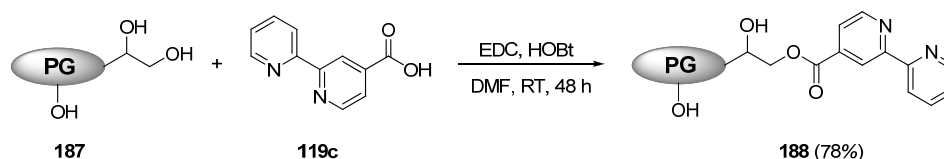
Abbildung 6.1: Schematische Darstellung eines metallvernetzten PEG-Hydrogels.

Als Anwendung sollten mittels tropfenbasierten Mikrofluidikverfahren Mikrogelpartikel dargestellt werden, in die lebende Zellen verkapselt werden können. Untersuchungen zur Überlebensrate im Mikrogel sowie nach dessen Auflösung mit einem geeigneten Reagenz sollten die Vorteile dieses Verkapselungssystems dokumentiert werden. Hierbei sind milde Reaktionsbedingungen eine wesentliche Voraussetzung, da Temperaturänderungen, pH oder freie Radikale während der Gelierung das empfindliche Biomaterial schädigen können.

7 Ergebnisse und Diskussion

7.1 Synthese von Polymer-Bipyridin-Konjugaten

Für die Synthese von Polymer-Bipyridin-Konjugaten wurde hPG **187** ($\text{hPG}_{8.8\text{kDa}}\text{-OH}$)¹ verwendet und mit Bipyridin **119c**² über eine Esterbindung funktionalisiert. Diese Reaktion wurde unter Verwendung von EDC und HOBT durchgeführt, wobei ein Funktionalisierungsgrad von 20% angestrebt wurde (Schema 7.1).



Schema 7.1: Synthese von bipyridinfunktionalisierten hPG **188**.

Das hPG-Bipyridin-Konjugat $\text{hPG}_{8.8\text{kDa}}(\text{bpy})_{0.15}$ **188** wurde mit einer Ausbeute von 78% und einem Funktionalisierungsgrad von 15% erhalten. Der Funktionalisierungsgrad wurde mit ¹H-NMR Spektroskopie ermittelt, indem das Verhältnis der Protonen des Bipyridinliganden und der Protonen des hPG Rückgrats in Abhängigkeit von den monomeren Wiederholungseinheiten bestimmt wurde; die Berechnung des Funktionalisierungsgrades erfolgte nach Gleichung (2),

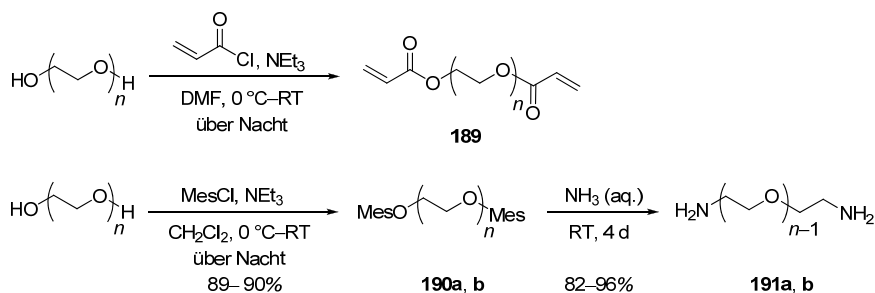
$$\text{Funktionalisierungsgrad (\%)} = \frac{H(\text{Bipyridin}) \cdot 5}{7 \cdot H(\text{hPG Rückgrat})} \cdot 100 \quad (2)$$

wobei H(Bipyridin) der Anzahl an Protonen des Bipyridinliganden, H(hPG Rückgrat) der Anzahl der Protonen des hPG Rückgrats, 5 der Anzahl an Protonen der Wiederholungseinheit des hPG Rückgrats und 7 der Anzahl von Protonen des monomeren Bipyridinliganden entspricht.

Polymer-Bipyridin-Konjugate mit linearer Polymerstruktur wurden in Erweiterung der Materialbasis dargestellt und charakterisiert. Hierzu wurde PEG_{6.0kDa}-Diacrylat **189** sowie PEG_{1.5kDa}-Diamin **191a** bzw. PEG_{6.0kDa}-Diamin **191b** verwendet. PEG_{6.0kDa}-Diacrylat **189** wurde, ausgehend von PEG, mit Acrylsäurechlorid dargestellt (Schema 7.2).^[210] Die Synthese von PEG-Diamin **191a** bzw. **191b** wurde nach einer bekannten Vorschrift von Hubbell und Mitarbeiter durchgeführt (Schema 7.2), wobei zunächst die terminalen Hydroxylfunktionen des PEG's mit Mesylchlorid zu Verbindung **190a** bzw. **190b** umgesetzt wurden, die anschließend in wässriger Ammoniaklösung zu PEG-Diamin **191a** bzw. **191b** reagierten.^[211]

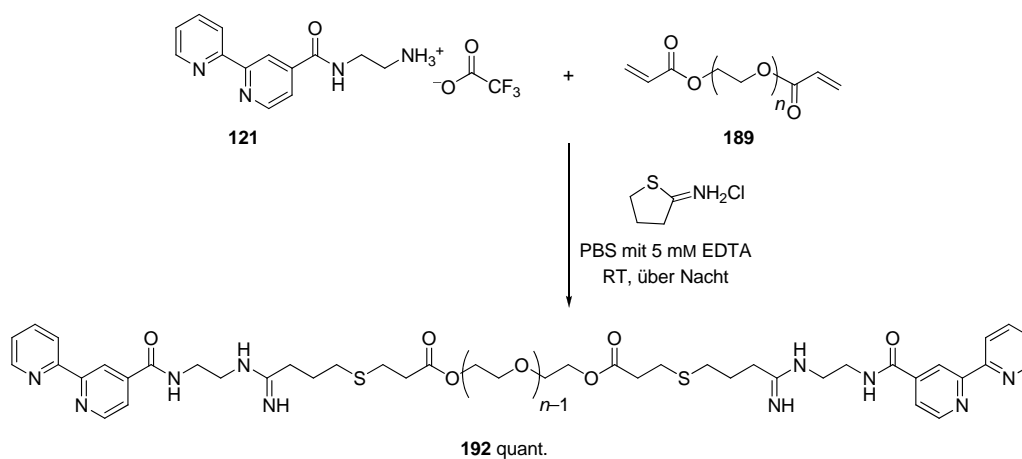
¹ Im Index ist das Zahlenmittel der Molmasse (M_n) angegeben.

² Die Synthese wurde in Kapitel 3.2.1 beschrieben.



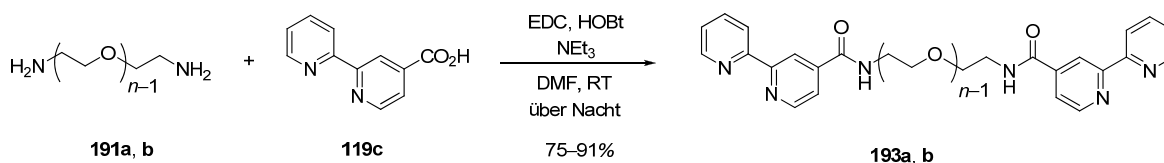
Schema 7.2: Darstellung von PEG_{6,0kDa}-Diacrylat **189** sowie PEG_{1,5kDa}-Diamin **191a** bzw. PEG_{6,0kDa}-Diamin **191b**.

Zur Kupplung des Bipyridin **121** an PEG-Diacrylat **189** wurde Bipyridin **121** mit 2-Iminothiolan Hydrochlorid zum thiolterminierten Bipyridin umgesetzt, das anschließend über eine Thiol-en-Reaktion mit PEG-Diacrylat **189** zu PEG_{6,0kDa}(bpy)₂ **192** reagierte (Schema 7.3).



Schema 7.3: Synthese von PEG_{6,0kDa}(bpy)₂ **192**.

PEG_{1,5kDa}(bpy)₂ **193a** und PEG_{6,0kDa}(bpy)₂ **193b** wurden durch Umsetzung von Bipyridin **119c** mit PEG-Diamin **191a** bzw. **191b** dargestellt (Schema 7.4).



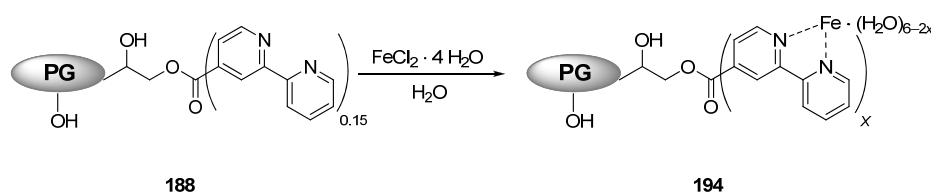
Schema 7.4: Darstellung von PEG_{1,5kDa}(bpy)₂ **193a** und PEG_{6,0kDa}(bpy)₂ **193b**.

Die Reaktionen wurden mit EDC und HOBT durchgef\u00fchrt, wobei PEG_{1,5kDa}(bpy)₂ **193a** und PEG_{6,0kDa}(bpy)₂ **193b** nach Dialyse des Reaktionsgemisches in guten Ausbeuten erhalten wurden.

7.2 Supramolekulare Hydrogele mit verschiedenen Metallionen

7.2.1 Synthese und Untersuchung der Stabilität von supramolekularen Hydrogelen

Die Darstellung eines supramolekularen Hydrogels mit hPG erfolgte unter Verwendung von Eisen(II)-chlorid Tetrahydrat (Schema 7.5). Die Hydrogelbildung wurde optisch bewertet. Hierzu wurde das Polymer in Wasser gelöst und die Eisenlösung zugegeben. Der hPG-Bipyridinester **188** löste sich nur unter Zugabe von Salzsäure in Wasser, weshalb stets ein pH 2.7 der Polymerlösung eingestellt wurde.



Schema 7.5: Gelbildung von hPG_{8,8kDa}(bpy)_{0.15} **188** mit Eisen(II)-chlorid Tetrahydrat.

Zu einer Lösung von hPG_{8,8kDa}(bpy)_{0.15} **188** (80 mg/mL) wurde eine Eisen(II)-chlorid Lösung ($c = 3.3 \text{ M}$) zugegeben. Es kam zur Ausbildung eines festen Hydrogels mit einem geringen Wasseranteil. Bei dieser Gelbildungsreaktion wurde die Eisen(II)-Konzentration stets im großen Überschuss eingesetzt. Es zeigte sich, dass der hohe Verzweigungsgrad nicht optimal für die Bildung eines Gels ist, da die globuläre Struktur von hPG nur wenig Möglichkeit zur Quellung bietet. Aufgrund der flexiblen Struktur des hPGs und der schnellen Komplexierung bilden sich möglicherweise aufgrund von intramolekularer Komplexierung polare und unpolare Domänen aus, die eine weitere Quellung verhindern. Mittels UV/Vis-Spektroskopie wurde die Stöchiometrie des gebildeten Komplexes bewertet. Hierzu wurden eine Polymerstammllösung niedrigerer Konzentration ($c(\text{Ligand}) = 0.01 \text{ M}$) hergestellt und mit unterschiedlichen Verhältnissen an Eisen(II)-Ionen (1:1, 1:2, 1:3; Fe²⁺/Ligand) versetzt (Abbildung 7.1).

Tabelle 7.1: Ergebnisse zur UV/Vis-spektroskopischen Untersuchung der Stöchiometrie von hPG_{8,8kDa}(bpy)_{0.15} **188** mit Eisen(II)-chlorid Lösung sowie Bis-2,2'-bipyridineisen(II)-chlorid und Tris-2,2'-bipyridineisen(II)-chlorid.

Eintrag	Verbindung	Verhältnis (Fe ²⁺ /Ligand)	λ_{max} [nm]	λ_{max} [nm]	λ_{max} [nm]
1	Fe(bpy) ₂ Cl ₂	1:2	291	347	516
2	Fe(bpy) ₃ Cl ₂	1:3	–	347	517
3	hPG _{8,8kDa} (bpy) _{0.15} 188	0:1	306	–	–
4	194	1:3	306	376	544
5	194	1:2	306	369	543
6	194	1:1	263	369	543

Zunächst wurden die UV/Vis-Spektren der monomeren Analoga Bis-2,2'-bipyridineisen(II)-chlorid und Tris-2,2'-bipyridineisen(II)-chlorid aufgenommen (Tabelle 7.1, Eintrag 1 und 2), um diese mit den

polymeren Komplexen vergleichen zu können. Die Absorptionsspektren der beiden Komplexe sind nahezu identisch, da in wässrigen Lösungen Bis-2,2'-bipyridineisen(II)-chlorid als high-spin Komplex nicht stabil ist und zu Tris-2,2'-bipyridineisen(II)-chlorid und Hexaaquaeisen(II)-chlorid disproportioniert.^[212] Zwischen der bisbipyridyl- und der Tris-bipyridyl-Spezies kommt es zum Wechsel von einem high-spin in den low-spin Komplex, wobei die Bildung des stabilen Tris-bipyridylkomplexes bevorzugt ist.^[213] Zudem hat der Tris-2,2'-bipyridineisen(II)-chlorid eine größere Komplexbildungskonstante ($K(2,2'\text{-Bipyridin})_2\text{Fe(II)} = 5 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} < K(2,2'\text{-Bipyridin})_3\text{Fe(II)} = 3.5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}$).^[214] Die Absorptionsbanden bei 347 nm und 516 nm können einem d-d-Übergang und einem MLCT-Übergang zugeordnet werden (Literatur $\lambda(\text{MLCT}) = 523 \text{ nm}$).^[214] Der hPG-Ligand **188** weist ein Absorptionsmaximum bei 306 nm auf, welches dem $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang des 2,2'-Bipyridins zugeordnet werden kann (Tabelle 7.1, Eintrag 3). Dieses Maximum ist dem Absorptionsmaximum des einfach protonierten 2,2'-Bipyridins sehr ähnlich (Literatur $\lambda = 302 \text{ nm}$).^[214] Unter Zugabe von Eisen(II)-chlorid Lösung treten weitere Absorptionsbanden bei ca. 370 nm und 545 nm auf, die ebenfalls einem d-d-Übergang und einen MLCT-Übergang zugeordnet werden können (Tabelle 7.1, Eintrag 4, 5 und 6). Trotz unterschiedlicher Menge an Eisen(II)-Ionen unterscheiden sich die Spektren nur wenig. Dies deutet darauf hin, dass in allen Fällen die gleiche Spezies eines Komplexes (Tris-(hPG-2,2'-bipyridin-4-carbonsäureester)eisen(II)-Komplex **194**) vorliegt. Eintrag 4 und 5 weisen zudem breite Banden im Bereich von 1100–1200 nm mit niedriger Intensität auf. Das Auftreten dieser Banden kann dadurch erklärt werden, dass es sich bei der Bildung des Tris-(hPG-2,2'-bipyridin-4-carbonsäureester)eisen(II)-Komplexes **194** in wässriger Lösung um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, so dass in geringer Konzentration immer auch die Mono- und die Bis-Form des Komplexes vorliegen, bei denen es sich, analog zu den bekannten Bipyridineisen(II)-Komplexen, um high-spin-Komplexe handelt.^[214]

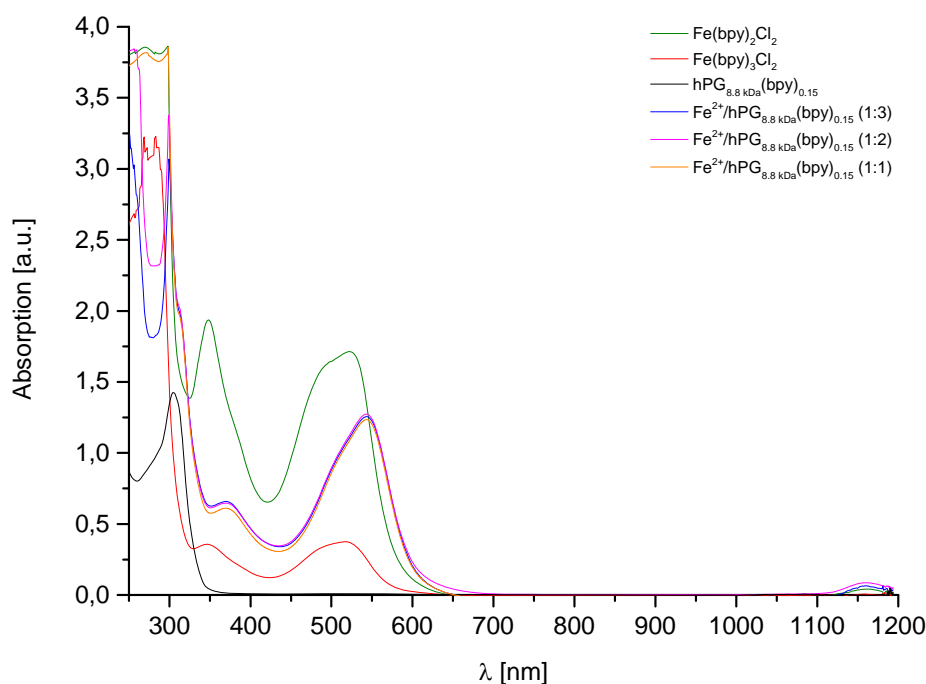


Abbildung 7.1: UV/Vis-Spektren von $\text{Fe}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ M), $\text{Fe}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ ($c = 5 \cdot 10^{-4}$ M), $\text{hPG}_{8.8\text{kDa}}(\text{bpy})_{0.15}$ **188** ($c = 2 \cdot 10^{-4}$ M) sowie des Hydrogels **194** mit verschiedenen Fe^{2+} /Ligand-Verhältnissen ($c(\text{Ligand}) = 5 \cdot 10^{-4}$ M).

Ausgehend von linearem PEG erfolgte ebenfalls unter Verwendung von Eisen(II)-chlorid Tetrahydrat die Darstellung eines supramolekularen Hydrogels (Abbildung 7.2), wobei die Bildung des Hydrogels in gleicher Weise optisch bewertet wurde. Hierbei wurden die supramolekularen Hydrogele mit linearem Polymerrückgrat durch Zugabe einer Eisen(II)-chlorid Lösung zu einer Lösung von PEG-Bipyridin und anschließendem Mischen mit einem Vortexschüttler dargestellt.

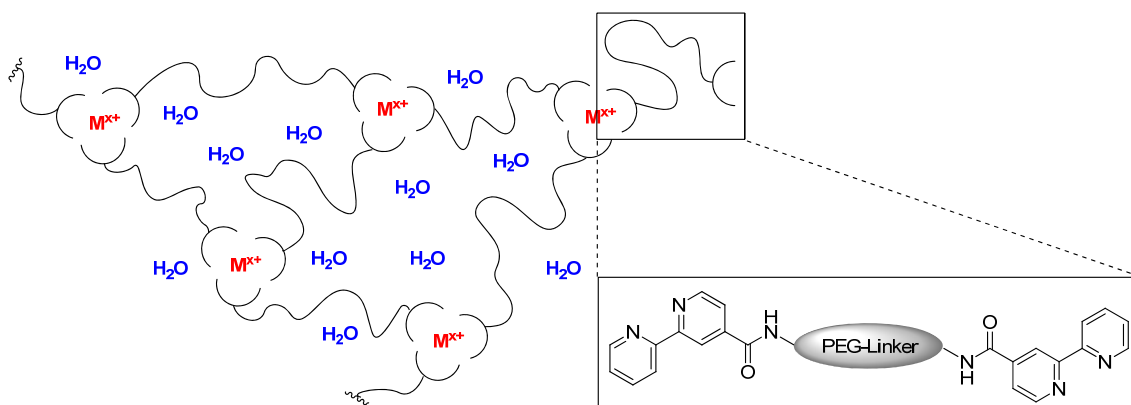


Abbildung 7.2: Schematische Darstellung der PEG-Hydrogele **197a**, **b** mit linearem PEG **193a** (1.5 kDa) und **193b** (6.0 kDa).

Mit $\text{PEG}_{6.0\text{kDa}}(\text{bpy})_2$ **192** bildete sich kein Hydrogel **195**, wenn Eisen(II)-Ionen im Verhältnis 1:3 (Fe^{2+} /Ligand) zugegeben wurden. Ab einem Fe^{2+} /Ligand-Verhältnis von 2:3 wurde eine Gelbildung

beobachtet. Der Überschuss an Eisen(II)-Ionen ist notwendig, da ebenfalls Thiol- sowie Imidamidgruppe mit Eisen(II)-Ionen koordinieren. Bei der Zugabe von Wasser löst sich das Hydrogel unterhalb einer Polymerkonzentration von 50 mg/mL wieder auf. Eine Mischung aus hPG **188** und linearem PEG **192** wurde ebenfalls zur Hydrogelbildung untersucht. Um mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Gelbildung zu gewährleisten, wurde ein Fe^{2+} /Ligand-Verhältnis von 1:1 verwendet. Bei Verwendung von einem Polymerverhältnis von 1:1 sowie 1:2 (verzweigt/linear) war es möglich, ein Hydrogel zu bilden. Das gemischte Hydrogel **196** ist optisch weicher, zeigte jedoch keine signifikanten Unterschiede beim Quellen in Wasser und damit keine verbesserten Eigenschaften, so dass diese Variante nicht weiter untersucht wurde. Um eine Verwendung von Eisen(II)-Ionen im Überschuss zu vermeiden, wurde ein weiteres lineares $\text{PEG}_{6,0\text{kDa}}(\text{bpy})_2$ **193b** dargestellt, mit dem sich bereits bei einer Polymerkonzentration von 50 mg/mL und mit einem Fe^{2+} /Ligand-Verhältnis von 1:3 das Hydrogel **197b** bildete. Die Verwendung eines Überschusses an Eisen(II)-Ionen (1:1; Fe^{2+} /Ligand) führte zu einem optisch festeren Hydrogel. Beim Quellen in Wasser löste sich das Hydrogel unterhalb einer Polymerkonzentration von 40 mg/mL langsam auf. Die Gelbildung mit $\text{PEG}_{1,5\text{kDa}}(\text{bpy})_2$ **193a** wurde nicht im makroskopischen Maßstab untersucht. Dieses Hydrogel **197a** wurde ausschließlich für Verkapselungsversuche (Kapitel 7.2.2) verwendet.

Mit Eisen(II)-sulfat als Vernetzer wurde ebenfalls erfolgreich ein Hydrogel gebildet. Eine Variation des Gegenions (Chlorid, Sulfat) hat folglich keinen Einfluss auf die Gelbildung mit Eisen(II)-Ionen. Andere Metallsalze wurden ebenfalls als mögliche Vernetzer eingesetzt, wobei Metall/Ligand-Verhältnisse von 1:3 sowie 1:1 zur Bewertung herangezogen wurden. Mit Nickel(II)-perchlorat bildet sich ein stabiles, farbloses Hydrogel. Mit Chrom(II)-chlorid, Cobalt(II)-chlorid, Aluminium(III)-sulfat und Zink(II)-sulfat wurde keine Gelbildung beobachtet; jedoch ist eine Farbänderung zu beobachten, die auf eine Bildung von Komplexen hinweist.

Zur Untersuchung der Stabilität der supramolekularen Hydrogele wurden verschiedene Reagenzien verwendet und die Stabilität der Hydrogele in deren Gegenwart in Abhängigkeit von der Zeit untersucht, indem durch Umdrehen der Probengläser die Konsistenz der Hydrogele optisch ermittelt wurde. Die Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchungen des unter Verwendung von Polymer **188** erhaltenen Hydrogels **194** sind in Tabelle 7.2 dargestellt. Als Reagenz wurden Eisen(II)-Ionen, Konkurrenzliganden zur Komplexbildung der Eisen(II)-Ionen sowie das Quellen in Wasser angewendet.

Tabelle 7.2: Ergebnisse zur Stabilitätsuntersuchung des Hydrogels **194** bei Gelbildung mit Polymerrückgrat **188**; 80 mg/mL Polymer, (Na)₄EDTA = Tetranatriummethylenediamintetraacetat.

Eintrag	Reagenz	Stabilität
1	Eisen(II)-chlorid Lösung ^a	Ja
2	Wasser ^b	Nein
3	(Na) ₄ EDTA _{aq.} ^b	Nein
4	2,2'-Bipyridin _{aq.} ^b	Nein

hPG_{8,8kDa}(bpy)_{0,15} **188** (80 mg/mL) wurde mit einer Eisen(II)-chlorid Lösung ($c = 3.3 \text{ M}$) versetzt und gewaschen, bis der Überstand klar war. Anschließend wurde mit 1.5 mL Wasser aufgefüllt und das jeweilige Reagenz zugegeben. [a] 1 Äq. bzgl. Fe²⁺, [b] Zugabe im Überschuss.

Während sich das Hydrogel in Wasser (Tabelle 7.2, Eintrag 2) innerhalb eines Tages auflöste, blieb dieses im wässrigen Medium unter Eisen(II)-chlorid Überschuss (Tabelle 7.2, Eintrag 1) weitgehend stabil, was aus der Intensität von Absorptionsbanden im UV-Spektrum abgeleitet wurde. Die Absorption von Eintrag 2 ist nach 24 h etwa fünf Mal höher als die von Eintrag 1 (Abbildung 7.3). In Gegenwart von (Na)₄EDTA- sowie 2,2'-Bipyridin-Lösung (Tabelle 7.2, Eintrag 3 und 4) löste sich das Hydrogel vollständig auf. Die Substitution des Liganden durch (Na)₄EDTA verlief jedoch deutlich langsamer als durch das Bipyridin.

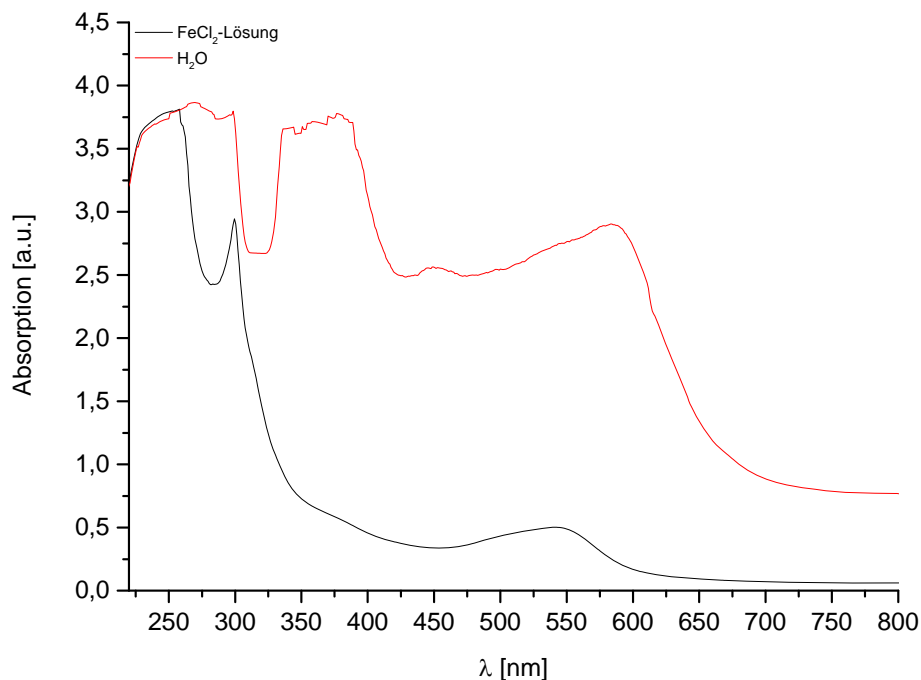


Abbildung 7.3: UV/Vis-Spektren des Überstands von Polymergel **194** in Wasser bzw. Eisen(II)-chlorid Lösung nach 24 h.

Zur Bewertung der Stabilität des Hydrogels mit PEG_{6,0kDa}(bpy)₂ **192** wurden Hydrogele mit einer Polymerkonzentration von 100 mg/mL hergestellt und das entsprechende Reagenz zugegeben

(Tabelle 7.3). Als Reagenzien wurden pH, Oxidationsmittel, Konkurrenzliganden sowie eine Nährlösung verwendet.

Tabelle 7.3: Ergebnisse zur Stabilitätsuntersuchung des Hydrogels **195** mit Polymerrückgrat **192**; 100 mg/mL Polymer.

Eintrag	Reagenz ^a	Stabilität ^b
1	H ₂ O, pH 3.1 (mit 1 M HCl)	Ja
2	H ₂ O, pH 11.1 (mit 2 M NaOH)	Ja
3	H ₂ O ₂ 5% (v/v)	Nein
4	Ce(SO ₄) ₂ · 4 H ₂ O Lösung ^c	Nein
5	(Na) ₄ EDTA _{aq.} ^c	Nein
6	2,2'-Bipyridin _{aq.} ^c	Nein
7	Gepufferte NaH ₂ PO ₄ -Lösung 10 mM, pH 7.4	Ja
8	FeCl ₂ · 4 H ₂ O Lösung ^c	Ja
9	Fe(bpy) ₃ Cl ₂ · x H ₂ O Lösung ^c	Nein
10	H ₂ O	Ja
11	Nährlösung zur Zellkultivierung	Ja
12 ^d	–	Ja

[a] Zugabe von 50 µL, [b] Stabilität nach 24 h, [c] 1 Äq. bzgl. Fe²⁺, [d] Vergleichsprobe ohne Zusatz von Reagenz.

Es zeigte sich, dass die Hydrogele in saurem sowie basischem Umfeld stabil bleiben. In gepufferter NaH₂PO₄-Lösung, in Nährlösung sowie in wässrigem Medium mit einem Überschuss an Eisen(II)-Ionen sind sie ebenfalls stabil. Dies lässt erwarten, dass eine Anwendung zur Zellverkapselung möglich ist. Unter Verwendung von Oxidationsmitteln und Konkurrenzliganden wurde eine Auflösung des Hydrogels nach weniger als zwei Stunden beobachtet. Folglich sollte es möglich sein, verkapselte Zellen aus dem Hydrogel unter der Voraussetzung freizusetzen, dass diese nicht durch das Reagenz geschädigt werden. Mit den Kenntnissen der Stabilitätsexperimente für Hydrogel **195** wurden Stabilitätsuntersuchungen mit Hydrogel **197b** unter Verwendung von Konkurrenzliganden durchgeführt. Die Zugabe einer 2,2'-Bipyridinlösung sowie (Na)₄EDTA-Lösung führte zur Auflösung des Hydrogels nach etwa zwei Stunden. Insgesamt lassen diese Versuche den Schluss zu, dass es möglich ist, die Hydrogele gezielt zu destabilisieren und folglich eingeschlossene Zellen freizusetzen.

7.2.2 Zellverkapselung mit vernetzenden Mikrogelpartikeln und deren Kapsel-eigenschaften

Mikrogele mit Größen bis zu einigen 10 μm sind aufgrund ihrer Größe sehr gut geeignet, um mit Zellen in Wechselwirkung zu treten.^[183, 206] Die Herausforderungen dieser Anwendung bestehen darin, monodisperse Mikrogel mit einem Spektrum an definierten Eigenschaften, wie beispielsweise Quellverhalten, Festigkeit und Stabilität/Labilität der Vernetzung bei hoher Zellverträglichkeit, bereitzustellen.

Mit tropfenbasierten Mikrofluidikverfahren wurden Lymphoblastzellen K-562 und Brustkrebszellen M6C in den synthetisierten Hydrogelen **197a** und **197b** verkapselt und die Viabilität der Zellen mittels einer fluoreszenzbasierten Methode ermittelt.^[183] Das tropfenbasierte Mikrofluidikverfahren findet im biomedizinischen Bereich bereits vielseitig Anwendung und dient unter anderem zur Darstellung von monodispersen Emulsionen als Vorstufe der Darstellung von Mikrogelen.^[177c, 205, 215] Hierbei wird in einem Mikrokanal ein Strom einer wässrigen Polymerlösung (disperse Phase) periodisch von einem Strom nicht mischbaren Öls (kontinuierliche Phase) unterbrochen, wobei sich eine Phasengrenze ausbildet und Tropfen der dispersen Phase entstehen. Die Größe der Tropfen kann gezielt durch die Flussgeschwindigkeit der Phasen und den Durchmesser des Kanals eingestellt werden. Das Mikrokanalsystem wurden über Softlithographie aus Polydimethylsiloxan (PMDS) hergestellt und besteht aus einem Mikrokanal mit zwei Kreuzungen und einer Pikoinjektionseinheit (Abbildung 7.4).^[216] Eine Lösung aus PEG(bpy)₂ in gepufferter NaH₂PO₄-Lösung sowie eine Zellsuspension in Nährlösung wurden separat in den Mikrokanalaufbau injiziert, wobei diese an einer ersten Verzweigung eine Laminarströmung bilden (Abbildung 7.4, A). An einer zweiten Verzweigung wird diese durch Zugabe eines nicht mischbaren Paraffinöls in gleichmäßigen Abständen unterbrochen, so dass monodisperse Tropfen entstehen (Abbildung 7.4, B). Anschließend wird unter Verwendung einer Pikoinjektionseinheit eine wässrige Eisen(II)-sulfat Lösung (etwa 400 pL) injiziert und durch Anlegen eines elektrischen Feldes (etwa 8 MV m⁻¹) wird die Oberfläche des Tropfens destabilisiert, wodurch die Eisenlösung in den Polymerlösungstropfen besser eindringen kann (Abbildung 7.4, C).^[217] Das Hydrogel bildet sich hierbei spontan durch Komplexierung der Eisen(II)-Ionen mit den 2,2'-Bipyridinliganden des Polymers (Abbildung 7.4, D).

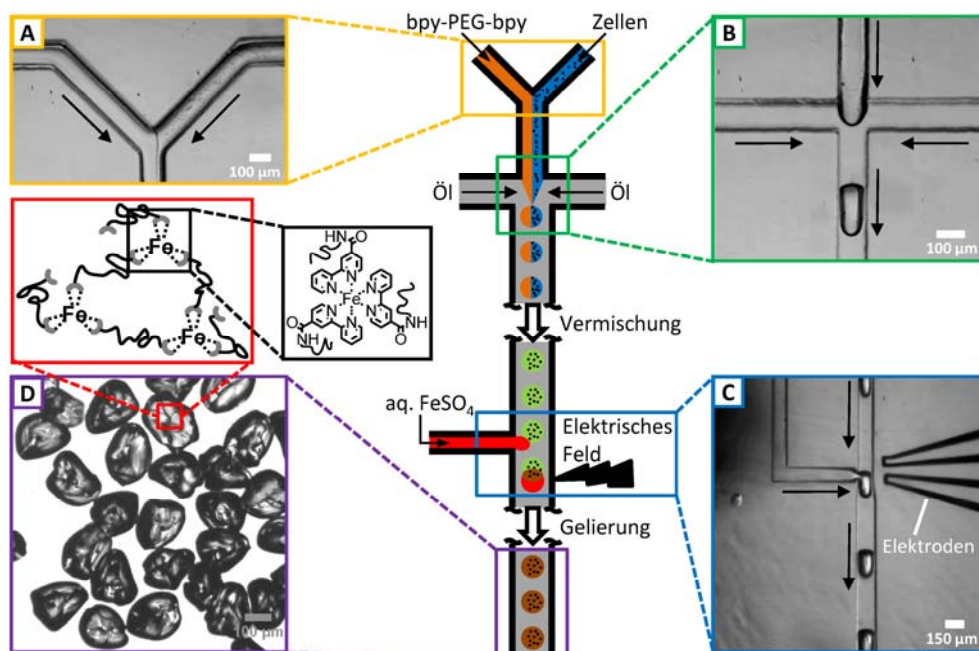


Abbildung 7.4: Tropfenbasiertes Mikrofluidikverfahren zur Darstellung von Mikrogelepartikeln, in die lebende Zellen verkapselt werden können. Die Mikrogelepartikel bestehen aus Polymer **193**, das über Eisen(II)-Ionen vernetzt ist. A) Die erste Verzweigung des Kanals dient zur Bildung einer Laminarströmung der PEG(bpy)₂-Lösung mit einer Zellsuspension. B) In einer zweiten Verzweigung wird durch die Zugabe eines nicht mischbaren Paraffinöls ein periodischer Abbruch des Flüssigkeitsstroms initiiert, wobei monodisperse Tropfen entstehen. C) Unter Verwendung einer Pikoinjektionseinheit werden etwa 400 pL einer wässrigen Eisen(II)-sulfat Lösung in jeden Tropfen injiziert. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes (etwa 8 MV m⁻¹) wird die Oberfläche der Tropfen destabilisiert, wobei die Eisenlösung eindringen kann. D) Dies führt zu einer sofortigen Gelbildung im Tropfen unter Bildung kaffeebohnenförmiger Mikrogelepartikel (Abgedruckt mit Genehmigung von WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA).^[183]

Aufgrund der hohen Viskosität der Polymerlösung (Tabelle 7.4) sowie der sehr schnellen Gelierung wurden jedoch keine sphärischen Partikel, sondern kaffeebohnenförmige Mikrogelepartikel mit geringer Volumenabweichung erhalten. Die Volumenabweichung wurde über die Fläche der Mikrogelepartikel (27500 ± 2300) µm² anhand der Abbildung 7.4-D abgeschätzt. Anschließend wurden die Mikrogelepartikel aus der Ölphase in ein Zellmedium überführt, wobei es zur Quellung der Partikel auf eine Größe von 190–280 µm kam. Um eine Stöchiometrie von 1:3 (Fe²⁺/Ligand) zu erhalten, wurden die Flussraten von PEG-Phase, Zellphase, Eisen(II)-sulfat-Phase und der kontinuierlichen Phase von 10:10:10:200 µL h⁻¹ eingestellt.

Die physikalischen Eigenschaften der Mikrogele konnten durch Variation der molaren Masse ($M_n = 1.5$ kDa, 6.0 kDa) des PEG-Vorläufers sowie der Konzentration des PEG(bpy)₂-Polymers verändert werden (Tabelle 7.4). Hierbei kann die Elastizität der Kapsel in Gegenwart von K-562- bzw. M6C-Zellen optimiert werden.

Tabelle 7.4: Zusammensetzung und Eigenschaften der PEG(bpy)₂-Hydrogele sowie Zellüberlebensraten in unterschiedlichen Verkapselungssystemen (mehrfache Wiederholungen der Experimente ergaben eine maximale Abweichung der Zellüberlebensrate von ± 5%).

Eintrag	Verbindung	Molare Masse PEG [kDa]	c(PEG(bpy) ₂) in Stammlösung [g L ⁻¹]	Dynamische Viskosität PEG(bpy) ₂ in Stammlösung [mPa s]	c(PEG(bpy) ₂) im Mikrogel [g L ⁻¹]	Elastischer Schubmodul von PEG(bpy) ₂ -Gel [kPa]	Überlebensrate (verkapselte K-562-Zellen) [%]	Überlebensrate (verkapselte M6C-Zellen) [%]
1	197a	1.5	400	20	133	0.73	57	81
2	197b	6.0	400	42	133	4.76	93	93
3	197b	6.0	800	182	267	15.5	61	96

Die Bioverträglichkeit der Mikrogele wurde anhand der Zellviabilität mit einer fluoreszenzbasierten Methode ermittelt. Die Überlebensrate der Zellen wurde nach einstündiger Inkubation der beladenen Mikrogelpartikel in den Assay-Testlösungen (Kapitel 9.1) bei 22 °C bestimmt (Abbildung 7.5). Es wurden mindestens 30 mit mindestens 150 Zellen beladene Mikrogelpartikel pro Versuch untersucht. Die Überlebensrate der Zellen variierte mit der Zusammensetzung der Mikrogelpartikel, wobei eine maximale Überlebensrate von mehr als 90% mit PEG_{6,0kDa}(bpy)₂ **197b** erhalten wurde (Tabelle 7.4). Im Vergleich wurde eine Überlebensrate von (85 ± 9)% ermittelt, wenn die Zellen mit nicht-geliertem PEG(bpy)₂ inkubiert wurden.

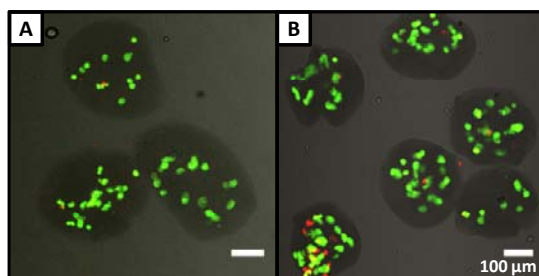


Abbildung 7.5: Optische Darstellung zur Bewertung der Überlebensrate von verkapselten Krebszellen in PEG_{6,0kDa}(bpy)₂-Mikrogelen. Grün erscheinen lebende Zellen und Rot repräsentiert tote Zellen. A) M6C-Zellen, B) K-562-Zellen. Die Skalierung der Abbildungen entspricht dem Maßstab von 100 µm (Abgedruckt mit Genehmigung von WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA).^[183]

Die unterschiedlichen Überlebensraten können aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften der Mikrogele erklärt werden. Hierzu wurden mittels oszillierender Scherrheologie die Elastizitäten der Mikrogele, hergestellt aus Polymerlösungen unterschiedlicher Konzentrationen, ermittelt. Es wurden frequenzunabhängige Elastizitätsmoduli von G_0' (PEG_{6,0-kDa} **197b**, 133 g L⁻¹) = 4.76 kPa bzw. G_0' (PEG_{6,0-kDa} **197b**, 267 g L⁻¹) = 15.5 kPa erhalten, was zeigt, dass Mikrogele mit geringerer Polymerkonzentration weicher sind.^[218] Mit der kürzeren PEG-Kette wurde ein noch weiches Gel erhalten; G_0' (PEG_{1,5-kDa} **197a**, 133 g L⁻¹) = 0.73 kPa. Aufgrund der geringeren Kettenlänge ist die Vernetzung weniger effektiv, da die Möglichkeit besteht, dass beide Enden am gleichen Eisen(II)-Ion

koordinieren. Die M6C-Zelllinie zeigte hierbei eine höhere Toleranz gegenüber der Elastizität als die K-562-Zelllinie (Tabelle 7.4), was sich in deutlich höheren Überlebensraten äußert. Wie in Kapitel 7.2.1 in makroskopischen Experimenten gezeigt wurde, konnten die Mikrogelpartikel durch externe Reagenzien aufgelöst werden. Damit die Zellviabilität nicht durch die Bedingungen während der Spaltung des Mikrogelpartikels beeinflusst wird, wurde $(\text{Na})_2\text{EDTA}$ als Konkurrenzligand für Eisen(II)-Ionen verwendet. Es ist bekannt, dass Dinatrium-ethylendiamintetraacetat Dihydrat die Zellviabilität in kurzem Zeitfenster nur geringfügig beeinflusst.^[219] Hierzu wurden die Mikrogele in einem Mikrofluidikaufbau (Kapitel 9.3.4) gegeben und mit einer Lösung von $(\text{Na})_2\text{EDTA}$ in gepufferter NaH_2PO_4 -Lösung gespült. Zum Vergleich wurde in einem weiteren Versuch das Mikrogel nur mit gepufferter NaH_2PO_4 -Lösung gespült. Mit der $(\text{Na})_2\text{EDTA}_{\text{aq}}$ -Lösung löste sich das Mikrogel nach weniger als einer Stunde auf; ohne $(\text{Na})_2\text{EDTA}$ -Lösung waren die Kapseln mehr als drei Stunden stabil, lösten sich jedoch bei längerer Verweilzeit auch auf. Letzteres ist mit der Instabilität dieser Hydrogele unterhalb einer Polymerkonzentrationen $\leq 40 \text{ mg/mL}$ Polymer zu erklären. Für die M6C-Zellen im $\text{PEG}_{1,5\text{kDa}}$ -Mikrogel betrug die Überlebensrate 81%, was bestätigt, dass der Dinatrium-ethylendiamintetraacetat Dihydrat entsprechend Kim und Mitarbeiter nur minimalen Einfluss auf die Überlebensrate der Zellen hat.^[219b]

8 Schlussfolgerung und Ausblick

Supramolekulare Hydrogele aus linearem PEG (PEG(bpy)₂) und Eisen(II)-Ionen als Vernetzer wurden dargestellt, in denen bis zu 96 Gew.-% Wasser eingeschlossen werden konnte. Die Hydrogele waren oberhalb einer Konzentration von 40 mg/mL Polymer im sauren sowie basischen Milieu, in gepufferter NaH₂PO₄-Lösung, in Nährlösung sowie in wässrigem Medium mit einem Überschuss an Eisen(II)-Ionen stabil. In Gegenwart von Konkurrenzliganden sowie Oxidationsmitteln verloren die Hydrogele ihre Stabilität und konnten vollständig aufgelöst werden. Diese Eigenschaften sind Voraussetzungen, um lebende Zellen in den Hydrogelen reversibel verkapseln zu können. Mit einem tropfenbasierten Mikrofluidikverfahren wurden Mikrogelpartikel dargestellt und dieses Verfahren zur Verkapselung lebender Zellen in eine Gelmatrix angewandt, wobei Zellüberlebensraten von über 90% erreicht wurden. Jedoch sind die Gele bisher für Anwendungen zur Zellverkapselung noch nicht ausreichend langzeitstabil. Biologische Anwendungen sind daher derzeit noch nicht möglich. Hydrogele mit hPG bildeten feste Hydrogele mit einem geringen Wasseranteil, wodurch diese für eine Anwendung zur Zellverkapselung nicht geeignet sind. Es zeigte sich, dass der hohe Verzweigungsgrad des eingesetzten hPGs nicht optimal für die Bildung eines Gels ist, da die globuläre Struktur von hPG nur wenig Möglichkeit zur Quellung bietet. Aufgrund der flexiblen Struktur des hPGs und der schnellen Komplexierung bilden sich möglicherweise aufgrund von intramolekularer Komplexierung polare und unpolare Domänen aus, die eine weitere Quellung verhindern.

Um die Langzeitstabilität der Gelmatrix zu erhöhen, sind offensichtlich mehr Vernetzungspunkte notwendig, als diese bei den erfolgreich eingesetzten PEGs der Fall ist, jedoch weniger, als dies bei Einsatz von hPG der Fall ist. Höher funktionalisierbare Polymere, wie zum Beispiel das Tetraarm-PEG wurden bereits zur Darstellung von Hydrogelen, die über physikalische Wechselwirkungen vernetzt wurden, verwendet und stellen offensichtlich ein geeigneteres Polymerrückgrat dar.^[220] Diese sind in der Herstellung zwar aufwendiger, bieten jedoch die Möglichkeit für einen höheren Funktionalisierungsgrad pro Polymereinheit, was eine höhere Vernetzungsdichte und damit auch Langzeitstabilität garantieren sollte.

Die Verwendung anderer Metalle bietet ebenfalls die Möglichkeit, andere physikalische Eigenschaften zu erhalten. Beispielsweise bilden Metalle, wie Ruthenium oder Iridium, inerte Komplexe mit 2,2'-Bipyridin, da der Ligandenaustausch hier langsamer verläuft. Allerdings erfordert deren Herstellung und damit auch deren Spaltung harschere Reaktionsbedingungen, so dass daraus hergestellte, potentielle Gelmatrices wahrscheinlich nicht für biologische Systeme geeignet sind. Folglich sind zukünftige Arbeiten bevorzugt auf die Optimierung des Polymerrückgrats zu fokussieren, um die Langzeitstabilität der Matrix zu verbessern.

9 Experimenteller Teil

9.1 General Aspects

All reactions carried out under anhydrous conditions were performed in dried glassware and under argon atmosphere. Chemicals and solvents were commercially available. 4-Amino-2,2'-bipyridine **122** was prepared by Dr. Sasa Duric according to the literature^[221], copper catalyst **Cu-S** was prepared by Stephan Hohloch (Sarkar research group, Freie Universität Berlin) according to the literature^[153], cis-[ruthenium(2,2'-bipyridine)₂Cl₂] **154** was prepared by Dr. Sasa Duric according to the literature^[156], [ruthenium(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine)₃]Cl₂ was prepared according to the literature^[14], hPG_{8.8kDa}(OH) **187** was prepared by Florian Paulus (Haag research group, Freie Universität Berlin) according to the literature^[222] ($M_n = 8.8$ kDa, $M_w = 12.8$ kDa), PEG-diacrylate **192** was prepared by Torsten Rossow (Seiffert research group, Freie Universität Berlin) according to the literature^[210], cis-[iron(2,2'-bipyridine)₂Cl₂]^[223] and [iron(2,2'-bipyridine)₃]Cl₂^[224] were prepared according to the literature. The block-copolymer surfactant ABIL EM 90 was kindly provided by *Evonik Industries* (Germany). Dry solvents were purchased from Sigma-Aldrich and dried via Solvent Purification System MB-SPS 800 from *MS-Braun*.

Column chromatography was performed on *Merck* Silica Gel 60 (230–400 mesh), *Acros* Aluminium Oxide, basic or *Brockmann I* Aluminium Oxide, neutral (50–200 µm). If deactivated silica gel was used the column was first flushed with hexane/NEt₃ (15 vol%) and hexane prior use. The solvent was mixed with 0.1 vol% NEt₃ during the purification if not other specified. Thin-layer chromatography was performed on *Merck* aluminium sheets with Silica Gel 60 and fluorescence marker (F₂₅₄), on *Macherey-Nagel* aluminium sheets with Aluminium Oxide and fluorescence marker (F₂₅₄) or on *Merck* aluminium sheets with Silica Reversed Phase C-18 and fluorescence maker (F₂₅₄).

Size exclusion chromatography was performed on *GE Healthcare* Sephadex LH-20. Thin-layer chromatography was performed as with column chromatography.

Analytical and preparative HPLC were performed with a modular system from *Knauer* (pump 64 or 1800, UV-detector, RI-detector 2400 Smartline, column and printer). For analytical HPLC a column with 5 µm Nucleosil pore 50 Å material (4x250 mm, 2mL/min, *Macherey-Nagel*), for analytical reversed phase 5 µm Gemini C18 pore 110 Å material (4.6x250 mm, 2mL/min, *Phenomenex*) and for preparative HPLC a column with 5 µm Nucleosil pore 50 material (32x240 mm, 2mL/min, *Macherey-Nagel*), for preparative reversed phase 5 µm Gemini C18 pore 110 Å material (21.2x250 mm, 2mL/min, *Phenomenex*) was used.

Nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H-NMR, ¹³C-NMR, ¹⁹F-NMR) spectra were recorded at r.t. using a *Jeol* ECX 400 (¹H-NMR: 400 MHz, ¹³C-NMR: 101 MHz, ¹⁹F-NMR: 376 MHz), *Joel* Eclipse 500 (¹H-NMR: 500 MHz, ¹³C-NMR: 126 MHz) or *Bruker* AV 700 (¹H-NMR: 700 MHz, ¹³C-NMR: 176 MHz, ¹⁹F-NMR: 470 MHz). Two dimensional spectra (COSY, HMQC, HMBC) were recorded on a *Joel* Eclipse 500 or *Bruker* AV 700. Data were processed with *Delta* NMR Processing

and Control Software (Version: 4.3.6 [Windows_NT]), MestreC or MestreNova from *MESTRELAB*. The chemical shifts (δ) are reported in parts per million (ppm), relative to tetramethylsilane, and the coupling constants (J) were presented in Hertz (Hz). The spectra are referenced against an internal solvent according to the literature.^[225] Data are reported as follows: s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet and m = multiplet. ¹³C-NMR spectra are completely ¹H decoupled.

High resolution ESI-MS were recorded on an Agilent 6210 ESI-TOF from *Agilent Technologies*. The applied charge is reported as positive (+) or negative (-). The spray charge was set to 4 kV. Data were reported in mass to charge (m/z).

Electron impact ionization (EI) was recorded on a modified model MAT 711 from *Varian MAT* with a range of m/z 20 to 650.

GC-MS was recorded on a Saturn 2100 from *Varian Inc.* with a range of m/z 20 to 650.

Elemental analysis (C, H, N) were obtained on a *Vario EL III* elemental analyzer from *Varian Inc.*

IR spectra were recorded on a *Nicolet Avatar 320 FT-IR* in the range 4000–500 cm^{-1} with attenuated total reflectance (ATR) on a diamant optical window. The absorption bands are given in wave numbers (cm^{-1}).

Melting points were measured on a *BÜCHI 510 melting point* apparatus and are uncorrected.

UV/Vis spectra were recorded on Scinco S-3150 (range: 187–1193 nm; resolution: 1024 points) from *Jasco*. Cuvettes with a thickness of 1.0 cm were applied. All spectra were recorded at r.t. and evaluated with the programs LabPro Plus from *Scinco Co. LTD.*, Microsoft Excel 2010 from *Microsoft Corporation* or Origin 9.0 from *OriginLab Corporation*. Absorption spectra for determining quantum yields were recorded on Perkin Elmer Lambda 950 UV/Vis Spectrometer (range: 200–800 nm) with thermostat Fischer Brand FBC 635 and thermostat Perkin Elmer PTP 6 Peltier System from *Perkin Elmer*. All spectra were recorded at r.t. and evaluated with the programs Perkin Elmer UV WinLab from *Perkin Elmer* and Origin 9.0 from *OriginLab Corporation*.

Luminescence spectra were recorded on FP 6500 Spectrofluorometer from *Jasco* with temperature controller Haake S from *Fisons*. Cuvettes with a thickness of 1.0 cm were applied. All spectra were recorded at r.t. and evaluated with the programs Spectra Manager Version 2.0 or Origin 9.0 from *OriginLab Corporation*.

Cyclic voltammetry was performed with a three-electrode set-up (working electrode: platinum tip ($d = 3$ mm), counter electrode: platinum wire, reference electrode: Ag/AgNO₃-elektrode (inner electrolyte: 0.01 M AgNO₃, 0.1 M TBAP in MeCN) from *C3-Analysetechnik*), a potentiometer PhSTAT302N from *Metrohm* and a Faraday cage. TBAPF₆ with a concentration of 0.1 M was used as conducting salt. Potentials were measured with substrate concentration of 1 mM and a scan rate of $v = 100$ mV/s versus the ferrocenium/ferrocene couple in MeCN (< 20 ppm H₂O). Analyses were done with *Nova 1.5* from *Metrohm*. All potentials are given versus normal hydrogen electrode (NHE).

Time-resolved UV/Vis and luminescence spectroscopy in the nanosecond time domain were measured using a commercial flash photolysis spectrometer (LKS80; Applied Photophysics) from 320 nm to 800 nm in 10 nm steps. The detection system of the instrument consisted of a monochromator (12nm FWHM, slit width 3 mm), a photomultiplier (Hamamatsu R928) and an oscilloscope (Agilent MSO9024, 600 MHz). The excitation source was a Nd:YAG laser ($\lambda = 470$ nm, ~ 10 ns, ~ 1.2 mJ/pulse, area ~ 1.1 cm²). Samples were recorded with a log oversampling (10^7 samples to 1000 points saved with high resolution), a light level of ~ 300 mV with 0% transmission, 100% transmission and absorption/emission measurements with 10 to 25 averages. Samples were measured in degassed acetonitrile ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ M). Cuvettes with a thickness of 1.0 cm were applied.

Time-resolved UV/Vis spectroscopy in the picosecond time domain: Laser-pulses with a duration of 150 fs, centered at 790 nm at a repetition rate of 1 kHz were generated by a Clark CPA 2001, which are split into a probe and a pump beam. A variable delay-line controls the time delay between both pulses. Second harmonic generation in a BBO-crystal was used to generate pump pulses centered at 395 nm. To generate a broad probe spectrum a small part of the laser power was focused into a sapphire crystal generating a stable supercontinuum spanning from 450 nm to 750 nm, limited by a short pass filter to cut out the fundamental frequencies. Two polarizers and a lambda/2-plate ensure an angle of 54.7° (magic angle) between pump-probe polarization, suppressing orientation contributions. Then both beams are focused on the sample by a 250 mm spherical mirror, after which the probe-beam is recorded by a fiber-coupled Andor Shamrock spectrometer with a Hamamatsu CCD. A mechanical chopper synced to the laser blocks every second pump-pulse the absorbance change is then calculated by $-\log_{10}(I_{\text{pumped}}/I_{\text{not pumped}})$. Samples were measured in degassed acetonitrile ($c = 5 \cdot 10^{-4}$ M). Cuvettes with a thickness of 0.1 cm were applied.

Cell culturing: K-562 lymphoblast suspension cells (part CCL-243™, American Type Culture Collection-ATCC-, Manassas, VA, USA) were cultured at 37 °C and 5% CO₂ in Dulbecco's Modified Eagle's Medium (DMEM, ATCC #30-2002) supplemented with 10% Fetal Calf Serum and 1% penicillin-streptomycin (both from Invitrogen). When the cell concentration reached $\sim 700,000$ cells mL⁻¹ the cells were split in six batches and each was diluted 1:5 with fresh medium. M6C epithelial adherent cells were grown in the same culture medium as described for K-562. At approximately 80% confluency the cells were rinsed two times with 1x PBS, and treated with trypsin (Invitrogen, #25050) at 37 °C for detachment from the culture dish. The trypsin was inactivated after 15 min by tenfold dilution with culture medium. After 3 min centrifugation at 1000 RCF the medium was renewed and a new culture was started with one tenth of the cell concentration prior to splitting.

Preparation of mammalian cells prior to encapsulation: Both lymphoblast K-562 and fibroblast M6C cells were counted through use of a hemocytometer, pelleted by 3 min centrifugation at 1000 RCF, and then resuspended to a final concentration of 5×10^7 cells mL⁻¹ in an ice-cold mixture of culture medium, along with 15.6% of Optiprep (Sigma Aldrich part #D1556, filtered through Pall Life Sciences 0.45 micron filter, part 4614).

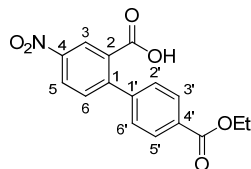
Fluorescence-based live-dead assays: To appraise the viability of K-562 and M6C cells that are encapsulated into PEG microgels, the Invitrogen LIVE/DEAD Viability/Cytotoxicity Kit for

mammalian cells (L3224) was used. This kit contains virtually non-fluorescent cell-permeant calcein AM, which is converted to green-fluorescent calcein (Ex/Em 495/515 nm) by esterases in living cells. In addition to this compound, the kit also contains red-fluorescent nucleic-acid stain ethidium homodimer-1 (Ex/Em 495/635 nm), which can penetrate cells with damaged membranes only. As a result, living cells appear green, whereas dead cells appear red in fluorescence-based imaging when this assay is applied. With this test cell viabilities were evaluated on the basis of at least 30 cell-laden microgel particles per batch, with a total of at least 150 cells. Since each pre-microgel droplet is an independent template, each cell-laden microgel particle is an independent gel sample; this circumstance assures statistical relevance of the results. Optical and fluorescence micrographs of all resultant microgel particles and their encapsulated cells were recorded on a Leica TCS SP5 confocal laser scanning microscope.

9.2 Part I

9.2.1 Synthesis of Unsymmetrical Sandwich Complexes

4'-(Ethoxycarbonyl)-4-nitrophenyl-2-carboxylic acid (**31**)



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. 3-Nitrobenzoic acid (2.02 g, 12.0 mmol) and ethyl 4-chlorobenzoate (5.64 mL, 36.0 mmol) were weighed in a vial and transferred in the glove box. In the glove box Pd(OAc)₂ (134 mg, 0.05 mmol), *n*BuAd₂P (430 mg, 0.10 mmol), Cs₂CO₃ (8.58 g, 26.4 mmol) and *N*-Methyl-2-pyrrolidone (25 mL) were added. The mixture was stirred at r.t. for 15 min and at 145 °C for further 24 h. After cooling to r.t. the mixture was extracted with 0.1 M aq. NaOH (5x 50 mL). The aqueous layer was acidified with conc. HCl and extracted with ethyl acetate (3x 50 mL). The organic layer was washed with aq. LiOH (10%, 50 mL), sat. aq. NaCl (30 mL) and dried over MgSO₄. Column chromatography (silica gel, 25 cm, 0.05 vol% acetic acid/dichloromethane/*i*PrOH 0 vol%, 0.05 vol%, 0.1 vol%, 0.15 vol%, 0.2 vol%) yielded 1.38 g (4.38 mmol, 37%) of **31** as a yellow solid.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃/CD₃OD 10:1): δ/ppm = 8.76 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H, H-3), 8.35 (dd, *J* = 8.3, 2.5 Hz, 1H, H-5), 8.06 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, H-3', H-5'), 7.51 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, H-6), 7.40 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, H-2', H-6'), 4.36 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 1.38 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, OCH₂CH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃/CD₃OD 10:1): δ = 167.7 (CO₂H), 166.3 (CO₂Et), 147.9 (C-1, C-1', C-2, C-4, C4'), 147.0 (C-1, C-1', C-2, C-4, C4'), 143.8 (C-1, C-1', C-2, C-4, C4'), 132.0 (C-1, C-1', C-2, C-4, C4'), 131.9 (C-6), 130.1 (C-1, C-1', C-2, C-4, C-4'), 129.4 (C-3', C-5'), 128.2 (C-2', C-6'), 125.8 (C-5), 125.5 (C-3), 61.2 (OCH₂CH₃), 14.2 (OCH₂CH₃).

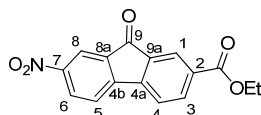
MS (– ESI, MeOH): *m/z* (%) = 270.0781 (90) [M – CO₂H – H][–] calcd. 270.0766, 314.0683 (100) [M – H][–] calcd. 314.0670, 629.1435 (75) [2M – H][–] calcd. 629.1413, 651.1256 (9) [2M – 2H + Na][–] calcd. 651.1225.

Elemental anal. for C₁₆H₁₃N₁O₆: calcd.: C 60.95, H 4.16, N 4.44

found: C 61.21, H 4.05, N 4.16

IR (film): ν/cm^{-1} = 3090 (CH_{aromatic}), 2987, 2906 (CH_{aliphatic}), 1707 (CO₂Et), 1686 (CO₂H), 1609, 1568 (C=C), 1530 (C-NO₂), 1475, 1444, 1352 (C-NO₂), 1278 (C-O), 1178, 1146, 1121 (C-O), 1103, 1007, 924, 909, 863 (C-NO₂), 846, 807, 775, 752 (H-Ar), 744, 703, 689, 654.

m.p.: 143–147 °C.

Ethyl 7-nitro-9-oxo-9H-fluorene-2-carboxylate (24)

The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Biaryl **31** (1.15 g, 3.65 mmol) was dissolved in dichloromethane (20 mL) and DMF (five drops) was added. In an ice bath oxalyl chloride (0.62 mL, 7.30 mmol) was added slowly and the mixture was stirred for 45 min in an ice bath and at r.t. further 4 h. Afterwards the solvent was removed *in vacuo* and the acid chloride was dried for 1 h *in vacuo*. The acid chloride was resuspended in dichloromethane (25 mL) and AlCl_3 (1.46 g, 11.0 mmol) was added in portions. The reaction mixture was stirred at r.t. for 2 h and then thrown in ice. The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with dichloromethane (3x 30 mL). The organic layer was washed with sat. aq. NaCl (20 mL) and dried over MgSO_4 . Column chromatography (silica gel, 18 cm, toluene/ CHCl_3 0 vol% 1000 mL, 5 vol% 1200 mL, 10 vol% 1400 mL, 20 vol% 300 mL, 100 vol% 400 mL) yielded 793 mg (2.67 mmol, 73%) of **24** as a yellow solid. Additionally, 222 mg (0.70 mmol, 19%) of **31** as a yellow solid was recovered.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 8.47 (d, J = 1.5 Hz, 1H, H-8), 8.45 (dd, J = 8.0, 2.3 Hz, 1H, H-6), 8.36 (d, J = 1.1 Hz, 1H, H-1), 8.31 (dd, J = 7.7, 1.5 Hz, 1H, H-3), 7.82 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H-4), 7.79 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H-5), 4.37 (q, J = 7.2 Hz, 2H, OCH_2CH_3), 1.39 (t, J = 7.2 Hz, 3H, OCH_2CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 189.9 (CO), 165.0 (CO_2Et), 149.3 (C-7), 148.6 (C-4b), 145.9 (C-4a), 136.7 (C-3), 135.7 (C-9a), 135.1 (C-8a), 133.2 (C-2), 130.1 (C-6), 125.6 (C-1), 121.9 (C-5, C-4), 119.5 (C-8), 61.7 (OCH_2CH_3), 14.1 (OCH_2CH_3).

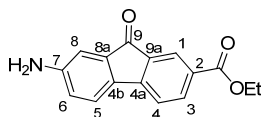
MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 298.0717 (22) $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. 298.0710, 320.0543 (69) $[\text{M} + \text{Na}]^+$ calcd. 320.0529, 336.0283 (32) $[\text{M} + \text{K}]^+$ calcd. 336.0269, 617.1200 (100) $[2\text{M} + \text{Na}]^+$ calcd. 617.1167.

Elemental anal. for $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_5$: calcd.: C 64.65, H 3.73, N 4.71

found: C 64.64, H 3.50, N 4.46

IR (solid): ν/cm^{-1} = 3095, 3046 ($\text{CH}_{\text{aromatic}}$), 2981 ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$), 1963, 1718 (CO_2Et), 1697 (Ar-CO-Ar), 1606 (C=C), 1584 (C=C), 1528 (C- NO_2), 1459, 1339 (C- NO_2), 1290 (C-O), 1245, 1191, 1165, 1110 (C-O), 979, 925, 899, 853, 845, 779, 746 (H-Ar), 732, 686, 662.

m.p.: 212–215 °C.

Ethyl 7-amino-9-oxo-9H-fluorene-2-carboxylate (32)

Fluorenone **24** (1.33 g, 4.48 mmol) was dissolved in THF/EtOH (450 mL, 3:1) and iron powder (1.25 g, 22.4 mmol) was added. Sat. aq. NH_4Cl (11 mL) was added and the mixture was stirred at 75 °C for 2.5 h. Afterwards the mixture was filtered off hot and washed with dichloromethane. The mixture was washed with water (20 mL) and the aqueous layer was extracted with dichloromethane (3x 30 mL). Column chromatography (silica gel, deactivated, 15 cm), toluene/ CHCl_3 0 vol% 1600 mL, 5 vol% 800 mL, 10 vol% 600 mL, 15 vol% 400 mL, 20 vol% 800 mL, 30 vol% 200 mL, 40 vol% 200 mL, 100 vol% 400 mL) yielded 1.02 g (3.81 mmol, 85%) of **32** as a red solid.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, acetone- d_6): δ ppm = 8.11 (dd, $J = 8.0, 1.6$ Hz, 1H, H-3), 8.01 (d, $J = 1.6$ Hz, 1H, H-1), 7.58 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, H-4), 7.50 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, H-5), 6.99 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H, H-8), 6.86 (dd, $J = 8.0, 2.1$ Hz, 1H, H-6), 5.39 (br. s, 2H, NH_2) 4.34 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H, OCH_2CH_3), 1.38 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, OCH_2CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, acetone- d_6): δ ppm = 193.5 (CO), 166.0 (CO_2Et), 152.2 (C-4a, C-4b, C-7, C-8a), 151.1 (C-4a, C-4b, C-7, C-8a), 137.4 (C-4a, C-4b, C-7, C-8a), 137.2 (C-3), 134.7 (C-2, C-4a, C-4b, C-9a), 132.0 (C-2, C-4a, C-4b, C-9a), 129.8 (C-2, C-4a, C-4b, C-9a), 124.8 (C-1), 123.7 (C-5), 119.8 (C-4), 119.7 (C-6), 110.5 (C-8), 61.6 (OCH_2CH_3), 14.6 (OCH_2CH_3).

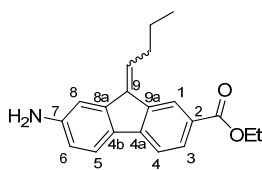
MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 268.0966 (6) $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. 268.0974, 290.0781 (100) $[\text{M} + \text{Na}]^+$ calcd. 290.0793, 306.0525 (5) $[\text{M} + \text{K}]^+$ calcd. 306.0553, 557.1671 (58) $[2\text{M} + \text{Na}]^+$ calcd. 557.1689, 824.2566 (11) $[3\text{M} + \text{Na}]^+$ calcd. 824.2584.

Elemental anal. for $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_1\text{O}_3$: calcd.: C 71.90, H 4.90, N 5.24

found: C 71.88, H 5.16, N 5.15

IR (solid): ν/cm^{-1} = 3471 (NH_2), 3372, 2981 ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$), 1709 (CO_2Et), 1692 (Ar-CO-Ar), 1621 (NH_2), 1597 (C=C), 1499 (C=C), 1473, 1435, 1368, 1322, 1283 (C-O), 1273, 1251, 1208, 1177, 1147, 1127 (C-O), 1027, 979, 927, 827, 791, 770 (H-Ar), 739.

m.p.: 213–216 °C.

Ethyl 7-amino-9-butylidene-9H-fluorene-2-carboxylate (33)

The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Butyltriphenylphosphonium bromide (451 mg, 1.13 mmol) was suspended in THF (100 mL) and KO^tBu (0.62 mL, 1.05 mmol, 1.7 M in THF) was added. The mixture was stirred at r.t. for 30 min and then fluorenone **32** (200 mg, 0.75 mmol) was added in portions. The mixture was stirred at r.t. for further 5 h. Afterwards the reaction was stopped by the addition of aq. 1 N HCl (15 mL) and the solvent was reduced *in vacuum*. The aqueous layer was extracted with dichloromethane (4x 20 mL). The organic layer was dried over MgSO₄. Column chromatography (silica gel, deactivated, 20 cm, hexane/toluene 50 vol% 1200 mL, 60 vol% 1000 mL, 70 vol% 200 mL, 80 vol% 200 mL, 90, vol% 200 mL, 100 vol% 400 mL) yielded 118 mg (0.38 mmol, 51%) of **33** as a yellow solid. As well 27.0 mg (0.10 mmol, 13%) of substrate **32** was isolated. The product is a mixture of *cis*-/*trans*- isomers at a ratio 2:1(isomer A:B).

Isomer A:

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 8.44 (s, 1H, H-1), 8.01 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, H-3), 7.58 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, H-4), 7.50 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, H-5), 6.95 (d, *J* = 1.0 Hz, 1H, H-8), 6.67–6.62 (m, 2H, CH_{vinyl}, H-6), 4.41 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 3.87 (br. s, 2H, NH₂), 2.83 (q, *J* = 7.5 Hz, 2H, CHCH₂), 1.76–1.66 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.43 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.09 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H, CH₂CH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 167.06 (C=O₂Et), 147.0 (C-Ar), 145.6 (C-Ar), 142.4 (C-Ar), 136.8 (C-Ar), 134.8 (C-Ar), 131.8 (CH_{vinyl}), 129.3 (C-3), 128.92 (C-Ar of isomer A or B), 128.86 (C-Ar of isomer A or B), 126.8 (C-Ar), 125.8 (C-1), 121.3 (C-5), 117.8 (C-4), 114.83 (C-6), 105.9 (C-8), 60.7 (OCH₂CH₃), 31.2 (CHCH₂), 22.8 (CH₂CH₃), 14.37 (OCH₂CH₃), 13.97 (CH₂CH₃).

Isomer B:

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.26 (s, 1H, H-1), 7.98 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, H-3), 7.58 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, H-5), 7.56 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, H-4), 7.18 (s, 1H, H-8), 6.78 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H, CH_{vinyl}), 6.70 (dd, *J* = 8.2, 1.7 Hz, 1H, H-6), 4.41 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 3.87 (br. s, 2H, NH₂), 2.74 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H, CHCH₂), 1.76–1.66 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.43 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.07 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H, CH₂CH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 167.13 (C=O₂Et), 146.9 (C-Ar), 143.2 (C-Ar), 140.3 (C-Ar), 138.6 (C-Ar), 134.7 (C-Ar), 132.0 (CH_{vinyl}), 130.9 (C-Ar), 128.92 (C-Ar of isomer A or B), 128.86 (C-Ar of isomer A or B), 126.9 (C-Ar), 121.5 (C-5), 120.6 (C-1), 117.6 (C-4), 114.75 (C-6), 111.6 (C-8), 60.7 (OCH₂CH₃), 31.3 (CHCH₂), 22.7 (CH₂CH₃), 14.43 (OCH₂CH₃), 14.04 (CH₂CH₃).

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 308.1590 (100) $[M + H]^+$ calcd. 308.1651, 330.1409 (3) $[M + Na]^+$ calcd. 330.1470.

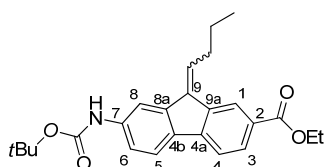
Elemental anal. for $C_{20}H_{21}N_1O_2$: calcd.: C 78.15, H 6.89, N 4.56

found: C 77.95, H 6.78, N 4.33

IR (solid): ν/cm^{-1} = 3441 (NH₂), 3357, 2958, 2921, 2869 (CH_{aliphatic}), 1695 (CO₂Et), 1647, 1625 (NH₂), 1597 (C=C), 1578, 1489, 1463, 1426, 1364, 1318, 1276 (C-O), 1262, 1248, 1213, 1150, 1125 (C-O), 1101, 1053, 1029, 976, 900, 874, 838, 809, 775 (H-Ar), 744, 711, 673.

m.p.: 102–104 °C.

Ethyl 7-(tert-butoxycarbonylamino)-9-butyldiene-9H-fluorene-2-carboxylate (34)



Boc₂O (157 mg, 0.72 mmol) was added to a solution of compound **33** (110 mg, 0.36 mmol) in dichloromethane (6 mL). The reaction mixture was stirred at r.t. for 24 h. Afterwards the reaction mixture was stirred at 40 °C for further 5 h. The solvent was removed *in vacuum*. Column chromatography (silica gel, deactivated, 20 cm, toluene) yielded 114 mg (0.28 mmol, 78%) of **34** as a yellow solid. As well 21.4 mg (0.07 mmol, 19%) of substrate **33** was isolated. The product is a mixture of *cis/trans* isomers at a ratio 4:1 (isomer A:B).

Isomer A:

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 8.30 (s, 1H, H-1), 8.01 (dd, J = 8.2, 1.4 Hz, 1H, H-3), 7.92 (s, 1H, H-8), 7.70 (d, J = 8.2 Hz, 1H, H-5), 7.65 (d, J = 8.2 Hz, 1H, H-4), 7.42 (d, J = 7.9 Hz, 1H, H-6), 6.85 (t, J = 7.5 Hz, 1H, CH_{vinyl}), 4.41 (q, J = 7.2 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 2.81 (q, J = 7.5 Hz, 2H, CHCH₂), 1.79–1.69 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.43 (t, J = 7.2 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.10 (t, J = 7.5 Hz, 3H, CH₂CH₃).

¹³C-NMR³ (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 166.96 (CO₂Et), 152.71 (OC(O)NH), 142.4 (C-2), 139.4 (C-9), 139.2 (C-Ar), 138.5 (C-Ar), 134.7 (C-Ar), 132.8 (CH_{vinyl}), 128.9 (C-3), 128.0 (C-Ar), 121.0 (C-5), 120.9 (C-1), 118.5 (C-4), 118.3 (C-6), 115.4 (C-8), 80.7 (C_{quaternary} of Boc), 60.9 (OCH₂CH₃), 31.3 (CHCH₂), 28.4 (CH₃ of Boc), 22.8 (CH₂CH₃), 14.41 (OCH₂CH₃), 13.99 (CH₂CH₃).

³ One aromatic C atom is missing possibly by overlay.

Isomer B:

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 8.49 (s, 1H, H-1), 8.04 (dd, *J* = 8.2, 1.4 Hz, 1H, H-3), 7.94 (s, 1H, H-8), 7.68 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, H-5), 7.62 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, H-4), 7.15 (dd, *J* = 8.2, 1.7 Hz, 1H, H-6), 6.82 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H, CH_{vinyl}), 4.41 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 2.81 (q, *J* = 7.5 Hz, 2H, CHCH₂), 1.79–1.69 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.43 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.10 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H, CH₂CH₃).

¹³C-NMR⁴ (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 167.02 (C=O₂Et), 152.66 (OC(O)NH), 144.7 (C-2), 141.7 (C-Ar), 138.6 (C-Ar), 137.4 (C-Ar), 134.8 (C-Ar), 133.0 (C-9), 132.7 (CH_{vinyl}), 129.2 (C-3), 126.0 (C-1), 120.7 (C-5), 118.7 (C-4), 118.0 (C-6), 109.7 (C-8), 80.7 (C_{quaternary} of Boc), 60.9 (OCH₂CH₃), 31.4 (CHCH₂), 28.4 (CH₃ of Boc), 22.8 (CH₂CH₃), 14.36 (OCH₂CH₃), 14.05 (CH₂CH₃).

MS (+ ESI, MeOH): *m/z* (%) = 408.2202 (3) [M + H]⁺ calcd. 408.2169, 430.2017 (100) [M + Na]⁺ calcd. 430.1989, 446.1756 (12) [M + K]⁺ calcd. 446.1768, 837.4140 (51) [2M + Na]⁺ calcd. 837.4091.

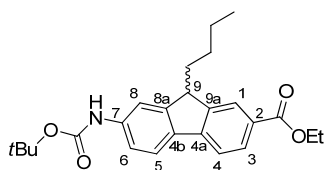
Elemental anal. for C₂₅H₂₉N₁O₄: calcd.: C 73.68, H 7.17, N 3.44

found: C 73.89, H 7.37, N 3.41

IR (solid): ν/cm⁻¹ = 3343 (NH), 2958, 2930, 2871 (CH_{aliphatic}), 1707 (CO₂Et), 1688 (OC(O)NH), 1608 (C=C), 1524 (NH), 1463, 1438 (CH₃), 1417, 1367 (C(CH₃)₃), 1351, 1293 (C-O), 1243, 1215 (C-O), 1157, 1116, 1105, 1088, 1064, 1026, 996, 868, 775 (H-Ar), 761, 748, 716.

m.p.: 161–164 °C.

Ethyl 7-(*tert*-butoxycarbamate)-9-butyl-9*H*-fluorene-2-carboxylate (**35**)



Pd on activated charcoal (10%) (10.5 mg, 9.90 μmol) was added to a solution of compound **34** (81.0 mg, 0.20 mmol) in THF/EtOH (3 mL, 2:1). The reaction mixture was degassed (3x vacuum/argon) and stirred at r.t. for 1 h under H₂-atmosphere (1 atm.). The solution was filtered over celite and the solvent was removed *in vacuum*. Column chromatography (silica gel, deactivated, 18 cm, hexane/toluene 50 vol% 200 mL, 60 vol% 300 mL) yielded 78.0 mg (0.19 mmol, 96%) of **35** as a yellow solid.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 8.14 (s, 1H, H-1), 8.05 (dd, *J* = 7.8, 1.0 Hz, 1H, H-3), 7.71–7.65 (m, 3H, H-8, H-5, H-4), 7.30 (dd, *J* = 8.1, 1.6 Hz, 1H, H-6), 6.67 (s, 1H, NH), 4.41 (m, 2H, OCH₂CH₃), 3.98 (t, *J* = 5.6 Hz, 1H, H-9), 2.11–1.97 (m, 2H, α-CH₂), 1.54 (s, 9H, CH₃ of

⁴ One aromatic C atom is missing possibly by overlay.

Boc) 1.42 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.30–1.22 (m, 2H, γ -CH₂), 1.13–1.04 (m, 2H, β -CH₂), 0.80 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H, CH₂CH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 167.1 (C=O₂Et), 152.7 (OC(O)NH), 150.0 (C-Ar), 147.2 (C-Ar), 145.5 (C-Ar), 138.5 (C-Ar), 135.0 (C-Ar), 128.8 (C-3), 127.9 (C-Ar), 125.3 (C-1), 121.0 (C-5, C-8), 118.7 (C-5, C-8), 117.5 (C-6), 114.5 (C-4), 80.6 (C_{quaternary} of Boc), 60.8 (OCH₂CH₃), 47.5 (C-9), 32.4 (α -CH₂), 28.3 (CH₃ of Boc), 27.4 (β -CH₂), 22.9 (γ -CH₂), 14.4 (OCH₂CH₃), 13.9 (CH₂CH₃).

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 410.2312 (2) [M + H]⁺ calcd. 409.2331, 432.2193 (100) [M + Na]⁺ calcd. 432.2151, 448.1874 (9) [M + K]⁺ calcd. 448.1890, 841.4347 (26) [2M + Na]⁺ calcd. 841.4404.

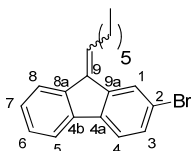
Elemental anal. for C₂₅H₃₁N₁O₄: calcd.: C 73.32, H 7.63, N 3.42

found: C 73.22, H 7.42, N 3.29

IR (solid): ν /cm⁻¹ = 3346 (NH), 2951, 2928, 2858 (CH_{aliphatic}), 1710 (CO₂Et), 1695 (OC(O)NH), 1611, 1592 (C=C), 1536 (NH), 1493, 1467, 1436 (CH₃), 1417, 1392, 1367 (C(CH₃)₃), 1350, 1311, 1288 (C-O), 1235 (C-O), 1158, 1093, 1054, 1025, 866, 826, 776 (H-Ar), 749, 732.

m.p.: 139–141 °C.

2-Bromo-9-heptylidene-9H-fluorene (36)



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. 2-Bromofluorene (5.35 g, 21.8 mmol) was dissolved in xylene (110 mL) and KO^tBu (2.59 g, 23.1 mmol) was added. The mixture was heated up for 5 min to 145 °C under vigorous stirring and then cooled to room temperature. Heptanal (10.6 mL, 76.3 mmol) was added slowly and the mixture was again heated up for 5 min to 145 °C under vigorous stirring and cooled to room temperature. Afterwards the mixture was neutralized with conc. HCl, washed with water (20 mL) and dried over MgSO₄. Column chromatography (silica gel, 30 cm, hexane) yielded 3.70 g (10.8 mmol, 50%) of **36** as a colorless solid. The product is a mixture of *cis*-/*trans* isomers at a ratio 2:1 (isomer A:B).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 7.96 (d, $J = 1.0$ Hz, 1H, H-1, isomer B), 7.84 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H, H-5, H-8, isomer A), 7.78 (d, $J = 1.7$ Hz, 1H, H-1, isomer A), 7.72 (dd, $J = 8.2, 1.7$ Hz, 1H, H-5, H-8, isomer A), 7.69–7.63 (m, 1 or 2H, H-Ar, isomer A or B), 7.59 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H, H-4, isomer B), 7.54 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, H-4, isomer A), 7.47 (dd, $J = 7.8, 1.7$ Hz, 1H, H-3, isomer B), 7.42 (dd, $J = 7.9, 1.7$ Hz, 1H, H-3, isomer A), 7.39–7.30 (m, 4 or 5H, H-Ar, isomer A or B), 6.77 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H, CH_{vinyl}, isomer B), 6.71 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H, CH_{vinyl}, isomer A), 2.86–2.77 (m, 2H, α -CH₂, isomer A and B), 1.73–1.64 (m, 2H, β -CH₂, isomer A and B), 1.52–1.44

(m, 2H, γ -CH₂, isomer A and B), 1.42–1.31 (m, 4H, δ/ε -CH₂, isomer A and B), 0.99–0.90 (m, 3H, CH₂CH₃, isomer A and B).

¹³C-NMR⁵ (126 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 141.3 (C-Ar, isomer A), 139.8 (C-Ar, isomer A), 139.5 (C-Ar, isomer B), 139.3 (C-Ar, isomer B), 139.1 (C-Ar, isomer B), 137.5 (C-Ar, isomer B), 137.3 (C-Ar, isomer A), 134.5 (C-Ar, isomer B), 134.4 (C-Ar, isomer A), 132.8 (-CH_{vinyl}, isomer B), 132.7 (CH_{vinyl}, isomer A), 130.3 (C-3, isomer B), 130.0 (C-3, isomer A), 127.9 (C-1, isomer B), 127.8 (C-Ar, isomer A), 127.5 (C-Ar, isomer A or B), 127.22 (C-Ar, isomer A), 127.17 (C-Ar, isomer A or B), 124.9 (C-5/C-8, isomer A), 123.0 (C-1, isomer A), 120.9 (C-4, isomer B), 120.74 (C-Ar, isomer A), 120.69 (C-Ar, isomer A or B), 119.8 (C-Ar, isomer A), 119.7 (C-Ar, isomer A or B), 119.5 (C-Ar, isomer A or B), 31.7 (2C, δ -CH₂, isomer A and B), 29.52 (CH₂, isomer B), 29.47 (CH₂, isomer A), 29.43 (CH₂, isomer A), 29.36 (CH₂, isomer B), 29.26 (CH₂, isomer A), 29.19 (CH₂, isomer B), 22.6 (2C, ε -CH₂, isomer A and B), 14.1 (2C, CH₂CH₃, isomer A and B).

MS (EI, MeOH): m/z (%) = 340.1 (21) [M⁺] calcd. 340.0827, 342.1 (21) [M⁺] calcd. 342.0806, 256.0 (96) [M - C₆H₁₄]⁺ calcd. 255.9888, 258.0 (100) [M - C₆H₁₄]⁺ calcd. 257.9867, 190.0 (66), 176.0 (20), 165.0 (46).

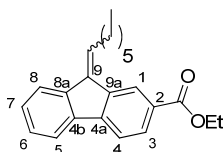
Elemental anal. for C₂₀H₂₁Br: calcd.: C 70.39, H 6.20

found: C 70.17, H 6.50

IR (solid): ν /cm⁻¹ = 3051 (CH_{aromatic}), 2955, 2917, 2853 (CH_{aliphatic}), 1642, 1594 (C=C), 1554, 1464, 1448, 1443, 1408, 1264, 1224, 1162, 1147, 1064 (C-Br), 1005, 941, 919, 877, 823, 809, 765 (H-Ar), 727, 679.

m.p.: 65–68 °C.

Ethyl 9-heptylidene-9H-fluorene-2-carboxylate (37)



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Mg (97.0 mg, 4.00 mmol) was suspended in THF (6 mL) and the mixture was heated up to 45 °C. Fluorene **36** (340 mg, 1.00 mmol) and dibromoethane (60.0 μ L, 0.70 mmol), dissolved in THF (4 mL), were added. The mixture was stirred at 45 °C for additional 3 h and then cooled to 0 °C. Ethyl chloroformate (0.38 mL, 4.00 mmol) was added slowly and the mixture was stirred at 0 °C for 15 min and at r.t. for further 1 h. Afterwards sat. aq. NH₄Cl (10 mL) was added and the layers were separated. The aqueous layer was extracted with THF (3x 10 mL). The organic layer was washed with sat. aq. NaCl (10 mL)

⁵ For both isomers one aromatic C atom is missing possibly by overlay.

and dried over MgSO_4 . Column chromatography (silica gel, 15 cm, hexane/toluene 0 vol% 400 mL, 10 vol% 300 mL, 15 vol% 300 mL, 20 vol% 600 mL, 25 vol% 600 mL, 30 vol% 400 mL) yielded 183.0 mg (0.55 mmol, 55%) of **37** as a colorless solid. Additionally, 54.0 mg (0.16 mmol, 16%) of **37a** as a colorless solid was isolated. The product is a mixture of *cis*-/*trans* isomers at a ratio 2:1 (isomer A:B).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ /ppm = 8.54 (s, 1H, H-1, isomer B), 8.35 (s, 1H, H-1, isomer A), 8.08 (dd, $J = 7.9, 1.4$ Hz, 1H, H-3, isomer B), 8.08 (dd, $J = 7.9, 1.4$ Hz, 1H, H-3, isomer A), 7.92–7.88 (m, 1H, H-Ar, isomer A or B), 7.83–7.68 (m, 3H, H-Ar, isomer A and B), 7.78 (dd, $J = 7.9$ Hz, 1H, H-4, isomer B), 7.74 (dd, $J = 7.8$ Hz, 1H, H-4, isomer A), 7.43–7.33 (m, 4H, isomer A and B), 6.88 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, CH_{vinyl} , isomer B), 6.82 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, CH_{vinyl} , isomer A), 4.21 (q, $J = 7.2$ Hz, 4H, OCH_2CH_3 , isomer A and B), 2.90 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$, isomer B), 2.85 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$, isomer A), 1.76–1.67 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2$, isomer A and B), 1.54–1.42 (m, 4H, -CH_2 , isomer A and B), 1.43 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H, OCH_2CH_3 , isomer A and B), 1.41–1.32 (m, 8H, CH_2 , isomer A and B), 0.93 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H, CH_2CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ ⁶ (126 MHz, CDCl_3): δ /ppm = 167.0 (COEt_2 , isomer A), 166.9 (COEt_2 , isomer B), 144.7 (C-Ar, isomer B), 142.5 (C-Ar, isomer A or B), 140.4 (C-Ar, isomer B), 139.6 (C-Ar, isomer A or B), 139.2 (C-Ar, isomer A or B), 138.5 (C-Ar, isomer A or B), 137.4 (C-Ar, isomer B), 137.3 (C-Ar, isomer A), 134.6 (C-Ar, isomer B), 134.5 (C-Ar, isomer A), 132.9 (CH_{vinyl} , isomer A), 132.8 (CH_{vinyl} , isomer B), 129.1 (C-3, isomer B), 128.8 (C-3, isomer A), 128.7 (C-Ar, isomer A or B), 127.93 (C-Ar, isomer A), 127.89 (C-Ar, isomer A or B), 127.7 (C-Ar, isomer A), 127.5 (C-Ar, isomer A or B), 126.0 (C-1, isomer B), 125.0 (C-Ar, isomer A), 121.0 (C-1, isomer A), 120.6 (C-Ar, isomer A), 120.3 (C-Ar, isomer A or B), 119.8 (C-Ar, isomer A or B), 119.3 (C-Ar, isomer A or B), 119.1 (C-Ar, isomer A), 60.9 (OCH_2CH_3 , isomer A and B), 31.71 (CH_2 , isomer A), 31.69 (CH_2 , isomer B), 29.52 (CH_2 , isomer A or B), 29.48 (CH_2 , isomer A and B), 29.4 (CH_2 , isomer A or B), 29.3 (CH_2 , isomer A or B), 29.2 (CH_2 , isomer A or B), 22.6 (CH_2 , isomer A and B), 14.41 (OCH_2CH_3 , isomer A), 14.36 (OCH_2CH_3 , isomer B), 14.07 (CH_2CH_3 , isomer A), 14.06 (CH_2CH_3 , isomer B).

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 335.2003 (2) $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. 335.2006, 357.1838 (100) $[\text{M} + \text{Na}]^+$ calcd. 357.1825, 691.3782 (23) $[2\text{M} + \text{Na}]^+$ calcd. 691.3758.

Elemental anal.⁷ for $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_2$: calcd.: C 82.60, H 7.84

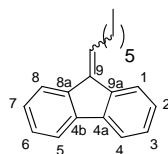
found: C 82.03, H 8.10

IR (solid): ν/cm^{-1} = 3056 ($\text{CH}_{\text{aromatic}}$), 2960, 2923, 2848 ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$), 1760, 1709 (CO_2Et), 1645, 1605 (C=C), 1578, 1461, 1445, 1424, 1365, 1293, 1253 (C-O), 1157, 1120 (C-O), 1101, 1088, 1018, 1008, 904, 853, 837, 767 (Ar-H), 749, 730.

m.p.⁸: <35 °C.

⁶ One aromatic C atom is missing possibly by overlay.

⁷ A better elemental anal. could not be obtained.

9-Heptylidene-9H-fluorene **37a**


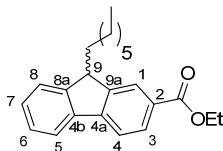
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 7.91 (d, J = 7.4 Hz, 1H, H-1, H-4, H-5, H-8), 7.80 (d, J = 6.8 Hz, 1H, H-1, H-4, H-5, H-8), 7.75 (d, J = 6.8 Hz, 1H, H-1, H-4, H-5, H-8), 7.71 (d, J = 7.0 Hz, 1H, H-1, H-4, H-5, H-8), 7.43–7.32 (m, 4H, H-2, H-3, H-6, H-7), 6.79 (t, J = 7.4 Hz, 1H, CHCH₂), 2.88 (dt, J = 7.5, 7.5 Hz, 2H, CHCH₂), 1.73 (p, J = 7.6 Hz, 2H, CHCH₂CH₂), 1.56–1.50 (m, 2H, CH₂), 1.44–1.37 (m, 4H, 2x CH₂), 0.97 (t, J = 7.0 Hz, 3H, CH₂CH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 140.9 (C-Ar), 139.6 (C-Ar), 138.7 (C-Ar), 137.7 (C-Ar), 135.4 (C-Ar), 131.5 (CH_{vinyl}), 127.7 (C-2, C-3, C-6, C-7), 127.4 (C-2, C-3, C-6, C-7), 127.0 (C-2, C-3, C-6, C-7), 126.9 (C-2, C-3, C-6, C-7), 125.1 (C-1, C-4, C-5, C-8), 119.9 (C-1, C-4, C-5, C-8), 119.8 (C-1, C-4, C-5, C-8), 119.6 (C-1, C-4, C-5, C-8), 31.9 (CH₂), 29.7 (CH₂), 29.5 (CHCH₂), 29.4 (CH₂), 22.8 (CH₂), 14.3 (CH₂CH₃).

MS (EI, MeOH): m/z (%) = 263.4 (5) [M⁺] calcd. 263.1755, 262.2 (40) [M⁺] calcd. 262.1722, 191.2 (42) [M – C₅H₁₂]⁺, 179.2 (14), 178.1 (100) [M – C₆H₁₃]⁺ calcd. 178.0783, 165.3 (23) [M – C₇H₁₅]⁺ calcd. 165.0704.

IR (solid): ν /cm⁻¹ = 3040 (CH_{aromatic}), 2954, 2923, 2853 (CH_{aliphatic}), 1939, 1902, 1868, 1831, 1796, 1647, 1605 (C=C), 1580, 1477, 1464, 1446, 1400, 1376, 1346, 1298, 1284, 1222, 1196, 1165, 1154, 1111, 1032, 1006, 953, 934, 891, 861, 774 (Ar-H), 725, 659.

m.p.: 51–53°C.

Ethyl 9-heptyl-9H-fluorene-2-carboxylate (38)


Pd on activated charcoal (10%) (202 mg, 0.19 mmol) was added to a solution of compound **37** (6.42 g, 19.2 mmol) in THF/EtOH (50 mL, 2:3). The reaction mixture was degassed (3x vacuum/argon) and stirred at r.t. for 1 h under H₂-atmosphere (1 atm.). The solution was filtered over celite and the solvent was removed *in vacuum*. The reaction yielded 6.46 g (19.2 mmol, quant.) of **38** as colorless oil.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 8.20 (s, 1H, H-1), 8.11 (dd, J = 7.9, 1.0 Hz, 1H, H-3), 7.80 (dd, J = 6.8, 1.8 Hz, 1H, H-6, H-7), 7.78 (d, J = 7.9 Hz, 1H, H-4), 7.55 (dd, J = 6.8, 1.4 Hz, 1H, H-5,

⁸ M.p. was estimated because the product was a sticky solid which was not suitable for m.p. analysis.

H-8), 7.42–7.35 (m, 2H, H-5, H-6, H-7, H-8), 4.48–4.38 (m, 2H, OCH₂CH₃), 4.03 (t, $J = 5.8$ Hz, 1H, H-9), 2.10–1.99 (m, 2H, α -CH₂), 1.44 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.31–1.10 (m, 10H, CH₂), 0.85 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH₂CH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 167.0 (C=O), 148.7 (C-Ar), 147.5 (C-Ar), 145.6 (C-2), 140.0 (C-Ar), 128.72 (C-3), 128.65 (C-Ar), 127.9 (C-5, C-6, C-7, C-8), 127.0 (C-Ar), 125.4 (C-1), 124.5 (C-5, C-8), 120.6 (C-6, C-7), 119.4 (C-4), 60.9 (OCH₂CH₃), 47.4 (C-9), 32.7 (α -CH₂), 31.8 (CH₂), 29.8 (CH₂), 29.0 (CH₂), 25.5 (CH₂), 22.6 (CH₂), 14.4 (OCH₂CH₃), 14.0 (CH₂CH₃).

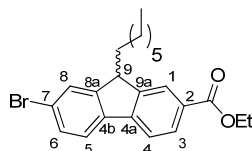
MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 359.1992 (100) [M + Na]⁺ calcd. 359.1987, 695.4060 (20) [2M + Na]⁺ calcd. 695.4076.

Elemental anal. for C₂₃H₂₈O₂: calcd.: C 82.10, H 8.39

found: C 82.15, H 8.14

IR (solid): ν /cm⁻¹ = 3057 (CH_{aromatic}), 2955, 2925, 2855 (CH_{aliphatic}), 1712 (CO₂Et), 1613 (C=C), 1584, 1466, 1454, 1423, 1366, 1345, 1293, 1288, 1265 (C-O), 1216, 1165, 1153, 1092, 1026, 1005, 910, 845, 751 (Ar-H), 668.

Ethyl 7-bromo-9-heptyl-9H-fluorene-2-carboxylate (**39**)



Compound **38** (250 mg, 0.74 mmol) was dissolved in acetic acid (7 mL) and FeCl₃ (178 mg, 1.10 mmol) was added. Bromine (76.0 μ L, 1.48 mmol, dissolved in acetic acid, 1.0 mL) was added and the mixture was stirred at r.t. for 15 h. The reaction was stopped by the addition of sat. aq. Na₂SO₃ and water (1:1, 15 mL). The layers were separated and the aqueous layer was extracted with dichloromethane (4x 15 mL). The organic layer was washed with sat. aq. NaCl (20 mL) and dried over MgSO₄. Column chromatography (silica gel, 8 cm, hexane/toluene 10 vol% 600 mL, 15 vol% 800 mL, 20 vol% 600 mL, 25 vol% 400 mL, 30 vol% 200 mL) yielded 260 mg (0.63 mmol, 85%) of **39** as a colorless solid.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 8.16 (s, 1H, H-1), 8.08 (dd, $J = 8.2, 0.7$ Hz, 1H, H-3), 7.73 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H, H-4), 7.66 (s, 1H, H-8), 7.63 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H, H-5), 7.51 (dd, $J = 7.9, 1.4$ Hz, 1H, H-6), 4.47–4.36 (m, 2H, OCH₂CH₃), 4.00 (t, $J = 5.8$ Hz, 1H, H-9), 2.07–1.97 (m, 2H, α -CH₂), 1.43 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.29–1.15 (m, 8H, CH₂), 1.15–1.07 (m, 2H, β -CH₂), 0.85 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH₂CH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 166.8 (C=O), 150.6 (C-Ar), 147.1 (C-Ar), 144.5 (C-Ar), 139.0 (C-Ar), 130.3 (C-6), 129.1 (C-Ar), 128.9 (C-3), 127.8 (C-8), 125.5 (C-1), 122.0 (C-Ar), 121.9

(C-5), 119.5 (C-4), 61.0 (OCH₂CH₃), 47.5 (C-9), 32.5 (α-CH₂), 31.7 (CH₂), 29.8 (CH₂), 29.0 (CH₂), 25.3 (β-CH₂), 22.6 (CH₂), 14.4 (OCH₂CH₃), 14.0 (CH₂CH₃).

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 439.1081 (100) [M + Na]⁺ calcd. 439.1072, 853.2292 (9) [2M + Na]⁺ calcd. 853.2266.

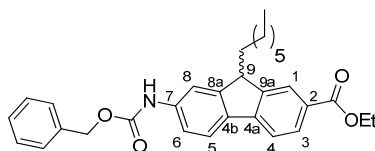
Elemental anal.⁹ for C₂₃H₂₇BrO₂: calcd.: C 66.51, H 6.55

found: C 64.79, H 6.92

IR (solid): ν/cm^{-1} = 3052 (CH_{aromatic}), 2981, 2955, 2922, 2855 (CH_{aliphatic}), 1705 (CO₂Et), 1611 (C=C), 1469, 1457, 1404, 1366, 1340, 1263 (C-O), 1216, 1172, 1161, 1108, 1093, 1064, 1024, 1005, 919, 903, 845, 818, 776, 744 (Ar-H), 724, 666.

m.p.: 39–41 °C.

Ethyl 7-(benzyloxycarbamate)-9-heptyl-9H-fluorene-2-carboxylate (**40**)



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Compound **39** (3.00 g, 7.22 mmol), benzyl carbamate (2.18 g, 14.4 mmol), CuI (137 mg, 0.72 mmol), *N,N*-dimethylethylenediamine (0.16 mL, 1.44 mmol) and K₂CO₃ (2.50 g, 18.1 mmol) were added in a reaction vial and dissolved in toluene (20 mL). The mixture was stirred at r.t. for 15 min and at 120 °C for further 64 h. The crude product was filtered with ethyl acetate through a pad of silica gel (0.5 cm). Column chromatography (silica gel, deactivated, 25 cm, hexane/toluene 0 vol% 100 mL, 10 vol% 100 mL, 20 vol% 150 mL, 30 vol% 200 mL, 40 vol% 600 mL, 50 vol% 1200 mL, 60 vol% 6200 mL, 70 vol% 1200 mL) yielded 1.89 g (3.89 mmol, 54%) of **40** as a bright yellow solid.

¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 8.15 (s, 1H, H-Ar), 8.06 (d, J = 7.9 Hz, 1H, H-Ar), 7.74–7.67 (m, 3H, H-Ar), 7.44–7.41 (m, 2H, H-Ar), 7.41–7.37 (m, 2H, H-Ar), 7.37–7.32 (m, 2H, H-Ar), 6.97 (s, 1H, NH), 5.23 (d, J = 6.6 Hz, 2H, OCH₂Ph), 4.44–4.38 (m, 2H, OCH₂CH₃), 3.98 (t, J = 5.6 Hz, 1H, H-9), 2.07–1.97 (m, 2H, α-CH₂), 1.43 (t, J = 7.1 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.27–1.09 (m, 10H, CH₂), 0.84 (t, J = 7.3 Hz, 3H, CH₂CH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 167.1 (CO₂Et), 153.3 (O(O)CNH), 150.1 (C-Ar), 147.2 (C-Ar), 145.3 (C-Ar), 137.9 (C-Ar), 136.0 (C-Ar), 135.65 (C-Ar), 128.8 (C-Ar), 128.6 (C-Ar), 128.4 (C-Ar), 128.3 (C-Ar), 128.1 (C-Ar), 125.3 (C-Ar), 121.1 (C-Ar), 118.9 (C-Ar), 117.7 (C-Ar), 114.8 (C-Ar), 67.1 (OCH₂Ph), 60.8 (OCH₂CH₃), 47.5 (C-9), 32.7 (OCH₂CH₃), 31.8 (CH₂), 29.8 (CH₂), 29.0 (CH₂), 25.3 (CH₂), 22.6 (CH₂), 14.4 (OCH₂CH₃), 14.0 (CH₂CH₃).

⁹ A better elemental anal. could not be obtained.

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 508.2445 (100) $[M + Na]^+$ calcd. 508.2458, 524.2183 (42) $[M + K]^+$ calcd. 524.2198, 993.5012 (19) $[2M + Na]^+$ calcd. 993.5024.

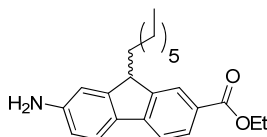
Elemental anal. for $C_{31}H_{35}N_1O_4$: calcd.: C 76.67, H 7.26, N 2.88

found: C 76.60, H 7.13, N 2.72

IR (solid): ν/cm^{-1} = 3303 (NH), 3063, 3035 ($CH_{aromatic}$), 2954, 2924, 2853 ($CH_{aliphatic}$), 1713 (CO_2Et), 1694 ($OC(O)NH$), 1611, 1594 ($C=C$), 1533 (NH), 1466, 1431 (CH_3), 1412, 1366, 1348, 1288 (C-O), 1275, 1243 (C-O), 1221, 1173, 1145, 1092, 1066, 1028, 975, 934, 914, 884, 833, 778 (Ar-H), 746, 695, 660.

m.p.: 92–94 °C

Ethyl 7-amino-9-heptyl-9H-fluorene-2-carboxylate (**41**)



Pd on activated charcoal (10%) (11.0 mg, 10.0 μ mol) was added to a solution of compound **40** (50.0 mg, 0.10 mmol) in THF/EtOH (2.5 mL, 1:4). The reaction mixture was degassed (3x vacuum/argon) and stirred at r.t. for 3 h under H_2 -atmosphere (1 atm.). The solution was filtered over celite and the solvent was removed *in vacuum*. The reaction yielded 36.0 mg (0.10 mmol, quant.) of **41** as a yellow solid.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 8.15 (s, 1H, H-Ar), 8.04–8.01 (m, 1H, H-Ar), 7.61 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H-Ar), 7.58 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H-Ar), 6.89 (s, 1H, H-Ar), 6.76 (dd, J = 8.0, 1.5 Hz, 1H, H-Ar), 4.45–4.20 (m, 4H, OCH_2CH_3 , $-NH_2$), 3.91 (t, J = 5.6 Hz, 1H, H-9), 2.05–1.93 (m, 2H, α - CH_2), 1.42 (t, J = 7.1 Hz, 3H, OCH_2CH_3), 1.27–1.09 (m, 10H, CH_2), 0.84 (t, J = 7.0 Hz, 3H, CH_2CH_3).

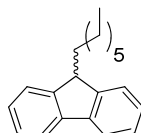
^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 167.2 (CO_2Et), 150.8 (C-Ar), 146.5 (C-Ar), 146.1 (C-Ar), 145.8 (C-Ar), 131.7 (C-Ar), 128.8 (C-Ar), 127.0 (C-Ar), 125.1 (C-Ar), 121.6 (C-Ar), 118.0 (C-Ar), 114.7 (C-Ar), 111.4 (C-Ar), 60.7 (OCH_2CH_3), 47.2 (C-9), 32.9 (α - CH_2), 31.8 (CH_2), 29.9 (CH_2), 29.1 (CH_2), 25.3 (CH_2), 22.6 (CH_2), 14.4 (OCH_2CH_3), 14.0 (CH_2CH_3).

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 324.2046 (12) $[M - C_2H_5 + H]^+$ calcd. 324.1964, 352.2370 (100) $[M + H]^+$ calcd. 352.2277, 374.2192 (33) $[M + Na]^+$ calcd. 374.2096, 725.4413 (26) $[2M + Na]^+$ calcd. 725.4294, 1076.6629 (26) $[3M + Na]^+$ calcd. 1076.6493.

IR (solid): ν/cm^{-1} = 3467, 3372, 3225 (NH), 3035 ($\text{CH}_{\text{aromatic}}$), 2954, 2925, 2854 ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$), 1699 (CO_2Et), 1604 (C=C), 1581, 1495 (NH), 1466, 1425 (CH_3), 1390, 1366, 1354, 1282 (C-O), 1260 (C-O), 1214, 1174, 1119, 1093, 1022, 908, 863, 819, 776 (Ar-H), 748, 724, 670.

m.p.: 72–75 °C

9-Heptyl-9H-fluorene (61)

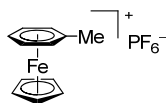


Pd on activated charcoal (10%) (180 mg, 0.17 mmol) was added to a solution of compound **37a** (2.10 g, 8.46 mmol) in THF/EtOH (25 mL, 1:2). The reaction mixture was degassed (3x vacuum/argon) and stirred at r.t. for 2 h under H_2 -atmosphere (1 atm.). The solution was filtered over celite and the solvent was removed *in vacuum*. The reaction yielded 2.07 g (7.83 mmol, 93%) of **61** as brown oil.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 7.82–7.77 (m, 2H, H-Ar), 7.57–7.53 (m, 2H, H-Ar), 7.43–7.31 (m, 4H, H-Ar), 4.00 (t, J = 5.9 Hz, 1H, H-9), 2.07–1.98 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 1.35–1.18 (m, 10H, CH_2), 0.90 (t, J = 7.0 Hz, 3H, CH_2CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 147.6 (CO_2Et), 141.1 (C-Ar), 126.8 (C-Ar), 126.7 (C-Ar), 124.3 (C-Ar), 119.7 (C-Ar), 47.5 (C-9), 33.1 ($\alpha\text{-CH}_2$), 31.8 (CH_2), 29.9 (CH_2), 29.1 (CH_2), 25.7 (CH_2), 22.6 (CH_2), 14.4 (CH_2CH_3).

[(Toluene)(cyclopentadienyl)iron](PF₆) (65)



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Ferrocene (5.00 g, 27.0 mmol), AlCl_3 (7.10 g, 54.0 mmol) and Al-powder (0.70 g, 26 mmol) was suspended in toluene (100 mL) and the mixture was heated up to 120 °C for 17.5 h. After cooling to r.t. water (150 mL) was added and the mixture was stirred for a few minutes. The aqueous layer was separated and washed with hexane (2x 20 mL). NH_4PF_6 (6.60 g, 40.5 mmol, dissolved in water, 10 mL) was added. The product precipitated and was filtered off and washed with water (10 mL). The reaction yielded 4.02 g (11.2 mmol, 41%) of **65** as a yellow/green solid.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, acetone- d_6): δ/ppm = 6.40 (s, 5H, H-Ar), 5.17 (s, 5H, H-Cp), 2.56 (s, 9H, PhCH_3).

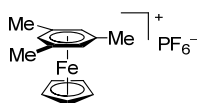
$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, acetone- d_6): δ /ppm = 104.8 (C-Ar), 89.7 (C-Ar), 88.7 (C-Ar), 87.4 (C-Ar), 77.8 (C-Cp), 20.9 (Ph $\underline{\text{C}}\text{H}_3$).

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 213.0372 (100) $[\text{M} - \text{PF}_6^-]^+$ calcd. 213.0367.

324.2046 (12) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}]^+$ calcd. 324.1964

IR (solid): ν/cm^{-1} = 1698 (CH_{aryl}), 1463, 1421, 1248, 1033, 829 (P-F).

[(Mesitylene)(cyclopentadienyl)iron](PF₆) (**66**)



This complex was synthesized analogous complex **65** with ferrocene (5.00 g, 27.0 mmol), AlCl_3 (7.10 g, 54.0 mmol), Al-powder (0.70 g, 26 mmol) and NH_4PF_6 (6.60 g, 40.5 mmol). The reaction yielded 2.30 g (5.96 mmol, 22%) of **66** as a yellow solid.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, acetone- d_6): δ /ppm = 6.25 (s, 3H, H-Ar), 5.04 (s, 5H, H-Cp), 2.50 (s, 9H, Ph $\underline{\text{C}}\text{H}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, acetone- d_6): δ /ppm = 103.4 (C-Ar), 88.5 (C-Ar), 78.4 (C-Cp), 20.4 (Ph $\underline{\text{C}}\text{H}_3$).

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 241.0689 (100) $[\text{M} - \text{PF}_6^-]^+$ calcd. 241.0680.

IR (solid): ν/cm^{-1} = 3078 ($\text{CH}_{\text{aromatic}}$), 2930, 2875 ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$), 1612, 1591 (C=C), 1538, 1487, 1462, 1385, 1334, 1291, 1199, 1169, 1111, 1043, 1011, 932, 867, 830 (P-F), 751, 733, 691.

Iron(II) chloride tetrahydrofuran complex (**44**)

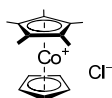
The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. In a three neck flask, equipped with a gas inlet and a second gas inlet connected with a bubbler, iron (1.50 g, 26.9 mmol) was suspended in THF (15 mL) and cooled in an ice bad. In a second three neck flask, equipped with a gas inlet and a dropping funnel NH_4Cl (7.19 g, 135 mmol) and H_2SO_4 (7.50 mL, 135 mmol) was added slowly over a period of 2 h. The freshly prepared HCl gas was transferred by the gas inlet into the first flask. The reaction mixture stirred at r.t. for further 20 h. The solid was filtered off under argon atmosphere and washed with a small amount of pentane. After evaporation of the solvent *in vacuum* the reaction yielded 5.40 g (23.0 mmol, 86%) of **44** as a colorless solid. The product was used without any further characterization.

[(Pentamethylcyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)iron] (60a)

Procedure A: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Lithium pentamethylcyclopentadiene (39.8 mg, 0.28 mmol) was dissolved in THF (1 mL) and cooled to $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. $\text{Fe}(\text{acac})_2$ (71.0 mg, 0.28 mmol, dissolved in THF, 2 mL) was added and the mixture was stirred at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 15 min, warmed up to r.t. and stirred at r.t. for further 15 min, 1 h or 18 h. The mixture was again cooled down to $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ and sodium cyclopentadienide (25.0 mg, 0.28 mmol, dissolved in THF, 1 mL) was added and the mixture was stirred at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 15 min, warmed up to r.t. and stirred at r.t. for further 60 min, 90 min or 5 h. The reaction was stopped with water (10 mL) and extracted with *n*-pentane (3x 10 mL). The organic layer was washed with sat. aq. NaCl and dried over MgSO_4 . No product was observed.

Procedure B: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Lithium pentamethylcyclopentadiene (100 mg, 0.70 mmol) and iron complex **66** (247 mg, 0.70 mmol) was dissolved in THF (10 mL) and stirred at $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 20 h. A piece of Na was added and the mixture was stirred at $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 3 h. The reaction was stopped with water (10 mL) and extracted with *n*-pentane (3x 10 mL). The organic layer was washed with sat. aq. NaCl (15 mL) and dried over MgSO_4 . No product was observed.

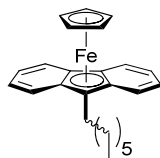
Procedure C: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Lithium pentamethylcyclopentadiene (54.0 mg, 0.38 mmol) and iron complex **66** (135 mg, 0.38 mmol) was dissolved in MeCN (10 mL) and stirred at $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 16 h. Solvent was reduced and the mixture was redissolved in dichloromethane (15 mL) and washed with water (3x 15 mL). The organic layer was washed with sat. aq. NaCl (10 mL) and dried over Na_2SO_4 . The reaction yielded 86 mg. No product was observed.

[(Pentamethylcyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)cobalt](Cl) (60b)

The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Lithium pentamethylcyclopentadiene (39.8 mg, 0.28 mmol) was dissolved in THF (1 mL) and cooled to $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. $\text{Co}(\text{acac})_2$ (72.0 mg, 0.28 mmol, dissolved in THF, 2 mL) was added and the mixture was stirred at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 20 min, warmed up to r.t. and stirred at r.t. for further 20 min. Again the mixture was cooled down to $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ and sodium cyclopentadienide (25.0 mg, 0.28 mmol, dissolved in THF, 1.5 mL) was added and the mixture was stirred at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 10 min warmed up to r.t. and stirred at r.t. for further 19 h. The solvent was removed, *n*-pentane (15 mL) was added and washed with water

(3x 15 mL). The organic layer was washed with sat. aq. NaCl (10 mL) and dried over MgSO₄. No product was observed.

[(9-Heptyl-9H-fluorenyl)(cyclopentadienyl)iron] (63)



Procedure A: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. *i*Pr₂NH (47.0 μL, 0.34 mmol) was dissolved in THF (0.5 mL) and cooled to -78 °C. *n*-Butyllithium (112 μL, 0.28 mmol, 2.5 M in hexane) was added and the mixture was stirred at -78 °C for 5 min warmed up to r.t. and stirred at r.t. for further 20 min. Fluorene **61** (74.0 mg, 0.28 mmol, dissolved in THF, 0.5 mL) was added at -78 °C and the mixture was stirred for 1.5 h at -78 °C or warmed up to r.t. and stirred at r.t. for further 30 min. Fe(acac)₂ (71.0 mg, 0.28 mmol, dissolved in THF, 2 mL) was added and the mixture was stirred at -78 °C for 20 min, warmed up to r.t. and stirred at r.t. for further 1 h or 5 h. The mixture was cooled to -78 °C and sodium cyclopentadienide (25.0 mg, 0.28 mmol, dissolved in THF, 1 mL) was added and the mixture was stirred for 20 min at -78 °C warmed up to r.t. and stirred at r.t. for further 1 h or 15 h (or 3 h at r.t. and further 12 h at 75 °C). Water (10 mL) was added and the mixture was extracted with *n*-pentane (3x 15 mL). The organic layer was washed with sat. aq. NaCl (10 mL) and dried over MgSO₄ or Na₂SO₄. No product was observed.

Procedure B: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. *i*Pr₂NH (94.0 μL, 0.67 mmol) was dissolved in THF (0.5 mL) and cooled to -78 °C. *n*-Butyllithium (250 μL, 0.61 mmol, 2.5M in hexane) was added and the mixture was stirred at -78 °C for 5 min, warmed up to r.t. and stirred at r.t. for further 10 min. Fluorene **61** (150 mg, 0.57 mmol, dissolved in THF, 1.5 mL) was added at -78 °C and the mixture was stirred for 10 min at -78 °C, warmed up to r.t. and stirred at r.t. for further 30 min. In a second flask iron complex **66** (112 mg, 0.29 mmol) was dissolved in MeCN (10 mL). At 0 °C freshly prepared fluorenyl anion was added and the mixture was stirred at r.t. for 17 h under visible light irradiation with a 100 W desk lamp. The solvent was removed and the mixture was redissolved in dichloromethane and washed with water (3x 10 mL). The organic layer was washed with sat. aq. NaCl (10 mL) and dried over Na₂SO₄. No product was observed.

Procedure C: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. *i*Pr₂NH (94.0 μL, 0.67 mmol) was dissolved in THF (0.5 mL) and cooled to -78 °C. *n*-Butyllithium (250 μL, 0.61 mmol, 2.5 M in hexane) was added and the mixture was stirred at -78 °C for 5 min, warmed up to r.t. and stirred at r.t. for further 10 min. Fluorene **61** (150 mg, 0.57 mmol, dissolved in THF, 1.0 mL) was added at -78 °C and the mixture was stirred for 10 min. at -78 °C, warmed up to r.t. and stirred at r.t. for further 30 min. In a second flask iron complex **65** (112 mg, 0.29 mmol) was dissolved in MeCN (10 mL). At 0 °C freshly prepared fluorenyl anion was added and the mixture was stirred at r.t. for 17 h under visible light irradiation with a 100 W desk lamp. The solvent was removed

and the mixture was redissolved in dichloromethane and washed with water (3x 10 mL). The organic layer was washed with sat. aq. NaCl (10 mL) and dried over Na₂SO₄. No product was observed.

Procedure D: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. *i*Pr₂NH (94.0 μL, 0.67 mmol) was dissolved in THF (0.5 mL) and cooled to -78 °C. *n*-Butyllithium (0.25 mL, 0.61 mmol, 2.5 M in hexane) was added and the mixture was stirred at -78 °C for 5 min, warmed up to r.t. and stirred at r.t. for further 20 min. Fluorene **61** (150 mg, 0.57 mmol, dissolved in THF, 0.5 mL) was added at -78 °C and the mixture was stirred at -78 °C for 1 h. In a second flask iron complex **66** (208 mg, 0.57 mmol) was dissolved in MeCN (10 mL). At -3 °C (water/glycerin) freshly prepared fluorenyl anion was added (in THF) and the mixture was stirred at -3 °C for 17 h under visible light irradiation with a 100 W desk lamp. The solvent was removed, the mixture was redissolved in dichloromethane and washed with water (3x 10 mL). The organic layer was dried over Na₂SO₄. No product was observed.

Procedure E: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. NaH (25.3 mg, 0.63 mmol) was suspended in THF (1.5 mL) and fluorene **61** (150 mg, 0.57 mmol) was added and the mixture was stirred at r.t. for 2 h. In a second flask iron complex **65** (208 mg, 0.57 mmol) was dissolved in MeCN (10 mL). At -3 °C (water/glycerin) freshly prepared fluorenyl anion was added (in THF) and the mixture was stirred at -3 °C for 17 h under visible light irradiation with a 100 W desk lamp. The solvent was removed and the mixture was redissolved in dichloromethane. The mixture washed with water (3x 10 mL). The organic layer was dried over Na₂SO₄. No product was observed.

Procedure F: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. *i*Pr₂NH (94.0 μL, 0.67 mmol) was dissolved in THF (0.5 mL) and cooled to -78 °C. *n*-Butyllithium (0.25 mL, 0.61 mmol, 2.5 M in hexane) was added and the mixture was stirred at -78 °C for 5 min, warmed up to r.t. and stirred at r.t. for further 20 min. Fluorene **61** (150 mg, 0.57 mmol, dissolved in THF, 0.5 mL) was added at -78 °C and the mixture was stirred at -78 °C for 1 h. THF was removed *in vacuum* and redissolved in fresh THF (2 mL). In a second flask iron complex **65** (208 mg, 0.57 mmol) was dissolved in THF (8 mL). At -40 °C (water/glycerin) freshly prepared fluorenyl anion was added and the mixture was stirred for 6 h under visible light irradiation with a 100 W desk lamp (at -40 °C for 2 h and at -10 °C for 4 h). The solvent was removed, the mixture was redissolved in dichloromethane and washed with water (3x 10 mL). The organic layer was dried over Na₂SO₄. No product was observed.

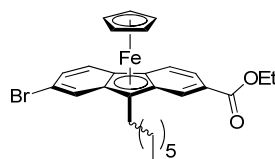
Procedure G: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. *i*Pr₂NH (94.0 μL, 0.67 mmol) was dissolved in THF (0.5 mL) and cooled to -78 °C. *n*-Butyllithium (0.25 mL, 0.61 mmol, 2.5 M in hexane) was added and the mixture was stirred at -78 °C for 5 min, warmed up to r.t. and stirred at r.t. for further 20 min. Fluorene **61** (150 mg, 0.57 mmol, dissolved in THF, 0.5 mL) was added at -78 °C and the mixture was stirred for 1 h. THF was removed *in vacuum* and the residue was redissolved in MeCN (2 mL). In a second flask iron complex **66** (208 mg, 0.57 mmol) was dissolved in MeCN (8 mL). At -40 °C (water/glycerin) freshly prepared fluorenyl anion was added and the mixture was stirred for 6 h under visible light irradiation with a

100 W desk lamp (at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 2 h and at $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 4 h). The solvent was removed, the mixture was redissolved in dichloromethane and washed with water (3x 10 mL). The organic layer was dried over Na_2SO_4 . No product was observed.

Procedure H: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. In the glove box cyclopentadienyliron dicarbonyl dimer (210 mg, 0.59 mmol) was weighed in a Schlenk flask, dissolved in toluene (8 mL) and transferred out of the glove box. Fluorene **61** (100 mg, 0.38 mmol) was added and the mixture was stirred at $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 48 h. The mixture was cooled to r.t. and the crude mixture was passed through a pad of silica gel (0.5 cm). No product was observed. Only the starting material was reisolated.

Procedure I: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. In a first flask $\text{FeCl}_2 \cdot 1.5\text{ THF}$ (89.0 mg, 0.38 mmol) was suspended in THF (2 mL) and cooled to $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.76 mL, 0.38 mmol, 0.5 M in toluene) was added slowly. The mixture was stirred for 18 h at $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. In a second flask $i\text{Pr}_2\text{NH}$ (65.0 μL , 0.46 mmol) was dissolved in THF (2 mL) and cooled to $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. n -Butyllithium (0.17 mL, 0.42 mmol, 2.5 M in hexane) was added and the mixture was stirred at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 5 min, warmed up to r.t. and stirred at r.t. for further 10 min. Fluorene **61** (100 mg, 0.38 mmol, dissolved in THF, 1 mL) was added and the solution was stirred at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 1 h. Solvent was removed *in vacuum* and the residue was redissolved in THF (1.5 mL). The freshly prepared fluorenyl anion was added to the first flask at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, warmed to $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ and stirred for 3 h. Then cooled again to $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ and sodium cyclopentadienide (34.0 mg, 0.38 mmol, dissolved in THF, 2 mL) was added and the solution was warmed to r.t. and stirred for further 24 h. Then water (10 mL) was added and the aqueous phase was extracted with ethyl acetate (2x 10 mL). The organic layer was dried over MgSO_4 . No product was observed.

[(Ethyl-7-bromo-9-heptyl-9H-fluorene-2-carboxyl)(cyclopentadienyl)iron] (69)

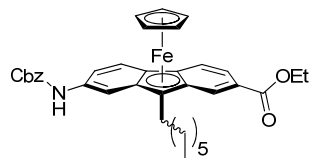


Procedure A: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. $i\text{Pr}_2\text{NH}$ (20.0 μL , 0.14 mmol) was dissolved in THF (0.5 mL) and cooled to $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. n -Butyllithium (53.0 μL , 0.13 mmol, 2.5 M in hexane) was added and the mixture was stirred at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 5 min, warmed up to r.t. and stirred at r.t. for additional 10 min. Fluorene **39** (50.0 mg, 0.12 mmol, dissolved in THF, 1 mL) was added and the solution was stirred at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 1 h. $\text{FeCl}_2 \cdot 1.5\text{ THF}$ (28.0 mg, 0.12 mmol, dissolved in THF, 1 mL) was added and the solution was additionally stirred at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 1 h. Sodium cyclopentadienide (10.0 mg, 0.12 mmol, dissolved in THF, 1 mL) was added and the solution was warmed to r.t. and stirred for additional 18 h. Then water (10 mL) was added and the aqueous phase was extracted with ethyl acetate (10 mL). The organic layer was dried over MgSO_4 . No product was observed.

Procedure B: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. $i\text{Pr}_2\text{NH}$ (20.0 μL , 0.14 mmol) was dissolved in THF (0.5 mL) and cooled to -78°C . n -Butyllithium (53.0 μL , 0.13 mmol, 2.5 M in hexane) was added and the mixture was stirred at -78°C for 5 min, warmed up to r.t. and stirred at r.t. for further 10 min. Fluorene **39** (50.0 mg, 0.12 mmol, dissolved in THF, 1 mL) was added and the solution was stirred at -78°C for 1 h. $\text{FeCl}_2 \cdot 1.5 \text{ THF}$ (28.0 mg, 0.12 mmol, dissolved in THF, 2 mL) and tetramethylethylenediamine (1 mL) were added and the solution was stirred at -30°C for 3 d. The mixture was cooled to -78°C and sodium cyclopentadienide (10.0 mg, 0.12 mmol, dissolved in THF, 1 mL), was added and the solution was warmed to r.t. and stirred for 15 h. Then water (10 mL) was added and the aqueous phase was extracted with ethyl acetate (2x 10 mL). The organic layer was dried over MgSO_4 . No product was observed.

Procedure C: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. In a first flask $\text{FeCl}_2 \cdot 1.5 \text{ THF}$ (28.0 mg, 0.12 mmol) was suspended in THF (2 mL) and cooled to 0°C . $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.24 mL, 0.12 mmol, 0.5 M in toluene) was added slowly. The mixture was stirred for 17 h at 0°C . In a second flask $i\text{Pr}_2\text{NH}$ (20.0 μL , 0.14 mmol) was dissolved in THF (0.5 mL) and cooled to -78°C . n -Butyllithium (53.0 μL , 0.13 mmol, 2.5 M in hexane) was added and the mixture was stirred at -78°C for 5 min, warmed up to r.t. and stirred at r.t. for further 10 min. Fluorene **39** (50.0 mg, 0.12 mmol, dissolved in THF, 1 mL) was added and the solution was stirred at -78°C for 1 h. Solvent was removed *in vacuo* and the residue was redissolved in THF (2 mL). The freshly prepared fluorenyl anion was added to the first flask at -78°C , warmed to 0°C and stirred for 1 h. Then cooled again to -78°C and sodium cyclopentadienide (10.0 mg, 0.12 mmol, dissolved in THF, 2 mL) was added and the solution was warmed to r.t. and stirred for 3 h. Then water (10 mL) was added and the aqueous phase was extracted with ethyl acetate (2x 10 mL). The organic layer was dried over MgSO_4 . No product was observed.

[(Ethyl-7-(benzyloxycarbamate)-9-heptyl-9H-fluorene-2-carboxyl)(cyclopentadienyl)iron] (68**)**



Procedure A: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. In the glove box cyclopentadienyliron dicarbonyl dimer (125 mg, 0.35 mmol) was weighed in a Schlenk flask, dissolved in toluene (8 mL) and transferred out of the glove box. Fluorene **40** (100 mg, 0.38 mmol) was added and the mixture was stirred at 130°C for 24 h. The mixture was cooled to r.t. and the crude mixture was passed through a pad of silica gel (0.5 cm). No product was observed. Only free amine was isolated.

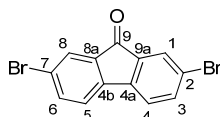
Procedure B: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Fluorene **40** (50.0 mg, 0.10 mmol) was dissolved in THF (1 mL) and cooled to -78°C . Lithium diisopropylamide (0.11 mL, 0.22 mmol, 2.0 M in THF) was added and the solution was stirred at

$-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 1 h. $\text{FeCl}_2 \cdot 1.5\text{ THF}$ (24.0 mg, 0.10 mmol, dissolved in THF, 1 mL) was added and the solution was stirred at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ for further 1 h. sodium cyclopentadienide (9.10 mg, 0.10 mmol, dissolved in THF, 1 mL) was added and the solution was warmed to r.t. and stirred for 18 h. Water (10 mL) was added and the aqueous phase was extracted with ethyl acetate (10 mL). The organic layer was dried over MgSO_4 . No product was observed.

Procedure C: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. $i\text{Pr}_2\text{NH}$ (32.0 μL , 0.23 mmol) was dissolved in THF (1 mL) and cooled to $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. $n\text{-Butyllithium}$ (88.0 μL , 0.24 mmol, 2.5 M in hexane) was added and the mixture was stirred at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 5 min, warmed up to r.t. and stirred at r.t. for additional 10 min. Fluorene **40** (50.0 mg, 0.10 mmol, dissolved in THF, 1 mL) was added and the solution was stirred at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 1 h. $\text{FeCl}_2 \cdot 1.5\text{ THF}$ (28.0 mg, 0.10 mmol, dissolved in THF, 1 mL) and tetramethylethylenediamine (1 mL) were added and the solution was additionally stirred at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 3 d. The mixture was cooled to $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ and sodium cyclopentadienide (10.0 mg, 0.10 mmol, dissolved in THF, 1 mL) was added and the solution was warmed to r.t. and stirred for additional 15 h. Then water (10 mL) was added and the aqueous phase was extracted with ethyl acetate (2x 10 mL). The organic layer was dried over MgSO_4 . No product was observed.

9.2.2 Synthesis of Methoxyaryl based Electron Shuttles

2,7-Dibromo-9H-fluoren-9-one (**76**)

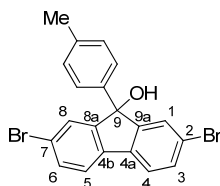


Fluorene (10.0 g, 55.6 mmol) was dissolved in dichloromethane (100 mL) and iron(III) chloride (9.00 g, 55.6 mmol) was added. Bromine (6.00 mL, 117 mmol, dissolved in dichloromethane, 20 mL) was slowly added and the mixture was stirred at r.t. for 2 h. Sat. aq. Na_2SO_3 (50 mL) and dichloromethane (50 mL) were added and the layers were separated. The aqueous layer was extracted with dichloromethane (3x 50 mL). The organic layers were washed with water (50 mL), sat. aq. NaCl (50 mL) and dried over MgSO_4 . The reaction yielded 18.7 g (55.3 mmol, quant.) of **76** as a yellow solid.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.72$ (d, $J = 1.8\text{ Hz}$, 2H, H-1, H-8), 7.60 (dd, $J = 8.1, 1.8\text{ Hz}$, 2H, H-3, H-6), 7.34 (d, $J = 7.9\text{ Hz}$, 2H, H-4, H-5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 191.0$ (C=O), 142.2 (C-Ar), 137.4 (C-Ar), 135.2 (C-Ar), 127.8 (C-Ar), 123.3 (C-Ar), 121.8 (C-Ar).

NMR data are in agreement with the reported values.^[226]

2,7-Dibromo-9-*p*-tolyl-9*H*-fluoren-9-ol (77a)

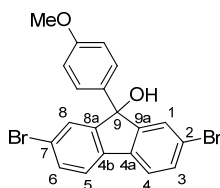
The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Mg (1.94 g, 79.8 mmol) was suspended in THF (10 mL) and 4-bromotoluene (9.10 g, 53.2 mmol) dissolved in THF (75 mL) was slowly added. The mixture was stirred at r.t. for 2 h. In a second flask fluorenone **76** (9.00 g, 26.6 mmol) was dissolved in THF (150 mL) and the freshly prepared Grignard was added slowly. The mixture was stirred at r.t. for 1 h. Sat. aq. NH₄Cl (50 mL) was added, the organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with THF (1x 100 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaCl (100 mL) and dried over MgSO₄. Column chromatography (silica gel, 23 cm, hexane/ethyl acetate 0 vol% 400 mL, 0.25 vol% 300 mL, 0.5 vol% 300 mL, 1 vol% 600 mL, 2 vol% 600 mL) yielded 10.6 g (24.6 mmol, 92%) of **77a** as a colorless solid.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 7.51–7.46 (m, 4H, H-Ar), 7.44–7.42 (m, 2H, H-Ar), 7.24–7.20 (m, 2H, H-2', H-6'), 7.13–7.09 (m, 2H, H-3', H-5'), 2.64 (s, 1H, OH), 2.33 (s, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 152.1 (C-Ar), 138.6 (C-Ar), 137.5 (C-Ar), 137.4 (C-Ar), 132.3 (C-Ar), 129.2 (C-Ar), 128.2 (C-Ar), 125.1 (C-Ar), 122.5 (C-Ar), 121.5 (C-Ar), 83.2 (C-9), 21.0 (CH₃).

MS (– ESI, MeOH): m/z (%) = 428.9326 (100) [M – H][–] calcd. 428.9318.

NMR data are in agreement with the reported values.^[92]

2,7-Dibromo-9-(4'-methoxyphenyl)-9*H*-fluoren-9-ol (77b)

The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Mg (0.22 g, 8.88 mmol) was suspended in THF (2 mL) and 4-bromoanisole (0.74 mL, 5.92 mmol) dissolved in THF (10 mL) was slowly added. The mixture was stirred at r.t. for 1 h. In a second flask fluorenone **76** (1.00 g, 2.96 mmol) was dissolved in THF (10 mL) and the freshly prepared Grignard was added slowly. The mixture was stirred at r.t. for 1 h. Sat. aq. NH₄Cl (20 mL) was added and the organic layer was separated. The aqueous layer was extracted with diethyl ether (3x 20 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaCl (20 mL) and dried over MgSO₄. Column chromatography (silica gel, 15 cm, hexane/ethyl acetate 0 vol% 200 mL, 1 vol% 400 mL, 2 vol% 600 mL, 3 vol% 600 mL, 4 vol%, 600 mL, 5 vol%, 400 mL) yielded 0.88 g (1.97 mmol, 66%) of **77b** as a yellow solid.

¹H-NMR (500 MHz, acetone-d₆): δ /ppm = 7.76 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H-4, H-5), 7.56 (dd, J = 8.1, 1.9 Hz, 2H, H-3, H-6), 7.43 (d, J = 1.9 Hz, 2H, H-1, H-8), 7.28 (d, J = 9.0 Hz, 2H, H-2', H-6'), 6.85 (d, J = 9.0 Hz, 2H, H-3', H-5'), 5.46 (s, 1H, OH), 3.75 (s, 3H, OCH₃).

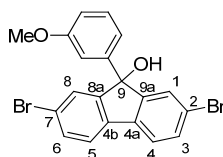
¹³C-NMR (126 MHz, acetone-d₆): δ /ppm = 160.1 (C-4'), 154.5 (C-8a, C-9a), 138.6 (C-2, C-7), 135.9 (C-1'), 132.7 (C-3, C-6), 128.8 (C-1, C-8), 127.3 (C-2', C-6'), 123.0 (C-4, C-5), 122.5 (C-4a, C-4b), 114.5 (C-3', C-5'), 83.6 (C-9), 55.5 (OCH₃).

MS (+ ESI, MeOH): m/z = 428.9312 [M – OH]⁺ calcd. 428.9308, 468.9236 [M + Na]⁺ calcd. 468.9233, 914.8549 [2M + Na]⁺ calcd. 914.8577.

IR (solid): ν /cm⁻¹ = 3531, 3426 (OH), 3056, 3008, 2971 (Ar-H), 2933, 2907, 2835 (CH_{aliphatic}), 1609, 1584, 1509 (C=C), 1448 (CH₃), 1414, 1397, 1301, 1247 (OH), 1167, 1112, 1059, 1033, 1008, 951, 928, 878, 829, 811, 780, 769, 737 (Ar-H), 709, 677 (C-Br).

m.p.: 180–183 °C.

2,7-Dibromo-9-(3'-methoxyphenyl)-9H-fluoren-9-ol (**77c**)



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Mg (0.22 g, 8.88 mmol) was suspended in THF (2 mL) and 3-bromoanisole (0.74 mL, 5.92 mmol) dissolved in THF (10 mL) was slowly added. The mixture was stirred at r.t. for 1 h. In a second flask fluorenone **76** (1.00 g, 2.96 mmol) was dissolved in THF (10 mL) and the freshly prepared Grignard was added slowly. The mixture was stirred at r.t. for 1 h. Sat. aq. NH₄Cl (20 mL) was added and the organic layer was separated. The aqueous layer was extracted with diethyl ether (3x 20 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaCl (20 mL) and dried over MgSO₄. Column chromatography (silica gel, 15 cm, hexane/ethyl acetate 0 vol% 200 mL, 1 vol% 200 mL, 2 vol% 400 mL, 3 vol% 800 mL, 4 vol%, 400 mL) yielded 1.13 g (2.54 mmol, 86%) of **77c** as a slightly yellow solid.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 7.49–7.48 (m, 4H, H-4, H-5, H-1, H-8), 7.44–7.43 (m, 2H, H-3, H-6), 7.19 (t, J = 8.0 Hz, 1H, H-5'), 7.00–6.97 (m, 1H, H-2'), 6.84–6.77 (m, 2H, H-4', H-6'), 3.77 (s, 3H, OCH₃), 2.61 (s, 1H, OH).

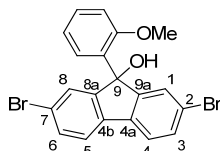
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 159.8 (C-3'), 152.0 (C-8a, C-9a), 143.4 (C-1'), 137.6 (C-4a, C-4b), 132.6 (C-6, C-3), 129.7 (C-5'), 128.4 (C-1, C-8), 122.6 (C-4, C-5), 121.7 (C-2, C-7), 117.8 (C-6'), 112.8 (C-2'), 111.6 (C-4'), 83.3 (C-9), 55.4 (OCH₃).

MS (+ ESI, MeOH): m/z = 428.9334 [M – OH]⁺ calcd. 428.9308, 468.9261 [M + Na]⁺ calcd. 468.9233, 914.8606 [2M + Na]⁺ calcd. 914.8577.

IR (solid): $\nu/\text{cm}^{-1} = 3547, 3430$ (OH), 3061, 2992 (Ar-H), 2937, 2834 ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$), 1705, 1598, 1584, 1487 (C=C), 1449 (CH_3), 1432, 1412, 1398, 1315, 1288, 1246 (OH), 1184, 1168, 1147, 1121, 1085, 1059, 1034, 1007, 960, 947, 883, 812, 779, 767, 736 (Ar-H), 702, 682 (C-Br).

m.p.: 145–148 °C.

2,7-Dibromo-9-(2'-methoxyphenyl)-9H-fluoren-9-ol (**77d**)



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Mg (0.22 g, 8.88 mmol) was suspended in THF (2 mL) and 2-bromoanisole (0.74 mL, 5.92 mmol) dissolved in THF (10 mL) was slowly added. The mixture was stirred at r.t. for 1 h. In a second flask fluorenone **76** (1.00 g, 2.96 mmol) was dissolved in THF (10 mL) and the freshly prepared Grignard was added slowly. The mixture was stirred at r.t. for 1 h. Sat. aq. NH_4Cl (20 mL) was added and the organic layer was separated. The aqueous layer was extracted with diethyl ether (3x 20 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaCl (20 mL) and dried over MgSO_4 . Column chromatography (silica gel, 15 cm, hexane/ethyl acetate 0 vol% 200 mL, 1 vol% 1400 mL, 2 vol% 800 mL, 3 vol% 200 mL) yielded 1.12 g (2.50 mmol, 84%) of **77d** as a slightly yellow solid.

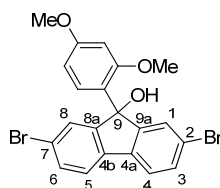
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, acetone- d_6): $\delta/\text{ppm} = 8.07$ (dd, $J = 7.7, 1.6$ Hz, 1H, H-6'), 7.73 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, H-4, H-5), 7.51 (dd, $J = 8.1, 1.9$ Hz, 2H, H-3, H-6), 7.30 (ddd, $J = 8.1, 7.5, 1.8$ Hz, 1H, H-4'), 7.27 (d, $J = 1.9$ Hz, 2H, H-1, H-8), 7.09 (td, $J = 7.6, 1.1$ Hz, 1H, H-5'), 6.83 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, H-3'), 5.38 (s, 1H, OH) 3.19 (s, 3H, OCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, acetone- d_6): $\delta/\text{ppm} = 157.1$ (C-2'), 154.1 (C-8a, C-9a), 139.7 (C-4a, C-4b), 132.1 (C-3, C-6), 132.0 (C-1'), 129.9 (C-4'), 128.0 (C-6'), 127.6 (C-1, C-8), 122.5 (C-4, C-5), 122.0 (C-2, C-7), 121.4 (C-5'), 113.1 (C-3'), 81.8 (C-9), 55.7 (OCH_3).

MS (+ ESI, MeOH): $m/z = 428.9340$ $[\text{M} - \text{OH}]^+$ calcd. 428.9308, 468.9265 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ calcd. 468.9233.

IR (solid): $\nu/\text{cm}^{-1} = 3485$ (OH), 3053, 2997 (Ar-H), 2937, 2836 ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$), 1598, 1584, 1488 (C=C), 1449 (CH_3), 1436, 1414, 1398, 1356, 1284, 1261, 1245 (OH), 1232, 1161, 1110, 1059, 1024, 1008, 947, 928, 880, 811, 781, 754, 737 (Ar-H), 711, 677 (C-Br).

m.p.: 186–189 °C.

2,7-Dibromo-9-(2',4'-dimethoxyphenyl)-9H-fluoren-9-ol (77e)


The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Mg (0.22 g, 8.88 mmol) was suspended in THF (2 mL) and 1-bromo-2,4-dimethoxybenzene (0.86 mL, 5.92 mmol) dissolved in THF (10 mL) was slowly added. The mixture was stirred at r.t. for 1 h. In a second flask fluorenone **76** (1.00 g, 2.96 mmol) was dissolved in THF (10 mL) and the freshly prepared Grignard was added slowly. The mixture was stirred at r.t. for 1 h. Sat. aq. NH_4Cl (20 mL) was added and the organic layer was separated. The aqueous layer was extracted with diethyl ether (3x 20 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaCl (20 mL) and dried over MgSO_4 . Column chromatography (silica gel, 15 cm, hexane/ethyl acetate 0 vol% 800 mL, 0.5 vol% 800 mL, 1 vol% 600 mL, 2 vol% 100 mL) yielded 1.20 g (2.10 mmol, 71%) of **77e** as a colorless solid.

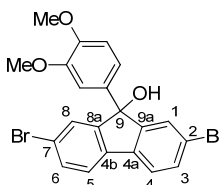
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, acetone- d_6): $\delta/\text{ppm} = 7.93$ (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, H-6'), 7.71 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, H-4, H-5), 7.50 (dd, $J = 8.1, 1.9$ Hz, 2H, H-3, H-6), 7.28 (d, $J = 1.9$ Hz, 2H, H-1, H-8), 6.64 (dd, $J = 8.6, 2.5$ Hz, 1H, H-5'), 6.40 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H, H-3'), 5.30 (s, 1H, OH), 3.79 (s, 3H, 4'- OCH_3), 3.21 (s, 3H, 2'- OCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, acetone- d_6): $\delta/\text{ppm} = 161.8$ (C-4'), 158.0 (C-2'), 154.4 (C-8a, C-9a), 139.5 (C-4a, C-4b), 132.0 (C-3, C-6), 128.7 (C-6'), 127.6 (C-1, C-8), 124.0 (C-1'), 122.4 (C-4, C-5), 121.9 (C-2, C-7), 105.5 (C-5'), 100.4 (C-3'), 81.7 (C-9), 55.7 (2'- OCH_3), 55.6 (4'- OCH_3).

MS (+ ESI, MeOH): $m/z = 498.9349$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$ calcd. 498.9358, 514.9120 [$\text{M} + \text{K}$] $^+$ calcd. 514.9080.

IR (solid): $\nu/\text{cm}^{-1} = 3438$ (OH), 3051, 2997 (Ar-H), 2936, 2835 (CH_3), 1887, 1610, 1585, 1502 (C=C), 1448 (CH_3), 1412, 1394, 1305, 1285, 1258, 1248 (OH), 1207, 1157, 1130, 1114, 1058, 1027, 1007, 939, 902, 877, 831, 811, 789, 769, 736 (Ar-H), 704, 676 (C-Br).

m.p.: 71–74 °C.

2,7-Dibromo-9-(3',4'-dimethoxyphenyl)-9H-fluoren-9-ol (77f)


The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Mg (0.22 g, 8.88 mmol) was suspended in THF (2 mL) and 4-bromo-1,2-dimethoxybenzene (0.85 mL, 5.92 mmol)

dissolved in THF (10 mL) was slowly added. The mixture was stirred at r.t. for 1 h. In a second flask fluorenone **76** (1.00 g, 2.96 mmol) was dissolved in THF (10 mL) and the freshly prepared Grignard was added slowly. The mixture was stirred at r.t. for 1 h. Sat. aq. NH₄Cl (20 mL) was added and the organic layer was separated. The aqueous layer was extracted with diethyl ether (3x 20 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaCl (20 mL) and dried over MgSO₄. Column chromatography (silica gel, 15 cm, hexane/dichloromethane 50 vol% 800 mL, 60 vol% 800 mL, 70 vol% 400 mL, 80 vol% 400 mL, 90 vol% 200 mL) yielded 1.23 g (2.58 mmol, 87%) of **77f** as a colorless solid.

¹H-NMR (500 MHz, acetone-d₆): δ/ppm = 7.75 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, H-4, H-5), 7.55 (dd, *J* = 8.1, 1.9 Hz, 2H, H-3, H-6), 7.46 (d, *J* = 1.9 Hz, 2H, H-1, H-8), 7.20 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H, H-2'), 6.80 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, H-5'), 6.64 (dd, *J* = 8.4, 2.1 Hz, 1H, H-6'), 5.46 (s, 1H, OH), 3.77 (s, 3H, 4'-OCH₃), 3.75 (s, 3H, 3'-OCH₃).

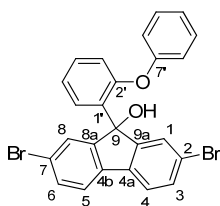
¹³C-NMR (126 MHz, acetone-d₆): δ/ppm = 154.5 (C-8a, C-9a), 150.3 (C-4'), 149.9 (C-3'), 138.7 (C-4a, C-4b), 136.5 (C-1'), 132.7 (C-3, C-6), 128.8 (C-1, C-8), 124.0 (C-1'), 123.0 (C-4, C-5), 122.5 (C-2, C-7), 118.5 (C-6'), 112.7 (C-5'), 110.5 (C-2'), 83.7 (C-9), 56.2 (4'-OCH₃), 56.1 (3'-OCH₃).

MS (+ ESI, MeOH): *m/z* = 498.9344 [M + Na]⁺ calcd. 498.9358, 514.9112 [M + K]⁺ calcd. 514.9080.

IR (solid): ν/cm⁻¹ = 3469 (OH), 3056, 3003 (Ar-H), 2934, 2834 (CH_{aliphatic}), 1591, 1510 (C=C), 1462, 1448 (CH₃), 1414, 1397, 1325, 1256 (OH), 1234, 1166, 1137, 1059, 1026, 1007, 948, 885, 843, 810, 781, 765, 734 (Ar-H), 703, 687 (C-Br).

m.p.: 89–92 °C.

2,7-Dibromo-9-(2'-phenoxyphenyl)-9H-fluoren-9-ol (**77g**)



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Diphenyl ether (0.76 g, 4.44 mmol) was dissolved in THF (5 mL) and cooled to –30 °C. *n*-Butyllithium (1.36 mL, 3.40 mmol, 2.5 M in hexane) was slowly added. The mixture was stirred at –30 °C for 30 min and at r.t. for 1 h. At –30 °C fluorenone **76** (0.50 g, 1.48 mmol) was added and the mixture was stirred at –30 °C and at r.t. for 30 min. Sat. aq. NH₄Cl (20 mL) was added and the organic layer was separated. The aqueous layer was extracted with THF (2x 15 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaCl (20 mL) and dried over MgSO₄. Column chromatography (silica gel, 15 cm, hexane/dichloromethane 0 vol% 200 mL, 5 vol% 400 mL, 10 vol% 600 mL, 15 vol% 800 mL, 20 vol% 1000 mL) yielded 0.55 g (1.08 mmol, 73%) of **77g** as a yellow solid.

¹H-NMR (500 MHz, acetone-d₆): δ /ppm = 8.40 (dd, $J = 7.4, 2.2$ Hz, 1H, H-6'), 7.52 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, H-4, H-5), 7.40–7.34 (m, 2H, H-4', H-5'), 7.33 (dd, $J = 8.0, 1.9$ Hz, 2H, H-3, H-6), 7.29 (d, $J = 1.9$ Hz, 2H, H-1, H-8), 7.07–6.98 (m, 2H, H-9', H-11'), 6.84 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, H-10'), 6.72 (dd, $J = 7.1, 2.1$ Hz, 1H, H-3'), 6.17 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H, H-8', H-12'), 5.47 (s, 1H, OH).

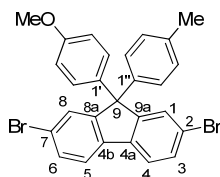
¹³C-NMR (126 MHz, acetone-d₆): δ /ppm = 157.4 (C-7'), 153.3 (C-8a, C-9a), 152.9 (C-2'), 139.6 (C-4a, C-4b), 135.6 (C-1'), 132.1 (C-3, C-6), 130.0 (C-4'), 129.6 (C-9', C-11'), 128.9 (C-6'), 127.9 (C-1, C-8), 124.9 (C-5'), 122.9 (C-10'), 122.6 (C-4, C-5), 122.0 (C-2, C-7), 121.1 (C-3'), 117.0 (C-8', C-12'), 81.3 (C-9).

MS (+ ESI, MeOH): $m/z = 488.9339$ [M – OH]⁺ calcd. 488.9484.

IR (solid): $\nu/\text{cm}^{-1} = 3539, 3408$ (OH), 3056 (Ar-H), 1704, 1599, 1577, 1491 (C=C), 1479, 1448, 1412, 1399, 1333, 1265, 1230 (OH), 1164, 1120, 1101, 1059, 1023 (CO), 1008, 955, 928, 882, 866, 811, 799, 771, 749, 738 (Ar-H), 690, 677 (C-Br).

m.p.: 176–179 °C.

2,7-Dibromo-9-(4'-methoxyphenyl)-9-*p*-tolyl-9*H*-fluorene (**78a**)



Procedure A: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Fluorenol **77a** (4.00 g, 9.30 mmol) was dissolved in anisole (17 mL) and heated up to 50 °C. CF₃SO₃H (0.82 mL, 9.30 mmol, dissolved in anisole, 2.18 mL) was slowly added and the mixture was stirred at 50 °C for 10 min. Sat. aq. NaHCO₃ (20 mL) was added and the layers were separated. The aqueous layer was extracted with ethyl acetate (20 mL). The organic layers were washed with water (15 mL), sat. aq. NaCl (10 mL) and dried over MgSO₄. Column chromatography (silica gel, 15 cm, hexane/toluene 0 vol% 600 mL, 5 vol% 1000 mL, 10 vol% 1800 mL, 15 vol% 2800 mL, 20 vol% 800 mL) yielded 3.47 g (6.66 mmol, 72%) of **78a** as a colorless solid.

Procedure B: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Fluorenol **77a** (200 mg, 0.46 mmol) was dissolved in anisole (3 mL) and heated up to 50 °C. CF₃SO₃H (5.0 μ L, 50.0 μ mol, dissolved in 0.18 mL anisole) was added slowly and the mixture was stirred at 50 °C for 30 min. Sat. aq. NaHCO₃ (20 mL) was added and the organic layer was separated. The aqueous layer was extracted with ethyl acetate (2x 20 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaCl (20 mL) and dried over MgSO₄. Column chromatography (silica gel, 18 cm, hexane/toluene 0 vol% 200 mL, 5 vol% 400 mL, 10 vol% 1000 mL, 15 vol% 600 mL, 20 vol% 300 mL) yielded 177 mg (0.34 mmol, 74%) of **78a** as a yellow solid.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 7.58 (d, J = 8.2 Hz, 2H, H-4, H-5), 7.51 (d, J = 1.7 Hz, 2H, H-1, H-8), 7.48 (dd, J = 8.2, 1.7 Hz, 2H, H-3, H-6), 7.12–7.03 (m, 6H, H-Ar), 6.80 (d, J = 8.9 Hz, 2H, H-Ar), 3.78 (s, 3H, OCH₃), 2.33 (s, 3H, PhCH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 158.6 (C-4'), 153.5 (C_{Flu}), 141.5 (C-1''), 137.9 (C_{Flu}), 136.8 (C-4''), 136.4 (C-1'), 130.8 (C-3, C-6), 129.3 (C-1, C-8), 129.2 (C-Ar), 129.0 (C-Ar), 127.8 (C-Ar), 121.8 (C_{Flu}), 121.5 (C-4, C-5), 113.8 (C-Ar), 64.6 (C-9), 55.2 (OCH₃), 20.9 (PhCH₃).

MS (EI): m/z (%) = 520.0 (32) [M]⁺ calcd. 519.9860, 517.9851 (19) [M]⁺ calcd. 517.9881, 441.8 (100) [M – Br]⁺ calcd. 441.0677, 394.5 (15), 225.4 (23), 156.7 (20), 150.7 (23), 67.3 (33).

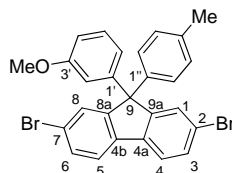
Elemental anal. for C₂₇H₂₀Br₂O₁: calcd.: C 62.33, H 3.87,

found: C 62.23, H 3.93

IR (solid): ν /cm⁻¹ = 3051, 3029 (CH_{aromatic}), 2930, 2834 (CH_{aliphatic}), 1608, 1581 (C=C), 1565, 1508, 1453, 1442 (-CH₃), 1414, 1395, 1296, 1248, 1180, 1161, 1115, 1063, 1035, 1006, 952, 928, 868, 829, 809, 790 (Ar-H), 738, 713, 675 (C-Br).

m.p.: 219–221 °C.

2,7-Dibromo-9-(3'-methoxyphenyl)-9-*p*-tolyl-9*H*-fluorene (78b)



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Fluorenol **77c** (0.50 g, 1.12 mmol) was dissolved in toluene (5 mL) and heated up to 50 °C. CF₃SO₃H (0.24 mL, 1.12 mmol) was added slowly and the mixture was stirred at 50 °C for 10 min. Sat. aq. NaHCO₃ (15 ml) was added and the organic layer was separated. The aqueous layer was extracted with ethyl acetate (2x 15 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaCl (20 mL) and dried over MgSO₄. Column chromatography (silica gel, 18 cm, hexane/ethyl acetate 0 vol% 600 mL, 1 vol% 200 mL) yielded 0.39 g (0.75 mmol, 67%) of **78b** as a yellow solid.

¹H-NMR (500 MHz, acetone-d₆): δ /ppm = 7.87 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H-4, H-5), 7.61 (d, J = 1.8 Hz, 2H, H-1, H-8), 7.58 (dd, J = 8.1, 1.9 Hz, 2H, H-3, H-6), 7.22 (t, J = 8.0 Hz, 1H, H-5'), 7.13–6.07 (m, 4H, H-2'', H-3'', H-5'', H-6''), 6.86–6.84 (m, 1H, H-4'), 6.77–6.75 (m, 1H, H-6'), 6.71–6.70 (m, 1H, H-2''), 3.69 (s, 3H, OCH₃), 2.28 (s, 3H, PhCH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, acetone-d₆): δ = 160.7 (C-3'), 154.2 (C-8a, C-9a), 147.02 (C-1'), 142.1 (C-1''), 139.1 (C-4a, C-4b), 137.8 (C-4''), 131.9 (C-3, C-6), 130.53 (C-5'), 130.1 (C-3'', C-5''), 130.0 (C-2'',

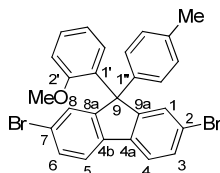
C-6''), 128.7 (C-1, C-8), 123.2 (C-4, C-5), 122.3 (C-2, C-7), 121.1 (C-6'), 115.4 (C-2'), 112.5 (C-4'), 66.3 (C-9), 55.5 (OCH₃), 20.9 (PhCH₃).

MS (EI): m/z (%) = 522.0 (21), 520.1 (42), 518.1 (22) [M]⁺ calcd. 517.9881, 517.9833 [M]⁺ calcd. 517.9881, 442.0 (29), 441.1 (100), 440.2 (30), 439.3 (96) [M – Br]⁺ calcd. 439.0692, 345.1 (18), 253.1 (19), 252.2 (18), 172.7 (16), 151.2 (15).

IR (solid): ν/cm^{-1} = 3056, 3023, 2987 (Ar-H), 2936, 2833 (CH_{aliphatic}), 1595, 1582, 1509 (C=C), 1486, 1448 (CH₃), 1432, 1410, 1395 (CH₃), 1313, 1291, 1254, 1188, 1162, 1140, 1117, 1106, 1090, 1061, 1051, 1021, 1007, 967, 936, 873, 809, 790, 781, 768, 738, 722 (Ar-H), 700, 679 (C-Br).

m.p.: 174–176 °C.

2,7-Dibromo-9-(2'-methoxyphenyl)-9-*p*-tolyl-9*H*-fluorene (78c)



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Fluorenol **77d** (0.50 g, 1.12 mmol) was dissolved in toluene (10 mL) and heated up to 50 °C. CF₃SO₃H (0.24 mL, 1.12 mmol) was added slowly and the mixture was stirred at 50 °C for 30 min. Sat. aq. NaHCO₃ (20 ml) was added and the organic layer was separated. The aqueous layer was extracted with ethyl acetate (2x 15 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaCl (20 mL) and dried over MgSO₄. Column chromatography (silica gel, 18 cm, hexane/dichloromethane 0 vol% 200 mL, 5 vol% 300 mL, 10 vol% 400 mL, 15 vol% 800 mL) yielded 0.19 g (0.37 mmol, 33%) of **78c** as a light brown solid.

¹H-NMR (500 MHz, acetone-d₆): δ/ppm = 7.86 (d, J = 8.6 Hz, 2H, H-4, H-5), 7.59–7.56 (m, 4H, H-3, H-6, H-1, H-8), 7.13–7.06 (m, 6H, H-Ar), 6.87–6.83 (m, 2H, H-Ar), 3.75 (s, 3H, OCH₃), 2.27 (s, 3H, PhCH₃).

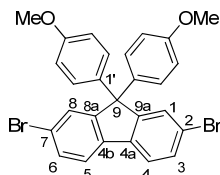
¹³C-NMR (126 MHz, acetone-d₆): δ/ppm = 159.9 (C-2'), 154.8 (C-8a, C-9a), 142.6 (C-Ar), 139.0 (C-4a, C-4b), 137.6 (C-4''), 137.2 (C-Ar), 131.8 (C-3, C-6), 130.1 (C-Ar), 130.0 (C-Ar), 129.9 (C-Ar), 128.6 (C1, C-8), 123.2 (C-2, C-7), 122.3 (C-3, C-5), 114.8 (C-Ar), 65.7 (C-9), 55.5 (OCH₃), 20.9 (PhCH₃).

MS (EI): m/z (%) = 522.2 (16), 520.4 (29), 518.1 (14) [M]⁺ calcd. 517.9881, 517.9848 [M]⁺ calcd. 517.9881, 442.1 (26), 441.2 (86), 440.1 (26), 439.2 (96) [M – Br]⁺ calcd. 439.0692, 226.3 (24), 171.1 (100), 157.2 (17), 151.3 (19), 150.1 (18), 149.2 (24), 129.2 (15), 125.4 (18), 113.3 (21), 112.3 (29), 97.3 (17), 84.3 (16), 83.4 (29), 71.3 (51), 70.3 (39), 69.5 (20), 57.3 (63), 55.3 (34).

IR (solid): ν/cm^{-1} = 3051, 3019, 2997, 2960 (Ar-H), 2928, 2834 ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$), 1885, 1728, 1608, 1579, 1569, 1508(C=C), 1445 (CH_3), 1414, 1395 (CH_3), 1296, 1277, 1248, 1180, 1161, 1115, 1063, 1035, 1006, 952, 928, 868, 829, 809, 790, 772, 738 (Ar-H), 728, 713, 703, 675 (C-Br).

m.p.: 210–213 °C.

2,7-Dibromo-9,9-bis(4'-methoxyphenyl)-9H-fluorene (78d)



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Fluorenol **77b** (0.50 g, 1.12 mmol) was dissolved in anisole (8 mL) and heated up to 50 °C. $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (0.24 mL, 1.12 mmol, dissolved in 2 mL anisole) was added slowly and the mixture was stirred at 50 °C for 30 min. Sat. aq. NaHCO_3 (20 mL) was added and the organic layer was separated. The aqueous layer was extracted with ethyl acetate (2x 15 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaCl (20 mL) and dried over MgSO_4 . Column chromatography (silica gel, 10 cm, hexane/ethyl acetate 3 vol% 800 mL, 5 vol% 400 mL) yielded 0.49 g (0.91 mmol, 81%) of **78d** as a colorless solid.

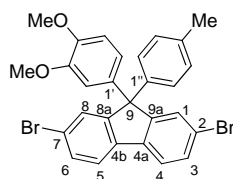
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, acetone- d_6): δ/ppm = 7.85 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H-4, H-5), 7.56 (m, 4H, H-3, H-6, H-1, H-8), 7.11 (d, J = 9.0 Hz, H-2', H-6'), 6.84 (d, J = 9.0 Hz, H-3', H-5'), 3.75 (s, 6H, OCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, acetone- d_6): δ/ppm = 159.8 (C-4'), 155.0 (C-8a, C-9a), 138.9 (C-2, C-7), 137.3 (C-1'), 131.7 (C-3, C-6), 129.9 (C-1, C-8), 129.8 (C-2', C-6'), 123.2 (C-4, C-5), 122.3 (C-4a, C-4b), 114.7 (C-3', C-5'), 65.3 (C-9), 55.5 (OCH_3).

MS (EI): m/z (%) = 538.6 (17), 536.4 (31), 534.2 (18) $[\text{M}]^+$ calcd. 533.9830, 533.9823 $[\text{M}]^+$ calcd. 533.9825, 458.3 (30), 457.4 (91), 456.5 (28), 455.5 (100) $[\text{M} - \text{Br}]^+$ calcd. 455.0641, 228.7 (15), 226.1 (24).

IR (solid): ν/cm^{-1} = 3056, 3002 (Ar-H), 2949, 2931, 2891, 2834 ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$), 1608, 1582, 1565, 1507 (C=C), 1452 (CH_3), 1415, 1395, 1294, 1247, 1178, 1114, 1063, 1034, 1006, 949, 921, 869, 826, 809, 737, 730(Ar-H), 714, 703, 675 (C-Br).

m.p.: 187–190 °C.

2,7-Dibromo-9-(3',4'-dimethoxyphenyl)-9-*p*-tolyl-9*H*-fluorene (78e)

The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Fluorenol **77e** (0.58 g, 1.26 mmol) was dissolved in toluene (5 mL) and heated up to 50 °C. CF₃SO₃H (0.26 mL, 1.26 mmol) was added slowly and the mixture was stirred at 50 °C for 30 min. Sat. aq. NaHCO₃ (15 ml) was added and the organic layer was separated. The aqueous layer was extracted with ethyl acetate (2x 15 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaCl (20 mL) and dried over MgSO₄. Column chromatography (silica gel, 15 cm, hexane/dichloromethane 0 vol% 400 mL, 5 vol% 200 mL, 10 vol% 200 mL, 15 vol% 400 mL, 20 vol% 200 mL, 25 vol% 400 mL, 30 vol% 1000 mL) yielded 0.32 g (0.58 mmol, 46%) of **78e** as a yellow solid.

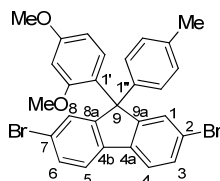
¹H-NMR (500 MHz, acetone-d₆): δ/ppm = 7.86 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, H-4, H-5), 7.61 (d, *J* = 1.8 Hz, 2H, H-1, H-8), 7.57 (dd, *J* = 8.1, 1.8 Hz, 2H, H-3, H-6), 7.13–7.06 (m, 4H, H-Ar), 6.89–6.80 (m, 2H, H-Ar), 6.62 (dd, *J* = 8.4, 2.3 Hz, 1H, H-5'), 3.76 (s, 3H, 4'-OCH₃), 3.65 (s, 3H, 3'-OCH₃), 2.28 (s, 3H, PhCH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, acetone-d₆): δ/ppm = 154.7 (C-8a, C-9a), 150.2 (C-4'), 149.9 (C-3'), 142.5 (C-Ar), 139.1 (C-4a, C-4b), 137.7 (C-Ar), 137.6 (C-1'), 131.8 (C-3, C-6), 130.1 (C-1, C-8), 128.7 (C-Ar), 123.2 (C-4, C-5), 122.2 (C-2, C-7), 121.7 (C-Ar), 121.1 (C-6'), 113.6 (C-5'), 112.6 (C-2'), 66.0 (C-9), 56.3 (4'-OCH₃), 56.1 (3'-OCH₃), 21.0 (PhCH₃).

MS (EI): *m/z* (%) = 551.9 (36), 550.9 (22), 548.1 (35) [M]⁺ calcd. 547.9987, 547.9971 [M]⁺ calcd. 547.9987, 471.9 (35), 470.9 (100), 469.9 (37), 468.9 (94) [M – Br]⁺ calcd. 469.0798, 391.1 (13) [M – 2Br]⁺ calcd. 391.1693, 137.7 (77), 123.1 (34), 95.2 (29), 77.2 (26).

IR (solid): ν/cm⁻¹ = 3061, 2998, 2949 (Ar-H), 2931, 2833 (CH_{aliphatic}), 1592, 1507 (C=C), 1448 (CH₃), 1412, 1395 (CH₃), 1329, 1255, 1239, 1189, 1171, 1141, 1124, 1061, 1027, 1007, 978, 952, 934, 877, 855, 838, 809, 793, 762, 738 (Ar-H), 723, 705, 681 (C-Br).

m.p.: 69–73 °C.

2,7-Dibromo-9-(2',4'-dimethoxyphenyl)-9-*p*-tolyl-9*H*-fluorene (78f)

The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Fluorenol **77a** (0.50 g, 1.15 mmol) was dissolved in 1,3-dimethoxybenzene (5 mL) and heated up to 50 °C. $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (0.25 mL, 1.15 mmol) was added slowly and the mixture was stirred at 50 °C for 30 min. Sat. aq. NaHCO_3 (15 ml) was added and the organic layer was separated. The aqueous layer was extracted with ethyl acetate (3x 15 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaCl (20 mL) and dried over MgSO_4 . Column chromatography (silica gel, 15 cm, hexane/dichloromethane 0 vol% 400 mL, 5 vol% 1200 mL) yielded 0.24 g (0.43 mmol, 37%) of **78f** as a colorless solid.

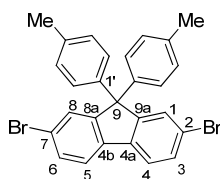
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, acetone- d_6): $\delta/\text{ppm} = 7.83$ (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, H-4, H-5), 7.69 (d, $J = 1.8$ Hz, 2H, H-1, H-8), 7.55 (dd, $J = 8.1, 1.9$ Hz, 2H, H-3, H-6), 7.05 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, C-3'', C-5''), 6.97 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, C-2'', C-6''), 6.77 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, H-6'), 6.63 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H, H-3'), 6.39 (dd, $J = 8.7, 2.5$ Hz, 1H, H-5'), 3.77 (s, 3H, 4'- OCH_3), 3.50 (s, 3H, 2'- OCH_3), 2.25 (s, 3H, PhCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, acetone- d_6): $\delta/\text{ppm} = 161.7$ (C-4'), 160.1 (C-2'), 154.9 (C-8a, C-9a), 142.6 (C-1''), 139.1 (C-4a, C-4b), 136.6 (C-4''), 131.5 (C-3, C-6), 130.2 (C-6'), 130.2 (C-1, C-8), 129.8 (C-3'', C-5''), 126.6 (C-2'', C-6''), 124.9 (C-1'), 122.9 (C-4, C-5), 122.0 (C-2, C-7), 105.5 (C-5'), 101.6 (C-3'), 64.3 (C-9), 55.7 (2'- OCH_3), 55.6 (4'- OCH_3), 20.9 (PhCH_3).

MS (EI): m/z (%) = 552.3 (48), 550.8 (26), 549.8 (78), 548.0 (38) $[\text{M}]^+$ calcd. 547.9987, 547.9965 $[\text{M}]^+$ calcd. 547.9987, 471.4 (36), 470.7 (100), 469.9 (37), 469.0 (84) $[\text{M} - \text{Br}]^+$ calcd. 469.0798, 391.0 (39) $[\text{M} - 2\text{Br}]^+$ calcd. 391.1693, 390.2 (34), 389.1 (21), 374.7 (20), 346.3 (21), 344.4 (21), 298.5 (19), 266.8 (18), 252.7 (20), 251.7 (24), 235.1 (21), 234.1 (20), 156.8 (16), 156.4 (21), 150.7 (23), 149.8 (28), 148.9 (16), 144.1 (17), 143.4 (18), 138.0 (26), 104.8 (27).

IR (solid): $\nu/\text{cm}^{-1} = 3045, 3003, 2935$ (Ar-H), 2835 ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$), 1607, 1581, 1501 (C=C), 1447 (CH_3), 1414, 1393 (CH_3), 1306, 1288, 1263, 1247, 1208, 1184, 1158, 1131, 1114, 1104, 1061, 1044, 1030, 1006, 949, 928, 907, 870, 835, 808, 775, 736 (Ar-H), 704, 675 (C-Br).

m.p.: 211–213 °C.

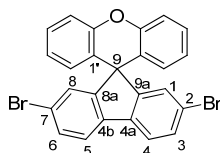
2,7-Dibromo-9,9-di-*p*-tolyl-9*H*-fluorene (78g)

The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Fluorenol **77a** (0.50 g, 1.16 mmol) was dissolved in toluene (15 mL) and heated up to 50 °C. CF₃SO₃H (0.25 mL, 1.16 mmol) was added slowly and the mixture was stirred at 50 °C for 30 min. Sat. aq. NaHCO₃ (20 ml) was added and the organic layer was separated. The aqueous layer was extracted with ethyl acetate (2x 15 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaCl (20 mL) and dried over MgSO₄. Column chromatography (silica gel, 30 cm, hexane/ethyl acetate 0 vol% 600 mL, 0.25 vol% 800 mL, 0.5 vol% 400 mL) yielded 0.31 g (0.61 mmol, 71%) of **78g** as a light brown solid.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 7.58 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, H-4, H-5), 7.50 (d, *J* = 1.4 Hz, 2H, H-1, H-8), 7.48 (dd, *J* = 8.1, 1.8 Hz, 2H, H-3, H-6), 7.09–7.03 (m, 8H, H-Ar), 2.32 (s, 6H, CH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 153.5 (C-8a, C-9a), 141.7 (C-1'), 138.2 (C-4a, C-4b), 137.0 (C-4'), 130.9 (C-3, C-6), 129.5 (C-1, C-8), 129.4 (C-2', C-6'), 128.0 (C-3', C-5'), 122.0 (C-2, C-7), 121.7 (C-4, C-5), 65.2 (C-9), 21.1 (CH₃).

NMR data are in agreement with the reported values.^[92]

2,7-Dibromospiro[fluorene-9,9'-xanthene] (78h)

The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Fluorenol **77g** (0.40 g, 0.79 mmol) was dissolved in dichloromethane (10 mL) and CF₃SO₃H (0.17 mL, 0.79 mmol) was added slowly. The mixture was stirred at r.t. for 30 min. Sat. aq. NaHCO₃ (15 ml) was added and the organic layer was separated. The aqueous layer was extracted with ethyl acetate (2x 15 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaCl (20 mL) and dried over MgSO₄ to yield 0.30 g (0.62 mmol, 78%) of **78h** as a light yellow solid.

¹H-NMR (500 MHz, acetone-d₆): δ/ppm = 7.63 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, H-4, H-5), 7.50 (dd, *J* = 8.2, 1.7 Hz, 2H, H-3, H-6), 7.26 (d, *J* = 1.7 Hz, 2H, H-1, H-8), 7.26–7.24 (m, 4H, H-Ar), 6.89–6.77 (m, 2H, H-Ar), 6.39 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H, H-Ar).

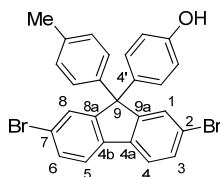
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, acetone- d_6): δ/ppm = 156.7 (C-8a, C-9a), 151.3 (C-Ar), 137.7 (C-4a, C-4b), 131.5 (C-3, C-6), 129.2 (C-1, C-8), 128.9 (C-Ar), 127.9 (C-Ar), 123.7 (C-Ar), 123.2 (C-Ar), 122.6 (C-4, C-5), 121.5 (C-2, C-7), 117.3 (C-Ar), 54.4 (C-9).

MS (EI): m/z (%) = 491.8 (52), 490.8 (48), 489.8 (88), 488.8 (53), 487.9 (51) $[\text{M}]^+$ calcd. 487.9411, 487.9404 $[\text{M}]^+$ calcd. 487.9411, 487.0 (19), 412.4 (27), 411.4 (83), 410.3 (34), 409.3 (100) $[\text{M} - \text{Br}]^+$ calcd. 409.0223, 407.3 (19) 330.3 (34), 328.8 (71), 327.8 (15), 327.2 (35), 301.9 (19), 301.1 (21), 300.3 (47), 298.0 (24), 165.3 (20), 164.8 (75), 164.3 (64), 163.6 (37), 163.3 (40), 150.4 (19), 149.9 (51), 149.4 (21), 148.8 (53), 147.9 (22), 136.8 (27), 135.7 (17).

IR (solid): ν/cm^{-1} = 3077, 3040 (Ar-H), 2924, 2848 ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$), 1601, 1589, 1571, 1478 (C=C), 1441, 1410, 1399, 1310, 1286, 1264, 1241, 1215, 1165, 1128, 1097, 1060, 1038 (CO), 1006, 951, 884, 859, 848, 813, 749, 734 (Ar-H), 719, 704, 669 (C-Br).

m.p.: 245–247 °C.

4'-(2,7-dibromo-9-*p*-tolyl-9H-fluoren-9-yl) phenol (**78i**)



Procedure A: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Fluorenone **77a** (100 mg, 0.23 mmol) and phenol (216 mg, 2.30 mmol) were dissolved in dichloromethane (2.6 mL). $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (20.0 μL , 0.23 mmol, dissolved in dichloromethane, 0.4 mL) was slowly added and the mixture was stirred at r.t. for 2 h. Sat. aq. NaHCO_3 (10 mL) was added and the layers were separated. The aqueous layer was extracted with dichloromethane (10 mL). The organic layers were washed with water (10 mL), sat. aq. NaCl (10 mL) and dried over MgSO_4 . The reaction yielded 170 mg crude product. No product **78i** was observed.

Procedure B: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Fluorenone **77a** (100 mg, 0.23 mmol) was dissolved in phenol (2.16 g, 23.0 mmol) and heated up to 50 °C. $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (20.0 μL , 0.23 mmol) was added slowly and the mixture was stirred at 50 °C for 2 h. Sat. aq. NaHCO_3 (10 mL) was added and the layers were separated. The aqueous layer was extracted with ethyl acetate (10 mL). The organic layers were washed with water (10 mL), sat. aq. NaCl (10 mL) and dried over MgSO_4 . Column chromatography (silica gel, 15 cm, hexane/ethyl acetate 0 vol% 50 mL, 1 vol% 200 mL, 3 vol% 400 mL, 5 vol% 600 mL) yielded 107 mg (0.21 mmol, 91%) of **78i** as a colorless solid.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 7.57 (d, J = 7.9 Hz, 2H, H-4, H-5), 7.55–7.41 (m, 4H, H-1, H-3, H-6, H-8), 7.16–6.96 (m, 6H, H-Ar), 6.71 (d, J = 8.2 Hz, 2H, H-2', H-6'), 4.88 (s, 1H, OH), 2.32 (s, 3H, PhCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}^{10}$ (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 154.5 (C-1'), 153.4 (C_{Flu}), 141.5 (C-Ar), 137.9 (C_{Flu}), 136.8 (C-Ar), 136.7 (C-4'), 130.8 (C-3, C-6), 129.3 (C-1, C-8), 129.2 (C-Ar), 127.8 (C-Ar), 121.8 (C_{Flu}), 121.5 (C-4, C-5), 115.3 (C-2', C-6'), 64.6 (C-9), 20.9 (PhCH_3).

MS (EI, MeOH): m/z (%) = 505.9 (44) [M^+] calcd. 505.9704, 503.9696 (20) [M^+] calcd. 503.9724, 427.5 (100) [$\text{M} - \text{Br}$] $^+$ calcd. 427.0521, 346.5 (59), 330.7 (24), 255.0 (19), 251.7 (17), 225.5 (22), 156.4 (23), 149.8 (23), 69.0 (24), 67.3 (16).

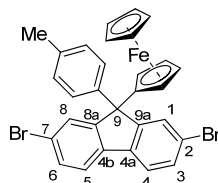
Elemental anal.¹¹ for $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}_1$: calcd.: C 61.69, H 3.58

found: C 61.54, H 4.07

IR (solid): ν/cm^{-1} = 3531, 3365 (OH), 3051, 3023 ($\text{CH}_{\text{aromatic}}$), 2922, 2859 ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$), 1610, 1594 (C=C), 1570, 1508, 1451, 1446 (CH_3), 1395, 1263, 1248, 1175, 1110, 1061, 1020, 1006, 952, 929, 868, 830, 810 (Ar-H), 738, 727, 714, 675.

m.p.: 223–225 °C.

2,7-Dibromo-9-ferrocenyl-9-*p*-tolyl-9*H*-fluorene (78j)

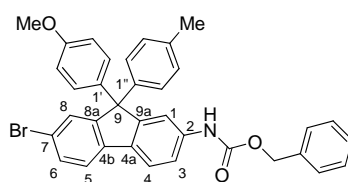


Procedure A: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Fluorenone **77a** (100 mg, 0.23 mmol) and ferrocene (428 mg, 2.30 mmol) were dissolved in dichloromethane (2.6 mL) and $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (20.0 μL , 0.23 mmol, dissolved in dichloromethane, 0.4 mL) was added slowly. The mixture was stirred at r.t. for 2 h. Sat. aq. NaHCO_3 (10 mL) was added and the layers were separated. The aqueous layer was extracted with dichloromethane (10 mL). The organic layers were washed with water (10 mL), sat. aq. NaCl (10 mL) and dried over MgSO_4 . The reaction yielded 450 mg crude product. No product **78j** was observed.

Procedure B: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Fluorenone **77a** (100 mg, 0.23 mmol) and ferrocene (428 mg, 2.30 mmol) were dissolved in THF (3 mL) heated up to 50 °C. $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (20.0 μL , 0.23 mmol, dissolved in THF, 0.8 mL) was slowly added and the mixture was stirred at 50 °C for 1 h. Sat. aq. NaHCO_3 (10 mL) was added and the layers were separated. The aqueous layer was extracted with ethyl acetate (10 mL). The organic layers were washed with water (10 mL), sat. aq. NaCl (10 mL) and dried over MgSO_4 . The reaction yielded 484 mg crude product. No product **78j** was observed.

¹⁰ One C atom is missing possibly by overlay.

¹¹ A better elemental anal. could not be obtained.

Benzyl 7-bromo-9-(4'-methoxyphenyl)-9-*p*-tolyl-9*H*-fluoren-2-yl-carbamate (79)

Procedure A (general description): The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Base, catalyst, ligand solvent and reaction time were used as described in table 9.1. Fluorene **78a** (0.10 – 0.19 mmol), benzyl carbamate (1.1 equiv.) and the base (1.5 equiv. or 2.0 equiv.) were weighed in a vial and transferred into the glove box. In the glove box the palladium catalyst (5 mol%), the ligand (10 mol%) and the solvent (1.0 or 1.5 mL, 0.1 M) were added. The mixture was stirred at r.t. for 15 min and at 100 °C for further 16–22 h. The crude product was filtered with ethyl acetate through a pad of silica gel (0.5 cm) and analysed by MS (ESI). No product was observed in those reactions.

Table 9.1: Reaction conditions for the amidation of fluorene **78a**.

Entry	Base	Catalyst	Ligand	Solvent	Time
1	Cs ₂ CO ₃ (1.5 equiv.)	Pd(OAc) ₂	X-Phos	Dioxane	16 h
2	Cs ₂ CO ₃ (1.5 equiv.)	Pd(OAc) ₂	X-Phos	Toluene	17 h
3	Cs ₂ CO ₃ (1.5 equiv.)	Pd(OAc) ₂	Xantphos	Dioxane	20 h
4	NaOtBu (2.0 equiv.)	Pd(OAc) ₂	PtBu ₃	Toluene	17 h
5	Cs ₂ CO ₃ (1.5 equiv.)	Pd(OAc) ₂	X-Phos	Dioxane	16 h

Procedure B: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Compound **78a** (150 mg, 0.29 mmol), benzyl carbamate (66.0 mg, 0.44 mmol), CuI (5.50 mg, 29.0 μmol), *N,N*-dimethylethylenediamine (6.30 μL, 58.0 μmol) and K₂CO₃ (100 mg, 0.73 mmol) were added in a reaction vial and dissolved in toluene (3 mL). The mixture was stirred at r.t. for 15 min and at 120 °C for further 65 h. The crude product was filtered with ethyl acetate through a pad of silica gel (0.5 cm). Column chromatography (silica gel, deactivated, 25 cm, hexane/toluene 0 vol% 100 mL, 10 vol% 200 mL, 20 vol% 200 mL, 30 vol% 300 mL, 40 vol% 400 mL, 50 vol% 600 mL, 60 vol% 600 mL, 70 vol% 800 mL, 80 vol% 200 mL, 90 vol% 200 mL, 100 vol% 300 mL) yielded 67.0 mg (0.11 mmol, 39%) of **79** as a bright yellow solid. Additionally, 67.0 mg (0.13 mmol, 45%) of substrate **78a** was isolated.

¹H-NMR (500 MHz, acetone-d₆): δ/ppm = 8.88 (s, 1H, NH), 7.81 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, H-5), 7.76–7.73 (m, 2H, H-4, H-8), 7.62–7.58 (m, 1H, H-1, H-6), 7.54 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H, H-1), 7.51 (dd, *J* = 8.2, 1.7 Hz, 2H, H-3), 7.42–7.29 (m, 5H, H_{Cbz}), 7.13–7.06 (m, 6H, H-2', H-6', H-2'', H-3'', H-5'', H-6''), 6.85–6.81 (m, 2H, H-3', H-5'), 5.15 (s, 2H, OCH₂Ph), 3.73 (s, 3H, OCH₃), 2.26 (s, 3H, PhCH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, acetone-d₆): δ/ppm = 159.6 (C-4'), 154.8 (C_{Flu}), 154.2 (OC(O)NH), 153.5 (C_{Flu}), 143.3 (C-1''), 140.4 (C_{Flu}), 140.1 (C_{Flu}), 137.9 (C-1'), 137.7 (C_{Cbz}-1), 137.2 (C-4''), 134.2 (C_{Flu}), 131.4 (C-3), 129.89 (C-2'', C-3'', C-5'', C-6''), 129.86 (C-2', C-6'), 129.80 (C-1), 129.2 (C_{Cbz}), 128.87 (C_{Cbz}),

128.82 (C_{Cbz}-4), 128.7 (C-2'', C-3'', C-5'', C-6''), 122.2 (C-4), 121.7 (C-5), 120.7 (C_{Flu}), 118.8 (C-6), 116.8 (C-8), 114.5 (C-3', C-5'), 67.0 (OCH₂Ph), 65.5 (C-9), 55.5 (OCH₃), 20.9 (PhCH₃).

MS (EI, MeOH): m/z (%) = 589.1268 (3) [M]⁺ calcd. 589.1253, 529.0 (12), 484.1 (18), 483.1 (61), 482.2 (16), 481.2 (53), 403.0 (27), 402.0 (100).

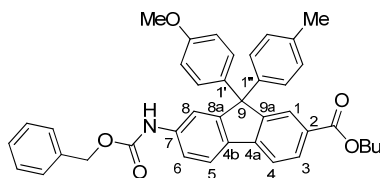
Elemental anal. for C₃₅H₂₈BrN₁O₃: calcd.: C 71.19, H 4.78, N 2.37

found: C 71.36, H 4.76, N 2.35

IR (solid): ν/cm^{-1} = 3392, 3321 (NH), 3031 (CH_{aromatic}), 2952, 2835 (CH_{aliphatic}), 1710 (OC(O)NH), 1608, 1595 (C=C), 1529 (NH), 1507, 1453, 1426 (CH₃), 1400, 1345, 1300, 1283 (C-O), 1247 (C-O), 1212, 1179, 1157, 1114, 1054, 1029, 970, 932, 870, 811 (Ar-H), 765, 737, 697.

m.p.: 101–104 °C.

Butyl 7-(benzyloxycarbamate)-9-(4'-methoxyphenyl)-9-*p*-tolyl-9*H*-fluorene-2-carboxylate (**80**)



The reaction was performed under a CO gas atmosphere. Compound **79** (100 mg, 0.17 mmol), Pd(OAc)₂ (2.0 mg, 8.5 μmol), triphenylphosphine (17.8 mg, 68.0 μmol) and NEt₃ (36.0 μL, 0.26 mmol) were dissolved in *n*-butanol/DMF (5 mL, 10:1). The mixture was purged with CO (3x vacuum/CO) and stirred at 130 °C for 17 h under CO atmosphere (1 atm.). The crude product was filtered with ethyl acetate through a pad of silica gel (0.5 cm, deactivated). Column chromatography (silica gel, deactivated, 11 cm, hexane/toluene 80 vol% 200 mL, 90 vol% 400 mL, 100 vol% 200 mL) yielded 89.0 mg (0.15 mmol, 88%) of **80** as a colorless solid.

¹H-NMR (500 MHz, acetone-*d*₆): δ/ppm = 8.94 (s, 1H, NH), 8.06–8.03 (m, 2H, H-1, H-2), 7.90 (d, J = 8.5 Hz, 1H, H-3), 7.89 (d, J = 8.5 Hz, 1H, H-5), 7.82 (s, 1H, H-8), 7.68–7.63 (m, 1H, H-6), 7.43–7.29 (m, 5H, H_{Cbz}), 7.15–7.05 (m, 6H, H-2', H-6', H-2'', H-3'', H-5'', H-6''), 6.85–6.80 (m, 2H, H-3', H-5'), 5.16 (s, 2H, -OCH₂Ph), 4.29 (t, J = 6.9 Hz, 2H, α -CH₂), 3.72 (s, 3H, -OCH₃), 2.26 (s, 3H, PhCH₃), 1.74–1.67 (m, 2H, β -CH₂), 1.48–1.40 (m, 2H, γ -CH₂), 0.95 (t, J = 7.5 Hz, 3H, CH₂CH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, acetone-*d*₆): δ/ppm = 166.7 (CO₂Bu), 159.6 (C-4'), 154.9 (C_{Flu}), 154.2 (OC(O)NH), 152.7 (C_{Flu}), 145.5 (C_{Flu}), 143.4 (C-1''), 141.1 (C_{Flu}), 138.0 (C-1'), 137.7 (C_{Cbz}-1), 137.2 (C-4''), 134.1 (C_{Flu}), 130.0 (C-2), 129.87 (C-3'', C-5''), 129.85 (C-2', C-6'), 129.6 (C_{Flu}), 129.2 (C_{Cbz}), 128.88 (C_{Cbz}), 128.83 (C_{Cbz}), 128.7 (C-2'', C-6''), 127.7 (C-1), 122.5 (C-5), 120.4 (C-3), 118.8 (C-6), 116.8 (C-8), 114.5 (C-3', C-5'), 67.0 (-OCH₂Ph), 65.4 (C-9, α -CH₂), 65.2 (C-9, α -CH₂), 55.4 (-OCH₃), 31.5 (β -CH₂), 20.9 (PhCH₃), 19.9 (γ -CH₂), 14.0 (CH₂CH₃).

MS (EI, MeOH): m/z (%) = 634.2543 (100) $[M + Na]^+$ calcd. 634.2564, 650.2276 (15) $[M + K]^+$ calcd. 650.2303, 1245.5172 (9) $[2M + Na]^+$ calcd. 1245.5236.

Elemental anal. for $C_{35}H_{28}Br_1N_1O_3$: calcd.: C 78.54, H 6.10, N 2.29

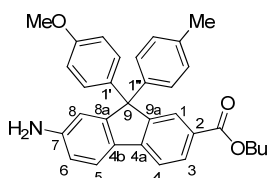
found: C 78.56, H 6.13, N 2.25

IR (solid): ν/cm^{-1} = 3316 (NH), 3035 ($CH_{aromatic}$), 2957, 2928, 2869 ($CH_{aliphatic}$), 1731 (CO_2Bu), 1709 ($OC(O)NH$), 1691, 1605, 1594 ($C=C$), 1537 (NH-carbamate), 1507, 1465, 1427 (CH_3), 1413, 1352, 1282 (C-O), 1246 (C-O), 1210, 1179, 1158, 1114, 1088, 1052, 977, 903, 879, 825, 735, 697.

m.p.: 84–87 °C.

UV/Vis ($c = 1 \cdot 10^{-5}$ M, MeCN): λ/nm ($\epsilon/M^{-1} cm^{-1}$) = 328 (19900 \pm 200).

Butyl 7-amino-9-(4'-methoxyphenyl)-9-*p*-tolyl-9H-fluorene-2-carboxylate (83)



Pd on activated charcoal (10%) (7.7 mg, 7.30 μ mol) were added to a solution of compound **80** (45.0 mg, 73.0 μ mol) in THF/AcOH (3 mL, 4:1). The reaction mixture was degassed (3x vacuum/argon) and stirred at r.t. for 2 h under H_2 atmosphere (1 atm.). The solution was filtered over celite and the solvent was removed *in vacuum*. Column chromatography (silica gel, deactivated, 11 cm, toluene/dichloromethane 0 vol% 80 mL, 10 vol% 100 mL, 20 vol% 200 mL) yielded 89.0 mg (75.0 μ mol, quant.) of **83** as a yellow solid.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 8.04–7.96 (m, 2H, H_{Flu}), 7.62 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, H_{Flu}), 7.58 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, H_{Flu}), 7.15–7.01 (m, 6H, H-Ar), 6.79–6.74 (m, 2H, H-Ar), 6.71–6.66 (m, 2H, H-Ar), 4.27 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H, α - CH_2) 3.76 (s, 3H, OCH_3), 2.30 (s, 3H, $PhCH_3$), 1.76–1.66 (m, 2H, β - CH_2), 1.50–1.39 (m, 2H, γ - CH_2), 0.97 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, CH_2CH_3).

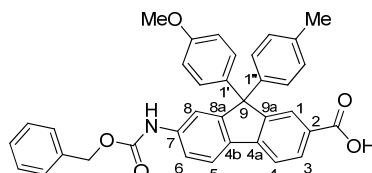
^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 166.9 (CO_2Bu), 158.3 (C-Ar), 154.7 (C-Ar), 150.9 (C-Ar), 147.1 (C-Ar), 145.1 (C-Ar), 142.6 (C-Ar), 137.6 (C-Ar), 136.2 (C-Ar), 129.8 (C-Ar), 129.24 (C-Ar), 129.20 (C-Ar), 129.0 (C-Ar), 128.0 (C-Ar), 127.8 (C-Ar), 127.0 (C-Ar), 122.0 (C-Ar), 118.3 (C-Ar), 114.8 (C-Ar), 113.6 (C-Ar), 112.6 (C-Ar), 64.6 (C-9, α - CH_2), 64.2 (C-9, α - CH_2), 55.2 (OCH_3), 30.8 (β - CH_2), 20.9 ($PhCH_3$), 19.3 (γ - CH_2), 13.8 (CH_2CH_3).

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 478.2369 (13) $[M + H]^+$ calcd. 478.2377, 500.2195 (100) $[M + Na]^+$ calcd. 500.2196.

IR (solid): ν/cm^{-1} = 3475, 3373 (NH₂), 3029 (CH_{aromatic}), 2957, 2928, 2864 (CH_{aliphatic}), 1702 (CO₂Bu), 1600, 1581 (C=C), 1508, 1466 (NH₂), 1421 (CH₃), 1384, 1356, 1280 (C-O), 1247 (C-O), 1214, 1180, 1157, 1114, 1089, 1034, 823, 783 (Ar-H), 757, 738.

m.p.: 89–92 °C.

7-(Benzyloxycarbamate)-9-(4'-methoxyphenyl)-9-*p*-tolyl-9*H*-fluorene-2-carboxylic acid (84)



NaOH (31.0 mg, 0.78 mmol) was added to a solution of compound **80** (160 mg, 0.26 mmol) in dioxane/water (18 mL, 5:1). The reaction mixture was stirred at 80 °C for 3 h. Sat. aq. NH₄Cl (20 mL) and ethyl acetate (40 mL) were added. The aqueous layer was extracted with ethyl acetate (2x 40 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaCl (20 mL) and dried over MgSO₄. Column chromatography (silica gel, 31 cm, dichloromethane/0.1 vol% AcOH) yielded 120 mg (0.22 mmol, 85%) of **84** as a yellow solid. Additionally, 15.0 mg (0.02 mmol, 9%) of substrate **80** was isolated.

¹H-NMR (500 MHz, acetone-*d*₆): δ/ppm = 8.92 (s, 1H, -NH), 8.08 (dd, J = 7.9, 1.7 Hz, 1H, H-3), 8.05 (s, 1H, H-1), 7.92 (d, J = 7.9 Hz, 1H, H-4), 7.92 (d, J = 8.5 Hz, 1H, H-5), 7.81 (s, 1H, H-8), 7.67–7.62 (m, 1H, H-6), 7.45–7.28 (m, 5H, H_{Cbz}), 7.15–7.10 (m, 2H, H-2', H-6'), 7.10–7.07 (m, 4H, H-2'', H-3'', H-5'', H-6''), 6.85–6.82 (m, 2H, H-3', H-5'), 5.16 (s, 2H, OCH₂Ph), 3.73 (s, 3H, OCH₃), 2.26 (s, 3H, PhCH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, acetone-*d*₆): δ/ppm = 167.7 (CO₂H), 159.6 (C-4'), 154.9 (C_{Flu}), 154.2 (OC(O)NH), 152.7 (C_{Flu}), 145.5 (C_{Flu}), 143.4 (C-1''), 141.1 (C_{Flu}), 138.0 (C-1'), 137.7 (C_{Cbz}-1), 137.2 (C-4''), 134.2 (C_{Flu}), 130.4 (C-3), 129.90 (C-2'', C-3'', C-5'', C-6''), 129.87 (C-2', C-6'), 129.6 (C-Ar), 129.3 (C_{Cbz}), 128.91 (C_{Cbz}), 128.85 (C_{Cbz}), 128.7 (C-2'', C-3'', C-5'', C-6''), 128.0 (C-1), 122.5 (C-5), 120.4 (C-4), 118.8 (C-6), 116.8 (C-8), 114.6 (C-3', C-5'), 67.0 (OCH₂Ph), 65.4 (C-9, α -CH₂), 65.2 (C-9, α -CH₂), 55.5 (OCH₃), 20.9 (PhCH₃).

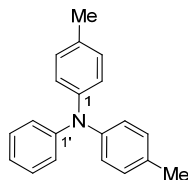
MS (–ESI, MeOH): m/z (%) = 510.2251 (19) [M – CO₂H][–] calcd. 510.2075, 554.2152 (100) [M – H][–] calcd. 554.1973.

IR (solid): ν/cm^{-1} = 3301 (OH), 3045 (CH_{aromatic}), 2954, 2832 (CH_{aliphatic}), 1720 (OC(O)NH), 1693, 1605, 1591 (C=C), 1541 (NH), 1508, 1471, 1452 (CH₃), 1407, 1355, 1295 (C-O), 1245 (C-O), 1213, 1180, 1151, 1114, 1064, 1031, 974, 879, 829, 786 (Ar-H), 759, 733, 697.

m.p.: 98–102 °C.

9.2.3 Synthesis of Triarylamine based Electron Shuttles

4-Methyl-*N*-phenyl-*N*-(*p*-tolyl)aniline (**85a**)



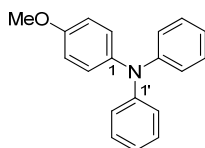
The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Di-*p*-tolylamine (2.00 g, 10.1 mmol), bromobenzene (1.28 mL, 12.2 mmol), Pd₂(dba)₃ (92.8 mg, 0.10 mmol) and NaOtBu (1.46 g, 15.2 mmol) were weighed in a vial and transferred into the glove box. In the glove box P(*t*Bu)₃ (32.7 mg, 0.16 mmol) and toluene (8 mL) were added. The mixture was stirred at 50 °C for 24 h. Column chromatography (silica gel, 35 cm, hexane/diethyl ether 0 vol% 3 L, 10 vol% 2 L) yielded 2.76 g (10.0 mmol, quant.) of **85a** as a colorless solid.

¹H-NMR (400 MHz, acetone-d₆): δ/ppm = 7.25–7.20 (m, 2H, H-Ar), 7.10 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H, H-Ar), 6.98–6.94 (m, 3H, H-Ar), 6.93 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H, H-Ar), 2.28 (s, 6H, CH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, acetone-d₆): δ/ppm = 149.2 (C-Ar), 146.4 (C-Ar), 133.2 (C-Ar), 130.7 (C-Ar), 130.0 (C-Ar), 125.2 (C-Ar), 123.6 (C-Ar), 122.7 (C-Ar), 20.8 (CH₃).

NMR data are in agreement with the reported values.^[227]

4-Methoxy-*N,N*-diphenylaniline (**85b**)



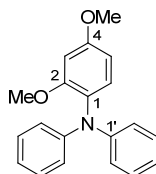
The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Diphenylamine (500 mg, 2.95 mmol), 4-chloroanisole (463 mg, 3.25 mmol), Pd₂(dba)₃ (68.0 mg, 70.0 μmol) and NaOtBu (426 mg, 4.43 mmol) were weighed in a vial and transferred into the glove box. In the glove box P(*t*Bu)₃ (24.0 mg, 0.12 mmol) and toluene (3 mL) were added. The mixture was stirred at r.t. for 15 min and at 70 °C for 17 h. Column chromatography (silica gel, 18 cm, hexane/diethyl ether 0 vol% 400 mL, 1 vol% 1400 mL) yielded 793 mg (2.88 mmol, 98%) of **85b** as a colorless solid.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 7.24 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, H-3', H-5'), 7.11 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, H-2, H-6), 7.07 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H, H-2', H-6'), 6.97 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, H-4'), 6.87 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, H-3, H-5), 3.82 (s, 3H, OCH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 156.3 (C-Ar), 148.3 (C-Ar), 140.9 (C-Ar), 129.2 (C-Ar), 127.4 (C-Ar), 123.0 (C-Ar), 122.0 (C-Ar), 114.8 (C-Ar), 55.6 (OCH₃).

NMR data are in agreement with the reported values.^[228]

2,4-Dimethoxy-*N,N*-diphenylaniline (**85c**)



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Diphenylamine (500 mg, 2.95 mmol), 1-bromo-2,4-dimethoxybenzene (0.48 mL, 3.25 mmol), Pd₂(dba)₃ (54.0 mg, 60.0 μmol) and NaOtBu (426 mg, 4.43 mmol) were weighed in a vial and transferred into the glove box. In the glove box P(*t*Bu)₃ (20.0 mg, 0.10 mmol) and toluene (3 mL) were added. The mixture was stirred at r.t. for 15 min and at 50 °C for 15 h. Column chromatography (silica gel, 26 cm, hexane/diethyl ether 0 vol% 400 mL, 3 vol% 1600 mL) yielded 643 mg (2.11 mmol, 72%) of **85c** as a colorless solid.

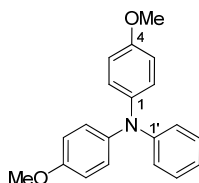
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 7.23 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, H-3',H-5'), 7.22 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, H-3', H-5'), 7.15 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, H-6), 7.04 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H, H-2', H-6'), 6.93 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, H-4'), 6.59 (d, *J* = 2.7 Hz, 1H, H-3), 6.53 (dd, *J* = 8.6, 2.7 Hz, 1H, H-5), 3.85 (s, 3H, OCH₃), 3.67 (s, 3H, OCH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 159.2 (C-2, C-4), 157.5 (C-2, C-4), 147.9 (C-1'), 131.3 (C-6), 128.9 (C-3', C-5'), 128.6 (C-1), 121.2 (C-4'), 121.1 (C-2', C-6'), 105.4 (C-5), 100.7 (C-3), 55.9 (OCH₃), 55.6 (OCH₃).

MS (+ ESI, MeOH): *m/z* (%) = 306.1487 (74) [M + H]⁺ calcd. 306.1487, 328.1309 (100) [M + Na]⁺ calcd. 328.1308, 344.1056 (8) [M + K]⁺ calcd. 344.1047, 633.2724 (10) [2M + Na]⁺ calcd. 633.2724.

IR (film): ν/cm⁻¹ = 3061, 3003 (CH_{aromatic}), 2936, 2834 (CH_{aliphatic}), 1585 (C=C), 1505, 1491, 1461, 1437, 1417, 1303, 1274, 1244, 1208, 1186, 1157, 1126 (C-O-C), 1075, 1029, 994, 936, 906, 886, 838, 800 (Ar-H), 749, 734, 693.

m.p.: 123–125 °C.

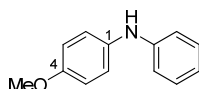
4-Methoxy-*N*-(4-methoxyphenyl)-*N*-phenylaniline (85d)

The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Aniline (3.20 mL, 35.0 mmol), *p*-bromoanisole (9.20 mL, 73.5 mmol), Pd₂(dba)₃ (320 mg, 0.35 mmol) and NaOtBu (5.05 g, 52.5 mmol) were weighed in a vial and transferred into the glove box. In the glove box P(*t*Bu)₃ (113 mg, 0.56 mmol) and toluene (30 mL) were added. The mixture was stirred at 50 °C for 1 h, at 70 °C for 4 h and at 90 °C for 14 h. Column chromatography (silica gel, 26 cm, hexane/diethyl ether 0 vol% 1 L, 0.5 vol% 1 L, 1 vol% 1 L, 3 vol% 1 L, 5 vol% 2 L, 10 vol% 2.5 L, 20 vol% 1 L) yielded 4.44 g (14.5 mmol, 41%) of **85d** as a colorless solid. Additionally, 3.36 g (16.9 mmol, 48%) of **86a** as a colorless solid was isolated.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 7.22–7.16 (m, 2H, Ar-H), 7.07 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, Ar-H), 6.97 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, Ar-H), 6.91–6.81 (m, 5H, Ar-H), 3.81 (s, 6H, OCH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 155.8 (C-Ar), 148.9 (C-Ar), 141.2 (C-Ar), 129.0 (C-Ar), 126.5 (C-Ar), 121.0 (C-Ar), 120.70 (C-Ar), 120.66 (C-Ar), 114.7 (C-Ar), 55.6 (OCH₃).

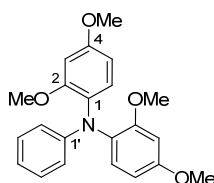
NMR data are in agreement with the reported values.^[229]

4-Methoxy-*N*-phenylaniline 86a

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 7.25 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H, H-Ar), 7.23 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H, H-Ar), 7.10 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, H-Ar), 6.93 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H, H-Ar), 6.89 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, H-Ar), 6.85 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H, H-Ar), 3.82 (s, 3H, OCH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 155.4 (C-Ar), 145.2 (C-Ar), 135.8 (C-Ar), 129.4 (C-Ar), 122.3 (C-Ar), 119.7 (C-Ar), 115.8 (C-Ar), 114.8 (C-Ar), 55.7 (OCH₃).

NMR data are in agreement with the reported values.^[230]

***N*-(2,4-Dimethoxyphenyl)-2,4-dimethoxy-*N*-phenylaniline (85e)**

Procedure A: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Aniline (0.30 mL, 3.22 mmol), 1-bromo-2,4-dimethoxybenzene (1.00 mL, 6.80 mmol), Pd₂(dba)₃ (59.0 mg, 65.0 μmol) and NaOtBu (464 mg, 4.83 mmol) were weighed in a vial and transferred into the glove box. In the glove box P(*t*Bu)₃ (20.2 mg, 0.1 mmol) and toluene (3 mL) were added. The mixture was stirred at r.t. for 4 h. Column chromatography (silica gel, 26 cm, hexane/diethyl ether 0 vol% 400 mL, 5 vol% 1600 mL, 10 vol% 600 mL) yielded on product **85e** but 682 mg (2.97 mmol, 92%) of **86b** as an orange oil.

Procedure B: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Amine **86b** (300 mg, 1.31 mmol), 1-bromo-2,4-dimethoxybenzene (0.39 mL, 2.62 mmol), Pd₂(dba)₃ (12.0 mg, 13.0 μmol) and NaOtBu (189 mg, 1.97 mmol) were weighed in a vial and transferred into the glove box. In the glove box P(*t*Bu)₃ (4.30 mg, 21.0 μmol) and toluene (1 mL) were added. The mixture was stirred at 70 °C for 15 h. Column chromatography (silica gel, 20 cm, hexane/diethyl ether 0 vol% 100 mL, 5 vol% 400 mL, 10 vol% 400 mL, 20 vol% 400 mL) yielded 296 mg (0.81 mmol, 62%) of **85e** as a colorless solid.

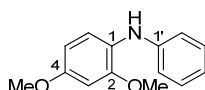
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 7.28 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, H-6), 7.13–7.07 (m, 2H, H-3', H-5'), 6.71 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H, H-4'), 6.56 (d, *J* = 2.7 Hz, 2H, H-3), 6.53 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H-2', H-6'), 6.48 (dd, *J* = 8.6, 2.7 Hz, 1H, H-5), 3.82 (s, 3H, 2-OCH₃), 3.74 (s, 3H, 4-OCH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 158.7 (C-4), 157.1 (C-2), 149.3 (C-1'), 130.5 (C-6), 128.5 (C-3', C-5'), 128.4 (C-1), 117.5 (C-4), 114.7 (C-2', C-4'), 104.9 (C-5), 100.2 (C-3), 55.8 (4-OCH₃), 55.5 (2-OCH₃).

MS (+ ESI, MeOH): *m/z* (%) = 366.1720 (62) [M + H]⁺ calcd. 366.1705, 388.1550 (100) [M + Na]⁺ calcd. 388.1525, 404.1291 (26) [M + K]⁺ calcd. 404.1264, 753.3167 (12) [2M + Na]⁺ calcd. 753.3152.

IR (film): ν/cm⁻¹ = 3056, 3009 (CH_{aromatic}), 2959, 2838 (CH_{aliphatic}), 1583 (C=C), 1505, 1493, 1457, 1438, 1409, 1331, 1310, 1301, 1270, 1243, 1205, 1181, 1160, 1101, 1080, 1026, 991, 945, 938, 902, 873, 827, 791 (Ar-H), 751, 738, 695.

m.p.: 137–139 °C.

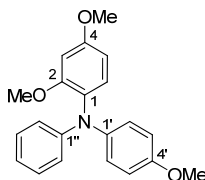
2,4-Dimethoxy-*N*-phenylaniline **86b**


¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 7.29–7.20 (m, 3H, H-6, H-3',H-5'), 7.02 (d, J = 7.7 Hz, 2H, H-2', H-6'), 6.87 (t, J = 6.8 Hz, 1H, H-4'), 6.55 (d, J = 2.5 Hz, 1H, H-3), 6.46 (dd, J = 8.6, 2.6 Hz, 1H, H-5), 5.78 (s, 1H, NH), 3.85 (s, 3H, OCH₃), 3.82 (s, 3H, OCH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 155.2 (C-4), 151.2 (C-2), 144.7 (C-1'), 129.3 (C-3', C-5'), 125.8 (C-1), 120.0 (C-4'), 119.1 (C-6), 116.60 (C-2', C-6'), 104.0 (C-5), 99.6 (C-3), 55.78 (OCH₃), 55.76 (OCH₃).

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 230.1170 (56) [M + H]⁺ calcd. 230.1176, 252.0993 (100) [M + Na]⁺ calcd. 252.0995, 481.2104 (12) [2M + Na]⁺ calcd. 481.2098.

IR (film): ν /cm⁻¹ = 3399 (NH), 3061, 3000 (CH_{aromatic}), 2936, 2833 (CH_{aliphatic}), 1596 (C=C), 1514 (NH), 1496, 1467, 1438, 1409, 1281, 1260, 1238, 1203 (NH), 1182, 1155, 1127 (C-O-C), 1079, 1030, 995, 924, 864, 831, 791 (Ar-H), 746, 722, 692.

 2,4-Dimethoxy-*N*-(4'-methoxyphenyl)-*N*-phenylaniline (**85f**)


The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Amine **86b** (265 mg, 1.16 mmol), *p*-bromoanisole (0.25 mL, 2.00 mmol), Pd₂(dba)₃ (12.0 mg, 13.0 μmol) and NaOtBu (189 mg, 1.97 mmol) were weighed in a vial and transferred into the glove box. In the glove box P(*t*Bu)₃ (4.30 mg, 21.0 μmol) and toluene (2.5 mL) were added. The mixture was stirred at 70 °C for 15 h. Column chromatography (silica gel, 15 cm, hexane/diethyl ether 0 vol% 100 mL, 1 vol% 100 mL, 3 vol% 300 mL, 5 vol% 1100 mL, 10 vol% 300 mL) yielded 379 mg (1.13 mmol, 97%) of **85f** as a yellow solid.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 7.18–7.10 (m, 5H, H-6, H-2', H-6', H-3'', H-5''), 6.85–6.78 (m, 5H, H-3', H-5', H-2'', H-4'', H-6''), 6.57 (d, J = 2.7 Hz, 1H, H-3), 6.51 (dd, J = 8.6, 2.7 Hz, 1H, H-5), 3.83 (s, 3H, 4-OCH₃), 3.80 (s, 3H, 4'-OCH₃), 3.68 (s, 3H, 2-OCH₃).

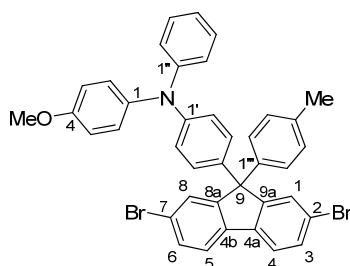
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 158.9 (C-2, C-4), 157.3 (C-2, C-4), 155.6 (C-4'), 148.9 (C-1''), 140.7 (C-1'), 131.0 (C-6), 128.81 (C-1), 128.75 (C-3'', C-5''), 125.6 (C-2', C-6'), 119.2 (C-4''), 117.9 (C-2'', C-6''), 114.4 (C-3', C-5'), 105.3 (C-5), 100.7 (C-3), 55.9 (OCH₃), 55.59 (OCH₃), 55.56 (OCH₃).

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 336.1616 (68) $[M + H]^+$ calcd. 336.1600, 358.1441 (100) $[M + Na]^+$ calcd. 348.1419, 374.1180 (9) $[M + K]^+$ calcd. 374.1159, 693.2957 (7) $[2M + Na]^+$ calcd. 693.2941.

IR (film): ν/cm^{-1} = 3056, 3009 ($CH_{aromatic}$), 2959, 2838 ($CH_{aliphatic}$), 1583 (C=C), 1505, 1494, 1458, 1438, 1409, 1331, 1311, 1302, 1271, 1244, 1206, 1182, 1160, 1112 (C-O-C), 1101, 1081, 1027, 992, 945, 938, 915, 902, 873, 827, 791 (Ar-H), 751, 738, 695.

m.p.: 141–143 °C.

4'-(2,7-Dibromo-9-*p*-tolyl-9*H*-fluoren-9-yl)-*N*-(4-methoxyphenyl)-*N*-phenylaniline(87a)



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Fluorenol **77a** (78.0 mg, 0.18 mmol) and amine **85b** (100 mg, 0.36 mmol) were dissolved in dichloromethane (3 mL). CF_3SO_3H (16.0 μ L, 0.18 mmol) was added slowly and the mixture was stirred at r.t. for 1 h. Sat. aq. $NaHCO_3$ (10 ml) was added and the organic layer was separated. The aqueous layer was extracted with dichloromethane (2x 15 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. $NaCl$ (20 mL) and dried over $MgSO_4$. Column chromatography (silica gel, 20 cm, hexane/diethyl ether 0 vol% 200 mL, 1 vol% 1200 mL, 2 vol% 400 mL) yielded 87.0 mg (0.13 mmol, 72%) of **87a** as a yellow solid.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 7.57 (d, J = 8.1, 2H, H_{Flu-4} , H_{Flu-5}), 7.51 (d, J = 1.7 Hz, 2H, H_{Flu-1} , H_{Flu-8}), 7.47 (dd, J = 8.1, 1.7 Hz, 2H, H_{Flu-3} , H_{Flu-6}), 7.22 (t, J = 7.9 Hz, 2H, H-3'', H-5''), 7.10–7.03 (m, 8H, H-2, H-6, H-2'', H-6'', H-2''', H-3''', H-5''', H-6'''), 6.96 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H-3', H-5'), 6.95–6.93 (m, 1H, H-4''), 6.87 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H-2', H-6'), 6.85 (d, J = 8.9 Hz, 2H, H-3, H-5), 3.80 (s, 3H, OCH_3), 2.32 (s, $PhCH_3$).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 156.6 (C-4), 153.7 (C_{Flu}), 147.9 (C-1''), 147.2 (C-4'), 141.7 (C-1'''), 140.5 (C-1), 138.1 (C_{Flu}), 136.9 (C-4'''), 130.9 (C_{Flu-3} , C_{Flu-6}), 129.5 (C_{Flu-1} , C_{Flu-8}), 129.4 (C-2''', C-3''', C-5''', C-6'''), 129.3 (C-3'', C-5''), 128.7 (C-3', C-5'), 128.0 (C-2''', C-3''', C-5''', C-6'''), 127.9 (C-2, C-6), 123.6 (C-2'', C-6''), 122.4 (C-4''), 121.9 (C_{Flu}), 121.64 (C_{Flu-4} , C_{Flu-5}), 121.62 (C-2', C-6'), 115.0 (C-3, C-5), 65.0 (C_{Flu-9}), 55.6 (OCH_3), 21.1 ($PhCH_3$).

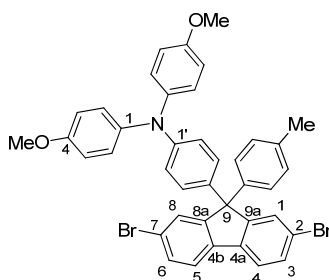
MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 687.0627 (100) $[M]^+$ calcd. 687.0595, 710.0511 (20) $[M + Na]^+$ calcd. 710.0493.

IR (film): ν/cm^{-1} = 3033 ($\text{CH}_{\text{aromatic}}$), 2949, 2926, 2832 ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$), 1591 (C=C), 1503, 1444, 1412, 1395, 1320, 1284, 1240, 1180, 1164, 1107, 1062, 1034, 1006, 953, 931, 868, 828, 810 (Ar-H), 753, 721, 696, 675.

UV/Vis ($c = 1 \cdot 10^{-5}$ m, MeCN): λ/nm ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 287 (38500 ± 1000).

m.p.: 206–209 °C.

4'-(2,7-Dibromo-9-*p*-tolyl-9*H*-fluoren-9-yl)-*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)aniline (**87b**)



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Fluoreneol **77a** (3.15 g, 7.33 mmol) and amine **85d** (3.36 g, 11.0 mmol) were dissolved in dichloromethane (12 mL). $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (0.64 mL, 7.33 mmol) was added slowly and the mixture was stirred at r.t. for 30 min. Sat. aq. NaHCO_3 (20 ml) was added and the organic layer was separated. The aqueous layer was extracted with dichloromethane (2x 40 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaCl (30 mL) and dried over MgSO_4 . Column chromatography (silica gel, deactivated, 18 cm, hexane/diethyl ether 0 vol% 0.25 L, 1 vol% 0.5 L, 3 vol% 1 L, 5 vol% 2.5 L, 10 vol% 2 L, 15 vol% 2.5 L) yielded 4.92 g (6.89 mmol, 94%) of **87b** as a colorless solid. Additionally, 1.35 g (4.42 mmol, 40%) of amine **85d** was isolated.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, acetone- d_6): δ/ppm = 7.84 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Flu-4}}$, $\text{H}_{\text{Flu-5}}$), 7.57 (dd, $J = 8.1, 1.8$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Flu-3}}$, $\text{H}_{\text{Flu-6}}$), 7.55 (d, $J = 1.8$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Flu-1}}$, $\text{H}_{\text{Flu-8}}$), 7.08–7.06 (m, 4H, H-Ar), 7.03–6.97 (m, 6H, H-Ar), 6.87–6.83 (m, 4H, H-Ar), 6.74–6.71 (m, 2H, H-Ar), 3.75 (s, 6H, OCH_3), 2.26 (s, 3H, PhCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, acetone- d_6): δ/ppm = 157.3 (C-Ar), 154.8 ($\text{C}_{\text{Flu-8a}}$, $\text{C}_{\text{Flu-9a}}$), 148.9 (C-Ar), 142.7 (C-Ar), 141.4 (C-Ar), 139.1 ($\text{C}_{\text{Flu-4a}}$, $\text{C}_{\text{Flu-4b}}$), 137.6 (C-Ar), 136.2 (C-Ar), 131.7 ($\text{C}_{\text{Flu-3}}$, $\text{C}_{\text{Flu-6}}$), 130.1 (C-Ar), 130.0 (C-Ar), 129.4 ($\text{C}_{\text{Flu-1}}$, $\text{C}_{\text{Flu-8}}$), 128.6 (C-Ar), 127.9 (C-Ar), 123.2 (C-Ar), 122.3 ($\text{C}_{\text{Flu-4}}$, $\text{C}_{\text{Flu-5}}$), 120.1 ($\text{C}_{\text{Flu-2}}$, $\text{C}_{\text{Flu-7}}$), 115.6 (C-Ar), 65.7 ($\text{C}_{\text{Flu-9}}$), 55.7 (OCH_3), 20.9 (PhCH_3).

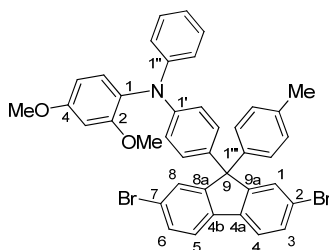
MS (EI): m/z (%) = 720.0 (23), 719.0 (58), 718.0 (44), 717.1 (100), 716.1 (22), 715.2 (48) [$\text{M}]^+$ calcd. 715.0722, 715.0691 [$\text{M}]^+$ calcd. 715.0721, 702.3 (25), 639.0 (30), 638.2 (15), 637.2 (28) [$\text{M} - \text{Br}]^+$ calcd. 637.1533, 558.3 (27) [$\text{M} - 2\text{Br}]^+$ calcd. 558.2428, 318.7 (22), 317.7 (20), 311.0 (15).

IR (solid): ν/cm^{-1} = 3040, 2997 (Ar-H), 2949, 2930, 2833 (CH₃), 1723, 1702, 1603, 1568, 1501 (C=C), 1450, 1442 (CH₃), 1408, 1395 (CH₃), 1319, 1277, 1265, 1238, 1192, 1179, 1165, 1106, 1062, 1035, 1006, 953, 931, 909, 868, 827, 811, 781, 751 (Ar-H), 722, 675 (C-Br).

UV/Vis ($c = 1 \cdot 10^{-5}$ m, MeCN): λ/nm ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 286 (32900 \pm 300).

m.p.: 90–92 °C.

***N*-(4'-(2,7-Dibromo-9-*p*-tolyl-9*H*-fluoren-9-yl)phenyl)-2,4-dimethoxy-*N*-phenylaniline (**87c**)**



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Fluoreneol **77a** (142 mg, 0.33 mmol) and amine **85c** (200 mg, 0.65 mmol) were dissolved in dichloromethane (2 mL). CF₃SO₃H (29.0 μ L, 0.33 mmol) was added slowly and the mixture was stirred at r.t. for 30 min. Sat. aq. NaHCO₃ (10 ml) was added and the organic layer was separated. The aqueous layer was extracted with dichloromethane (2x 15 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaCl (20 mL) and dried over MgSO₄. Column chromatography (silica gel, deactivated, 18 cm, hexane/diethyl ether 0 vol% 100 mL, 1 vol% 100 mL, 3 vol% 200 mL, 5 vol% 400 mL, 10 vol% 200 mL, 15 vol% 200 mL, 20 vol% 200 mL) yielded 154 mg (0.21 mmol, 64%) of **87c** as a colorless solid.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 7.56 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, H_{Flu}-4, H_{Flu}-5), 7.51 (d, $J = 1.7$ Hz, 2H, H_{Flu}-1, H_{Flu}-8), 7.46 (dd, $J = 8.1, 1.7$ Hz, 2H, H_{Flu}-3, H_{Flu}-6), 7.22–7.17 (m, 2H, H-3'', H-5''), 7.14 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, H-6), 7.09–7.06 (m, 4H, H-2''', H-3''', H-5''', H-6'''), 7.04 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H, H-2'', H-6''), 6.95 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, H-3', H-5'), 6.94–6.88 (m, 1H, H-4'), 6.84 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, H-2', H-6'), 6.54 (d, $J = 2.7$ Hz, 1H, H-3), 6.50 (dd, $J = 8.6, 2.7$ Hz, 1H, H-5), 3.82 (s, 3H, OCH₃), 3.64 (s, 3H, OCH₃), 2.32 (s, PhCH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 159.3 (C-4), 157.5 (C-2), 153.8 (C_{Flu}), 147.4 (C-1''), 146.9 (C-4'), 141.8 (C-1''', C-4'''), 138.1 (C_{Flu}), 136.8 (C-1''', C-4'''), 136.1 (C-1'), 131.5 (C-6), 130.8 (C_{Flu}-3, C_{Flu}-6), 129.5 (C_{Flu}-1, C_{Flu}-8), 129.3 (C-3''', C-5'''), 128.9 (C-3'', C-5''), 128.5 (C-3', C-5'), 128.2 (C-1), 128.0 (C-2''', C-6'''), 121.8 (C_{Flu}), 121.7 (C-2'', C-6''), 121.6 (C_{Flu}-4, C_{Flu}-5, C-4''), 120.0 (C-2', C-6'), 105.4 (C-5), 100.7 (C-3), 65.0 (C_{Flu}-9), 55.9 (OCH₃), 55.6 (OCH₃), 21.1 (PhCH₃).

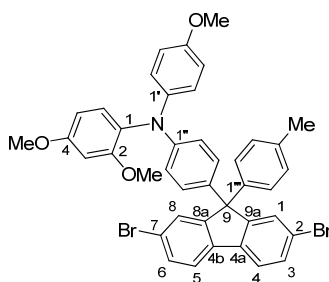
MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 717.0728 (100) [M]⁺ calcd. 717.0701, 740.0620 (82) [M + Na]⁺ calcd. 740.0599, 756.0367 (18) [M + K]⁺ calcd. 756.0338, 1457.1339 (12) [2M + Na]⁺ calcd. 1457.1300.

IR (film): ν/cm^{-1} = 3051, 3008 ($\text{CH}_{\text{aromatic}}$), 2955, 2934, 2827 ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$), 1610, 1591 ($\text{C}=\text{C}$), 1505, 1492, 1453, 1412, 1395, 1295, 1264, 1246, 1207, 1156, 1123 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 1062, 1032, 1006, 930, 907, 868, 810 ($\text{Ar}-\text{H}$), 733, 695, 675 ($\text{C}-\text{Br}$).

UV/Vis ($c = 1 \cdot 10^{-5}$ m, MeCN): λ/nm ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 286 (32600 \pm 400).

m.p.: 141–145 °C.

***N*-(4''-(2,7-Dibromo-9-*p*-tolyl-9*H*-fluoren-9-yl)phenyl)-2,4-dimethoxy-*N*-(4'-methoxyphenyl)aniline (**87d**)**



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Fluorenol **77a** (65.0 mg, 0.15 mmol) and amine **85f** (100 mg, 0.30 mmol) were dissolved in dichloromethane (1 mL). $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (13.0 μL , 0.15 mmol) was added slowly and the mixture was stirred at r.t. for 30 min. Sat. aq. NaHCO_3 (10 ml) was added and the organic layer was separated. The aqueous layer was extracted with dichloromethane (2x 15 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaCl (20 mL) and dried over MgSO_4 . Column chromatography (silica gel, deactivated, 18 cm, hexane/diethyl ether 0 vol% 50 mL, 5 vol% 300 mL, 10 vol% 100 mL, 20 vol% 100 mL, 30 vol% 100 mL, 50 vol% 100 mL) yielded 106 mg (0.14 mmol, 93%) of **87d** as a colorless solid.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, acetone- d_6): δ/ppm = 7.82 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Flu-4}}$, $\text{H}_{\text{Flu-5}}$), 7.56 (d, $J = 1.6$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Flu-1}}$, $\text{H}_{\text{Flu-8}}$), 7.54 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Flu-3}}$, $\text{H}_{\text{Flu-6}}$), 7.11 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, H-6), 7.10 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, H-2', H-6'), 7.09–7.04 (m, 4H, H-2''', H-3''', H-5''', H-6'''), 6.93 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, H-3'', H-5''), 6.82 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, H-3', H-5'), 6.63 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H, H-3), 6.54 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, H-2'', H-6''), 6.52 (dd, $J = 9.0, 2.4$ Hz, 1H, H-5), 3.78 (s, 3H, 4-OCH₃), 3.73 (s, 3H, 4'-OCH₃), 3.66 (s, 3H, 2-OCH₃), 2.25 (s, PhCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, acetone- d_6): δ/ppm = 160.4 (C-4), 158.4 (C-2), 157.1 (C-4'), 155.0 (C_{Flu}), 149.1 (C-4''), 142.8 (C-1'''), 140.7 (C-1'), 139.0 (C_{Flu}), 137.4 (C-4'''), 134.4 (C-1''), 132.1 (C-6), 131.6 ($\text{C}_{\text{Flu-3}}$, $\text{C}_{\text{Flu-6}}$), 129.98 (C-3''', C-5'''), 129.97 ($\text{C}_{\text{Flu-1}}$, $\text{C}_{\text{Flu-8}}$), 129.0 (C-3'', C-5''), 128.6 (C-2''', C-6'''), 128.5 (C-1), 127.3 (C-2', C-6'), 123.1 ($\text{C}_{\text{Flu-4}}$, $\text{C}_{\text{Flu-5}}$), 122.2 (C_{Flu}), 117.0 (C-2'', C-6''), 115.2 (C-3', C-5'), 106.3 (C-5), 101.0 (C-3), 65.7 ($\text{C}_{\text{Flu-9}}$), 56.0 (4-OCH₃), 55.8 (2-OCH₃), 55.6 (4'-OCH₃), 20.9 (PhCH_3).

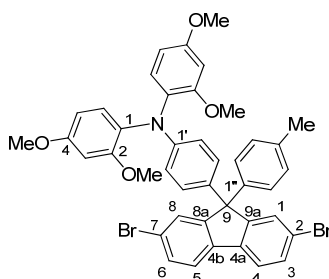
MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 747.0816 (21) $[\text{M}]^+$ calcd. 747.0807, 770.0714 (100) $[\text{M} + \text{Na}]^+$ calcd. 770.00704, 786.00463 (16) $[\text{M} + \text{K}]^+$ calcd. 786.0444.

IR (film): $\nu/\text{cm}^{-1} = 3045, 3008$ ($\text{CH}_{\text{aromatic}}$), $2955, 2927, 2853$ ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$), 1604 ($\text{C}=\text{C}$), $1503, 1454, 1264, 1239, 1208, 1158, 1123$ ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), $1062, 1034, 1006, 929, 893, 868, 824, 811$ ($\text{Ar}-\text{H}$), $735, 704, 674$ ($\text{C}-\text{Br}$).

UV/Vis ($c = 1 \cdot 10^{-5}$ m, MeCN): λ/nm ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 283 (33300 ± 500).

m.p.: $114\text{--}117$ °C.

***N*-(4'-(2,7-Dibromo-9-*p*-tolyl-9*H*-fluoren-9-yl)phenyl)-*N*-(2,4-dimethoxyphenyl)-2,4-dimethoxy aniline (**87e**)**



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Fluorenol **77a** (60.0 mg, 0.14 mmol) and amine **85e** (100 mg, 0.27 mmol) were dissolved in dichloromethane (1 mL). $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (12.0 μL , 0.14 mmol) was added slowly and the mixture was stirred at r.t. for 30 min. Sat. aq. NaHCO_3 (10 ml) was added and the organic layer was separated. The aqueous layer was extracted with dichloromethane (2x 15 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaCl (20 mL) and dried over MgSO_4 . Column chromatography (silica gel, deactivated, 16 cm, hexane/diethyl ether 0 vol% 50 mL, 1 vol% 50 mL, 3 vol% 50 mL, 5 vol% 100 mL, 15 vol% 150 mL, 20 vol% 200 mL, 30 vol% 200 mL, 50 vol% 200 mL) yielded 99.0 mg (0.13 mmol, 93%) of **87e** as a colorless solid.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 7.53$ (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Flu-4}}$, $\text{H}_{\text{Flu-5}}$), 7.46 (d, $J = 1.8$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Flu-1}}$, $\text{H}_{\text{Flu-8}}$), 7.42 (dd, $J = 8.0, 1.8$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Flu-3}}$, $\text{H}_{\text{Flu-6}}$), 7.26 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, H-6), 7.05 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, H-3'', H-5''), 7.02 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, H-2'', H-6''), 6.82 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, H-3', H-5'), 6.49 (d, $J = 2.8$ Hz, 2H, H-3), 6.44 (dd, $J = 8.6, 2.7$ Hz, 2H, H-5), 6.34 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, H-2', H-6'), 3.79 (s, 3H, 4-OCH₃), 3.71 (s, 3H, 2-OCH₃), 2.29 (s, 3H, PhCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 158.9$ (C-4), 157.2 (C-2), 154.2 (C_{Flu}), 148.3 (C-4'), 142.1 (C-1''), 138.1 (C_{Flu}), 136.6 (C-4''), 132.4 (C-1'), 130.7 (C-6), 130.6 ($\text{C}_{\text{Flu-3}}$, $\text{C}_{\text{Flu-6}}$), 129.6 ($\text{C}_{\text{Flu-1}}$, $\text{C}_{\text{Flu-8}}$), 129.2 (C-2'', C-6''), 128.3 (C-3', C-5'), 128.1 (C-3'', C-5''), 127.9 (C-1), 121.7 (C_{Flu}), 121.5 ($\text{C}_{\text{Flu-4}}$, $\text{C}_{\text{Flu-5}}$), 114.2 (C-2', C-6'), 104.9 (C-5), 100.1 (C-3), 64.9 ($\text{C}_{\text{Flu-9}}$), 55.8 (4-OCH₃), 55.6 (2-OCH₃), 21.1 (PhCH_3).

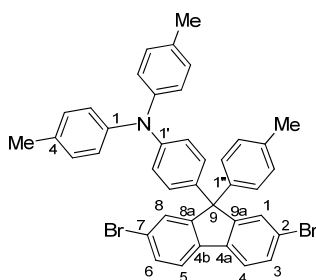
MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 777.0957 (11) $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. $777.0912, 800.0827$ (100) $[\text{M} + \text{Na}]^+$ calcd. $800.0810, 816.0617$ (19) $[\text{M} + \text{K}]^+$ calcd. 816.0549 .

IR (film): ν/cm^{-1} = 3061, 3008 ($\text{CH}_{\text{aromatic}}$), 2965, 2935, 2848 ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$), 1606, 1582 ($\text{C}=\text{C}$), 1505, 1454, 1438, 1416, 1333, 1298, 1264, 1239, 1207, 1158, 1122 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 1061, 1032, 1006, 931, 908, 868, 811 ($\text{Ar}-\text{H}$), 732, 703, 674 ($\text{C}-\text{Br}$).

UV/Vis ($c = 1 \cdot 10^{-5}$ m, MeCN): λ/nm ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 280 (31900 ± 200).

m.p.: 225–228 °C.

4'-(2,7-Dibromo-9-*p*-tolyl-9*H*-fluoren-9-yl)-*N,N*-di-*p*-tolylaniline (87f)



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Fluorenone **77a** (2.89 g, 6.71 mmol) and amine **85a** (2.75 g, 10.1 mmol) were dissolved in dichloromethane (10 mL). $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (0.59 mL, 6.71 mmol) was added slowly and the mixture was stirred at r.t. for 30 min. Sat. aq. NaHCO_3 (10 ml) was added and the organic layer was separated. The aqueous layer was extracted with dichloromethane (3x 10 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaCl (40 mL) and dried over MgSO_4 . Column chromatography (silica gel, deactivated, 16 cm, hexane/diethyl ether 0 vol% 0.5 L, 1 vol% 1.0 L, 2 vol% 1.0 L, 3 vol% 0.5 L) yielded 4.14 g (6.04 mmol, 90%) of **87f** as a light yellow solid.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, acetone- d_6): δ/ppm = 7.86 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Flu}}-4$, $\text{H}_{\text{Flu}}-5$), 7.58 (dd, $J = 8.0, 1.8$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Flu}}-3$, $\text{H}_{\text{Flu}}-6$), 7.56 (d, $J = 1.8$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Flu}}-1$, $\text{H}_{\text{Flu}}-8$), 7.12–7.03 (m, 10H, H-Ar), 6.95–6.90 (m, 4H, H-Ar), 6.87–6.83 (m, 2H, H-Ar), 2.27 (s, 3H, 4''-Ph $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 2.26 (s, 6H, 4-Ph $\underline{\text{C}}\text{H}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, acetone- d_6): δ/ppm = 154.7 ($\text{C}_{\text{Flu}}-8\text{a}$, $\text{C}_{\text{Flu}}-9\text{a}$), 148.2 (C-Ar), 146.0 (C-Ar), 142.7 (C-Ar), 139.1 (C-Ar), 137.8 (C-Ar), 137.6 ($\text{C}_{\text{Flu}}-4\text{a}$, $\text{C}_{\text{Flu}}-4\text{b}$), 133.7 (C-Ar), 131.8 ($\text{C}_{\text{Flu}}-3$, $\text{C}_{\text{Flu}}-6$), 130.8 ($\text{C}_{\text{Flu}}-1$, $\text{C}_{\text{Flu}}-8$), 130.1 (C-Ar), 130.0 (C-Ar), 129.6 (C-Ar), 128.6 (C-Ar), 125.7 (C-Ar), 123.2 (C-Ar), 122.4 ($\text{C}_{\text{Flu}}-4$, $\text{C}_{\text{Flu}}-5$), 122.3 ($\text{C}_{\text{Flu}}-2$, $\text{C}_{\text{Flu}}-7$), 65.8 ($\text{C}_{\text{Flu}}-9$), 20.9 (4''-Ph $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 20.8 (4-Ph $\underline{\text{C}}\text{H}_3$).

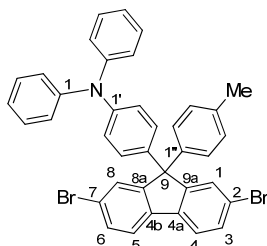
MS (EI): m/z (%) = 688.3 (27), 687.2 (69), 686.2 (53), 685.2 (100), 684.1 (28), 683.1 (60) $[\text{M}]^+$ calcd. 683.0823, 683.0808 $[\text{M}]^+$ calcd. 683.0823, 607.3 (37), 606.3 (34), 605.3 (37), 604.3 (21) $[\text{M} - \text{Br}]^+$ calcd. 604.1634, 594.2 (27), 527.0 (23) $[\text{M} - 2\text{Br}]^+$ calcd. 526.2529, 302.5 (35), 302.0 (18), 301.6 (34), 262.8 (16).

IR (solid): ν/cm^{-1} = 3025, 2920 (Ar-H), 2853 ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$), 1891, 1720, 1702, 1603, 1576, 1503 ($\text{C}=\text{C}$), 1446 (CH_3), 1410, 1395 (CH_3), 1320, 1292, 1271, 1245, 1183, 1161, 1110, 1061, 1020, 1006, 953, 931, 867, 811, 773, 751 (Ar-H), 721, 674 ($\text{C}-\text{Br}$).

UV/Vis ($c = 1 \cdot 10^{-5}$ m, MeCN): λ/nm ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 292 (33500 \pm 900).

m.p.: 119–121 °C.

4'-(2,7-Dibromo-9-*p*-tolyl-9*H*-fluoren-9-yl)-*N,N*-diphenylaniline (87g)



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Fluoreneol **77a** (3.70 g, 8.60 mmol) and triphenylamine (4.22 g, 17.2 mmol) were dissolved in dichloromethane (50 mL). $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (0.76 mL, 8.60 mmol) was added slowly and the mixture was stirred at r.t. for 1.5 h. Sat. aq. NaHCO_3 (50 mL) was added and the organic layer was separated. The aqueous layer was extracted with dichloromethane (2x 40 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaCl (30 mL) and dried over Na_2SO_4 . Column chromatography (silica gel, deactivated, 16 cm, hexane/diethyl ether 1 vol% 3 L) yielded 2.89 g (4.39 mmol, 68%) of **87g** as a colorless solid.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 7.57 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Flu}}-4$, $\text{H}_{\text{Flu}}-5$), 7.49 (d, $J = 1.7$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Flu}}-1$, $\text{H}_{\text{Flu}}-8$), 7.46 (dd, $J = 8.0$, 1.8 Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Flu}}-3$, $\text{H}_{\text{Flu}}-6$), 7.24 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H, H-2'', H-3'', H-5'', H-6''), 7.22 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H, H-2'', H-3'', H-5'', H-6''), 7.10–6.94 (m, 10H, H-Ph), 6.96 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, H-3', H-5'), 6.90 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, H-2', H-6'), 2.30 (s, 3H, PhCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 153.6 ($\text{C}_{\text{Flu}}-8\text{a}$, $\text{C}_{\text{Flu}}-9\text{a}$), 147.7 (C-Ar), 146.9 (C-Ar), 141.6 (C-Ar), 138.1 ($\text{C}_{\text{Flu}}-4\text{a}$, $\text{C}_{\text{Flu}}-4\text{b}$), 137.8 (C-Ar), 137.0 (C-Ar), 131.0 ($\text{C}_{\text{Flu}}-3$, $\text{C}_{\text{Flu}}-6$), 129.5 (C-Ar), 129.4 ($\text{C}_{\text{Flu}}-1$, $\text{C}_{\text{Flu}}-8$), 129.2 (C-Ar), 128.8 (C-Ar), 128.0 (C-Ar), 128.8 (C-Ar), 123.2 (C-Ar), 122.9 (C-Ar), 121.9 ($\text{C}_{\text{Flu}}-2$, $\text{C}_{\text{Flu}}-7$), 121.7 ($\text{C}_{\text{Flu}}-4$, $\text{C}_{\text{Flu}}-5$), 65.0 (C-9), 21.1 (PhCH_3).

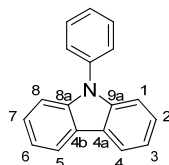
MS (EI): m/z (%) = 659.6 (22), 658.6 (57), 657.6 (43), 656.8 (100), 655.8 (21), 654.8 (48) [$\text{M}]^+$ calcd. 655.0510, 655.0494 [$\text{M}]^+$ calcd. 655.0510, 580.0 (17), 579.0 (54), 578.0 (59), 577.0 (54), 576.0 (45) [$\text{M} - \text{Br}]^+$ calcd. 576.1321, 567.8 (19), 565.9 (36), 563.6 (19), 499.7 (22), 498.8 (54) [$\text{M} - 2\text{Br}]^+$ calcd. 498.2216, 497.8 (26), 485.9 (17), 408.1 (21), 328.0 (16), 289.2 (39), 288.7 (21), 288.1 (34), 249.1 (22), 248.5 (16), 242.1 (15), 241.0 (20), 240.5 (19), 239.1 (18), 69.3 (16), 57.1 (35), 56.3 (45), 44.0 (26), 43.3 (26), 42.4 (16), 41.1 (35).

IR (solid): ν/cm^{-1} = 3056, 3032, 2907 (Ar-H), 2854 ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$), 2246, 1589, 1505 (C=C), 1489, 1446, 1416, 1395 (CH_3), 1324, 1274, 1248, 1189, 1180, 1159, 1116, 1062, 1021, 1006, 953, 931, 906, 868, 826, 906, 868, 826, 809, 753, 730 (Ar-H), 695, 675 (C-Br).

UV/Vis ($c = 1 \cdot 10^{-5}$ m, MeCN): λ/nm ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 290 (23800 \pm 400).

m.p.: 221–223 °C.

9-Phenyl-9H-carbazole (**88**)

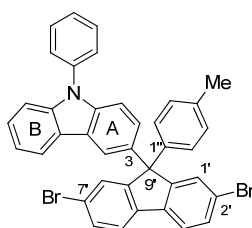


The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. 9H-Carbazole (1.50 g, 8.97 mmol), Pd(OAc)₂ (20.0 mg, 0.09 mmol) and K₂CO₃ (3.72 g, 26.9 mmol) were weighed in a Schlenk flask and transferred into the glove box. In the glove box P(*t*Bu)₃ (55.0 mg, 0.27 mmol), bromobenzene (1.03 mL, 9.87 mmol) and toluene (3 mL) were added. The mixture was stirred at r.t. for 15 min and at 120 °C for 18 h. After cooling to r.t. the mixture was filtered over a pad of celite and the solvent was removed *in vacuum*. Dichloromethane (10 mL) was added and remaining 9H-carbazole (1.10 g) was precipitated by the addition of diethyl ether (40 mL) and filtered off. Column chromatography (silica gel, 20 cm, hexane/dichloromethane 1 vol% 200 mL, 3 vol% 400 mL, 6 vol% 100 mL, 9 vol% 200 mL) yielded 380 mg (1.52 mmol, 17%) of **88** as a colorless solid.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 8.19–8.14 (m, 2H, H-Ar), 7.65–7.56 (m, 4H, H-Ar), 7.51–7.45 (m, 1H, H-Ar), 7.45–7.40 (m, 4H, H-Ar), 7.34–7.28 (m, 2H, H-Ar).

NMR data are in agreement with the reported values.^[103]

3-(2',7'-Dibromo-9'-*p*-tolyl-9'H-fluoren-9'-yl)-9-phenyl-9H-carbazole (**89b**)



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Fluorenol **77a** (177 mg, 0.41 mmol) and phenylcarbazole **88** (150 mg, 0.62 mmol) were dissolved in dichloromethane (15 mL). CF₃SO₃H (36.0 μL, 0.41 mmol) was added slowly and the mixture was stirred at r.t. for 1 h. Sat. aq. NaHCO₃ (10 mL) was added, the organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with dichloromethane (10 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaCl (10 mL) and dried over Na₂SO₄. Column chromatography (silica gel, deactivated, 17 cm, hexane/ethyl acetate 0.5 vol% 600 mL, 2 vol% 100 mL, 5 vol% 200 mL, 10 vol% 100 mL, 20 vol% 100 mL, 30 vol% 100 mL) yielded 61.0 mg (0.17 mmol, 41%) of **89b** as a yellow solid.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 8.05-8.02 (m, 1H, H_A), 7.94-7.91 (m, 1H, H_B), 7.65-7.54 (m, 8H, 2x H_{Flu}, 4x H_{Ph}, 2x H_{Flu}), 7.56-7.47 (m, 2H, H_{Flu}), 7.46 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H, H_{Ph}), 7.42-7.38 (m, 2H, H_{A,B}), 7.33 (dd, $J = 8.5, 2.3$ Hz, 1H, H_B), 7.28-7.22 (m, 2H, H_{A,B}), 7.20-7.16 (m, 2H, H-2', H-6'), 7.12 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, H-3', H-5'), 2.36 (s, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 154.0 (C_{Flu}), 142.2 (C-1'), 141.3 (C_{A-Ar}), 140.1 (C_{B-Ar}), 138.1 (C_{Flu}), 137.7 (C-Ph), 137.0 (C-4'), 136.2 (C_{B-Ar}), 130.9 (C_{Flu}), 130.0 (C-Ph), 129.6 (C_{Flu}), 129.4 (C-3', C-5'), 128.1 (C-2', C-6'), 127.6 (C-Ph), 127.1 (C-Ph), 126.5 (C_{B-Ar}), 126.3 (C_{A-Ar}), 123.4 (C_{A-Ar}), 123.2 (C_{A-Ar}), 122.0 (C_{Flu}), 121.8 (C_{Flu}), 120.6 (C_{A-Ar}), 120.1 (C_{B-Ar}), 119.5 (C_{B-Ar}), 110.1 (C_{B-Ar}), 110.0 (C_{A-Ar}), 65.6 (C_{Flu-9}), 21.2 (CH₃).

MS (EI): m/z (%) = 653.0313 [M]⁺ calcd. 653.0354. 575.9 (90) [M - Br]⁺, 575.9, 574.0 (80) [M - Br]⁺, 563.9 (39) [M - C₇H₇]⁺, 484.4 (12) [M - C₇H₇ - 2Br]⁺, 414.7 (4) [M - C₇H₇ - 2Br - C₆H₅]⁺, 403.9 (25), 401.9 (19), 288.2 (20), 287.3 (19), 240.2 (39), 201.0 (20).

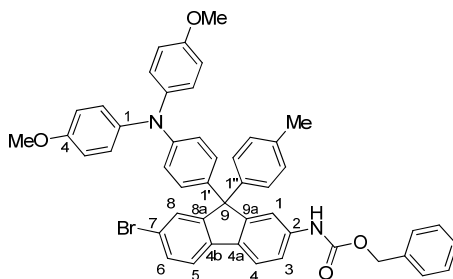
IR (solid): ν /cm⁻¹ = 3046 (CH_{aromatic}), 3021, 2920 (CH_{aliphatic}), 2864, 1892, 1597 (C=C), 1500, 1475, 1451, 1410, 1395, 1362, 1331, 1288, 1263, 1233, 1187, 1062, 1027, 1006, 931, 870, 809, 761 (Ar-H), 737, 698, 680.

UV/Vis ($c = 1 \cdot 10^{-5}$ m, MeCN): λ /nm (ϵ /M⁻¹ cm⁻¹) = 306 (46000 ± 9000), 324 (36000 ± 7000).

m.p.: 168–171 °C.

9.2.4 Further Functionalization of Selected Electron Shuttles

Benzyl 9-(4'-(bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)-7-bromo-9-*p*-tolyl-9H-fluoren-2-ylcarbamate (90)



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Compound **87b** (1.50 g, 2.09 mmol), benzyl carbamate (473 mg, 3.13 mmol), CuI (40.0 mg, 0.21 mmol), *N,N*-dimethylethylenediamine (52.0 μ L, 0.48 mmol) and K₂CO₃ (723 mg, 5.23 mmol) were weighed in a Schlenk flask and transferred in the glove box. In the glove box toluene (15 mL) was added. The mixture was stirred at r.t for 15 min and for 24 h at 120 °C. The crude product was filtered with ethyl acetate through a pad of silica gel (deactivated, 1.0 cm). Column chromatography (silica gel, deactivated, 23 cm, hexane/diethyl ether 10 vol% 200 mL, 20 vol% 400 mL, 30 vol% 600 mL,

40 vol% 2200 mL, 50 vol% 800 mL, 60 vol% 800 mL, 70 vol% 400 mL) yielded 737 mg (0.94 mmol, 45%) of **90** as a colorless solid. Additionally, 364 mg (0.42 mmol, 20%) of double aminated product **90a** as colorless solid and 271 mg (0.38 mmol, 18%) of substrate **87b** were isolated.

¹H-NMR (500 MHz, acetone-*d*₆): δ /ppm = 8.86 (s, 1H, NH), 7.80 (d, J = 8.3 Hz, 1H, H_{Flu}-5), 7.73 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H_{Flu}-4), 7.73 (s, 1H, H_{Flu}-8), 7.60 (d, J = 7.8 Hz, 1H, H_{Flu}-6), 7.54 (d, J = 1.8 Hz, 1H, H_{Flu}-1), 7.50 (dd, J = 8.1, 1.8 Hz, 1H, H_{Flu}-3), 7.41–7.29 (m, 5H, H_{Cbz}-2, H_{Cbz}-3, H_{Cbz}-4, H_{Cbz}-5, H_{Cbz}-6), 7.09–7.04 (m, 4H, H-2'', H-3'', H-5'', H-6''), 7.03–6.98 (m, 6H, H-2, H-6, H-2', H-6'), 6.85 (d, J = 9.0 Hz, 4H, H-3, H-5), 6.73 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H-3', H-5'), 5.14 (s, 2H, OCH₂Ph), 3.74 (s, 3H, OCH₃), 2.25 (s, 3H, PhCH₃).

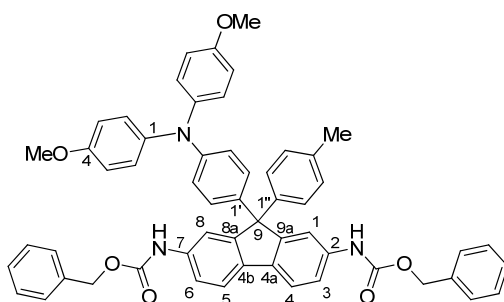
¹³C-NMR (126 MHz, acetone-*d*₆): δ /ppm = 157.2 (C-4), 154.8 (C_{Flu}), 154.2 (OC(O)NH), 153.5 (C_{Flu}), 148.7 (C-1'), 143.4 (C-1'', C-4''), 141.5 (C-1), 140.4 (C_{Flu}), 140.2 (C_{Flu}), 137.8 (C_{Cbz}-1), 137.2 (C-4'), 134.3 (C_{Flu}), 131.4 (C_{Flu}-3), 129.9 (C-3'', C-5''), 129.8 (C_{Flu}-1), 129.5 (C-2', C-6'), 129.3 (C_{Cbz}-2, C_{Cbz}-3, C_{Cbz}-5, C_{Cbz}-6), 128.9 (C_{Cbz}-2, C_{Cbz}-3, C_{Cbz}-5, C_{Cbz}-6), 128.8 (C_{Cbz}-4), 128.7 (C-2'', C-6''), 127.7 (C-2, C-6), 122.2 (C_{Flu}-4), 121.7 (C_{Flu}-5), 120.7 (C_{Flu}), 120.1 (C-3', C-5'), 118.8 (C_{Flu}-6), 116.9 (C_{Flu}-8), 115.6 (C-5, C-3), 67.0 (OCH₂Ph), 65.6 (C_{Flu}-9), 55.7 (OCH₃), 20.9 (PhCH₃).

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 708.2936 (100) [M – Br + H]⁺ calcd. 708.2977, 788.1985 (44) [M]⁺ calcd. 788.2073, 811.1914 (8) [M + K]⁺ calcd. 811.1970.

IR (solid): ν /cm⁻¹ = 3312 (NH), 3067, 3033 (CH_{aromatic}), 2944, 2901, 2827 (CH_{aliphatic}), 1726 (OC(O)NH), 1698, 1596 (C=C), 1538 (NH), 1502, 1454, 1426 (CH₃), 1285 (C-O), 1239 (C-O), 1216, 1180, 1106, 1030, 963, 870 (Ar-H), 826, 743, 698.

m.p.: 96–99 °C.

Benzyl 9-(4'-(bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)-9-*p*-tolyl-9*H*-fluorene-2,7-diylidicarbamate **90a**



¹H-NMR (500 MHz, acetone-*d*₆): δ /ppm = 8.78 (s, 2H, NH), 7.71 (d, J = 8.2 Hz, 2H, H_{Flu}-4, H_{Flu}-5), 7.71 (s, 2H, H_{Flu}-1, H_{Flu}-8), 7.56 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H_{Flu}-3, H_{Flu}-6), 7.43–7.26 (m, 10H, H_{Cbz}-2, H_{Cbz}-3, H_{Cbz}-4, H_{Cbz}-5, H_{Cbz}-6), 7.09 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H-2'', H-6''), 7.04 (d, J = 8.6 Hz, 2H; H-3'', H-5''), 7.02 (d, J = 8.9 Hz, 2H, H-2', H-6'), 6.99 (d, J = 9.0 Hz, 4H, H-2, H-6), 6.84 (d, J = 9.0 Hz, 4H, H-3, H-5), 6.72 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H-3', H-5'), 5.14 (s, 2H, OCH₂Ph), 3.73 (s, 3H, OCH₃), 2.24 (s, 3H, PhCH₃).

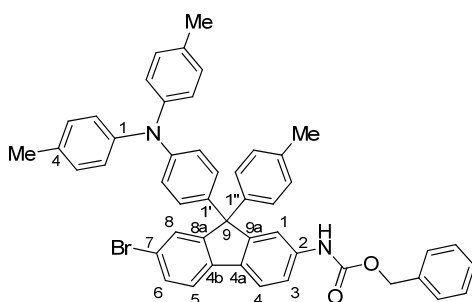
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, acetone- d_6): δ/ppm = 157.1 (C-4), 154.3 (OC(O)NH), 153.4 (C_{Flu}), 148.4 (C-1'), 144.1 (C-1''), 141.6 (C-1), 139.2 (C_{Flu}), 138.1 (C-4'), 137.8 ($\text{C}_{\text{Cbz-1}}$), 136.8 (C-4''), 135.6 (C_{Flu}), 129.7 (C-2', C-6'), 129.6 (C-3'', C-5''), 129.2 ($\text{C}_{\text{Cbz-2}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-3}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-5}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-6}}$), 128.83 ($\text{C}_{\text{Cbz-2}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-3}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-5}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-6}}$), 128.81 (C-2'', C-6''), 128.78 ($\text{C}_{\text{Cbz-4}}$), 127.6 (C-2, C-6), 120.7 ($\text{C}_{\text{Flu-3}}$, $\text{C}_{\text{Flu-6}}$), 120.2 (C-3', C-5'), 118.7 ($\text{C}_{\text{Flu-1}}$, $\text{C}_{\text{Flu-4}}$, $\text{C}_{\text{Flu-5}}$, $\text{C}_{\text{Flu-8}}$), 117.1 ($\text{C}_{\text{Flu-1}}$, $\text{C}_{\text{Flu-4}}$, $\text{C}_{\text{Flu-5}}$, $\text{C}_{\text{Flu-8}}$), 115.6 (C-5, C-3), 66.9 (OCH_2Ph), 65.5 ($\text{C}_{\text{Flu-9}}$), 55.7 (OCH_3), 20.9 (PhCH_3).

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 857.3414 (100) $[\text{M}]^+$ calcd. 857.3465, 880.3301 (8) $[\text{M} + \text{Na}]^+$ calcd. 880.3357.

IR (solid): ν/cm^{-1} = 3493, 3311 (NH), 3072, 3033 ($\text{CH}_{\text{aromatic}}$), 2952, 2896, 2835 ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$), 1723 (OC(O)NH), 1698, 1596 (C=C), 1537 (NH), 1501, 1471, 1455, 1399 (CH_3), 1325, 1238 (C-O), 1212, 1176, 1152, 1106, 1052, 1028, 979, 914, 872 (Ar-H), 823, 803, 736, 697.

m.p.: 81–84 °C.

Benzyl 9-(4'-(di-*p*-tolylamino)phenyl)-7-bromo-9-*p*-tolyl-9*H*-fluoren-2-ylcarbamate (**91**)



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Compound **87f** (2.00 g, 2.92 mmol), benzyl carbamate (662 mg, 4.38 mmol), CuI (57.2 mg, 0.29 mmol), *N,N*-dimethylethylenediamine (63.0 μL , 0.58 mmol) and K_2CO_3 (1.01 g, 7.29 mmol) were weighed in a Schlenk flask and transferred in the glove box. In the glove box toluene (15 mL) was added. The mixture was stirred at r.t for 15 min and for 24 h at 120 °C. The crude product was filtered with ethyl acetate through a pad of silica gel (deactivated, 1.0 cm). Column chromatography (silica gel, deactivated, 23 cm, hexane/ethyl acetate 20 vol% 2.0 L) yielded 925 mg (1.22 mmol, 42%) of **91** as a light yellow solid. Additionally, 643 mg (0.79 mmol, 27%) of double aminated product **91a** as a yellow solid and 373 mg (0.54 mmol, 19%) of substrate **87f** were isolated.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, acetone- d_6): δ/ppm = 8.87 (s, 1H, NH), 7.81 (d, J = 8.2 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{Flu-4}}$), 7.75 (d, J = 8.1 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{Flu-5}}$), 7.74 (s, 1H, $\text{H}_{\text{Flu-1}}$), 7.61 (d, J = 8.2 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{Flu-3}}$), 7.55 (d, J = 1.7 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{Flu-8}}$), 7.51 (dd, J = 8.1, 1.7 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{Flu-6}}$), 7.28-7.42 (m, 5H, $\text{H}_{\text{Cbz-2}}$, $\text{H}_{\text{Cbz-3}}$, $\text{H}_{\text{Cbz-4}}$, $\text{H}_{\text{Cbz-5}}$, $\text{H}_{\text{Cbz-6}}$), 7.03-7.90 (m, 10H, H-3, H-5, H-2', H-6', H-2'', H-3'', H-5'', H-6''), 6.92 (m, 4H, H-2, H-6), 6.85 (m, 2H, H-3', H-5'), 5.14 (s, 2H, OCH_2Ph), 2.25 (s, 9H, PhCH_3).

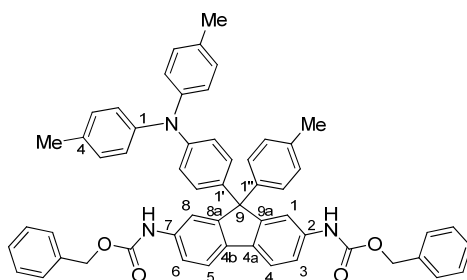
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, acetone- d_6): δ/ppm = 154.7 (C_{Flu}), 154.2 (OC(O)NH), 153.4 (C_{Flu}), 147.9 (C-4'), 146.0 (C-1), 143.3 (C-1''), 140.4 (C_{Flu}), 140.2 (C_{Flu}), 138.7 (C-1'), 137.7 ($\text{C}_{\text{Cbz-1}}$), 137.2 (C-4''), 134.3 (C_{Flu}), 133.4 (C-4), 131.5 ($\text{C}_{\text{Flu-6}}$), 130.8 (C-3, C-5), 129.9 (C-2', C-6', C-2'', C-3'', C-5'', C-6''), 129.8 ($\text{C}_{\text{Flu-8}}$), 129.6 (C-2', C-6', C-2'', C-3'', C-5'', C-6''), 129.3 ($\text{C}_{\text{Cbz-3}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-5}}$), 128.9 ($\text{C}_{\text{Cbz-2}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-6}}$), 128.8 ($\text{C}_{\text{Cbz-4}}$), 128.7 (C-2', C-6', C-2'', C-3'', C-5'', C-6''), 125.5 (C-2, C-6), 122.5 (C-3', C-5'), 122.3 ($\text{C}_{\text{Flu-5}}$), 121.8 ($\text{C}_{\text{Flu-4}}$), 120.8 ($\text{C}_{\text{Flu-7}}$), 118.8 ($\text{C}_{\text{Flu-3}}$), 116.9 ($\text{C}_{\text{Flu-1}}$), 67.0 (OCH₂Ph), 65.5 ($\text{C}_{\text{Flu-9}}$), 20.9 (4''-PhCH₃), 20.8 (4-PhCH₃).

MS (+ ESI, MeOH): m/z = 755.2232 [$\text{M} + \text{H}$]⁺ calcd. 755.2268, 777.2052 [$\text{M} + \text{Na}$]⁺ calcd. 777.2028, 793.1800 [$\text{M} + \text{K}$]⁺ calcd. 793.1827.

IR (film): ν/cm^{-1} = 3030 (CH_{aromatic}), 2919, 2861 (CH_{aliphatic}), 1727, 1698 (OC(O)NH), 1597 (C=C), 1536, 1503 (NH), 1454, 1426, 1319, 1271, 1244, 1213, 1155, 1109, 1053 (C–O), 1029, 969, 869, 812, 745, 717, 697.

m.p.: 159 °C

Benzyl 9-(4'-(di-*p*-tolylamino)phenyl)-9-*p*-tolyl-9*H*-fluorene-2,7-diylidicarbamate **91a**



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, acetone- d_6): δ/ppm = 8.79 (s, 2H, NH), 7.73 (s, 2H, $\text{H}_{\text{Flu-1}}$, $\text{H}_{\text{Flu-8}}$), 7.72 (d, J = 8.2 Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Flu-4}}$, $\text{H}_{\text{Flu-5}}$), 7.58 (d, J = 7.6 Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Flu-3}}$, $\text{H}_{\text{Flu-6}}$), 7.42–7.29 (m, 10H, $\text{H}_{\text{Cbz-2}}$, $\text{H}_{\text{Cbz-3}}$, $\text{H}_{\text{Cbz-4}}$, $\text{H}_{\text{Cbz-5}}$, $\text{H}_{\text{Cbz-6}}$), 7.12–7.06 (m, 4H, H-2'', H-3'', H-5'', H-6''), 7.10 (d, J = 8.2 Hz, 2H, H-2', H-6'), 7.08 (d, J = 8.6 Hz, 2H, H-3, H-5), 7.06 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H-2, H-6), 6.91 (d, J = 8.4 Hz, H-3', H-5'), 6.85 (d, J = 8.8 Hz, 0H), 5.14 (s, 4H, OCH₂Ph), 2.25 (s, 9H, PhCH₃).

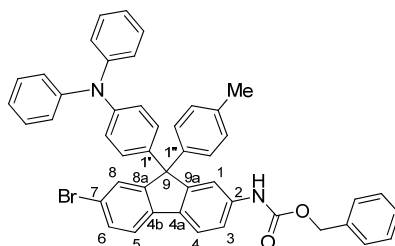
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, acetone- d_6): δ/ppm = 154.2 (OC(O)NH), 153.3 (C_{Flu}), 147.6 (C-4'), 146.1 (C-1), 144.0 (C-1''), 139.6 (C-1'), 139.2 (C_{Flu}), 137.8 ($\text{C}_{\text{Cbz-1}}$), 136.8 (C-4''), 135.6 (C_{Flu}), 133.3 (C-4), 130.7 (C-3, C-5), 129.70 (C-2', C-6', C-2'', C-3'', C-5'', C-6''), 129.69 (C-2', C-6', C-2'', C-3'', C-5'', C-6''), 129.2 ($\text{C}_{\text{Cbz-3}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-5}}$), 128.83 ($\text{C}_{\text{Cbz-2}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-6}}$), 128.77 (C-2'', C-3'', C-5'', C-6''), 127.3 ($\text{C}_{\text{Cbz-4}}$), 125.4 (C-2, C-6), 122.6 (C-3', C-5'), 120.8 ($\text{C}_{\text{Flu-4}}$, $\text{C}_{\text{Flu-5}}$), 118.7 ($\text{C}_{\text{Flu-3}}$, $\text{C}_{\text{Flu-6}}$), 117.1 ($\text{C}_{\text{Flu-1}}$, $\text{C}_{\text{Flu-8}}$), 66.9 (OCH₂Ph), 65.5 ($\text{C}_{\text{Flu-9}}$), 20.9 (4''-PhCH₃), 20.8 (4-PhCH₃).

MS (+ ESI, MeOH): m/z = 825.3578 [M]⁺ calcd. 825.3561, 848.3457 [$\text{M} + \text{Na}$]⁺ calcd. 848.3459, 864.3204 [$\text{M} + \text{K}$]⁺ calcd. 864.3198.

IR (film): ν/cm^{-1} = 3028 ($\text{CH}_{\text{aromatic}}$), 2920, 2866 ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$), 1727, 1697 (OC(O)NH), 1597 (C=C), 1537, 1503 (NH), 1471, 1415, 1319, 1244, 1211, 1151, 1108, 1052 (C-O), 1028, 978, 871, 815, 735, 696.

m.p.: 77 °C

Benzyl 7-bromo-9-(4'-(diphenylamino)phenyl)-9-*p*-tolyl-9*H*-fluoren-2-ylcarbamate (92**)**



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Compound **87g** (1.70 g, 2.59 mmol), benzyl carbamate (587 mg, 3.88 mmol), CuI (49.0 mmol, 0.26 mmol), *N,N*-dimethylethylenediamine (56.0 μL , 0.52 mmol) and K_2CO_3 (897 mg, 6.45 mmol) were weighed in a Schlenk flask and transferred in the glove box. In the glove box toluene (25 mL) was added. The mixture was stirred at r.t for 15 min and for 18 h at 120 °C. The crude product was filtered with ethyl acetate through a pad of silica gel (deactivated, 1.0 cm). Column chromatography (silica gel, deactivated, 24 cm, hexane/dichloromethane 2 vol% 2.0 L, 10 vol% 0.5 L, 20 vol% 1.0 L, 25 vol% 0.5 L, 30 vol% 0.5 L, 35 vol% 0.5 L, 40 vol% 0.5 L) yielded 815 mg (1.11 mmol, 45%) of **92** as a colorless solid and 433 mg (0.54 mmol, 21%) of double aminated product **92a** as colorless solid.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, acetone- d_6): δ/ppm = 8.88 (s, 1H, NH), 7.82 (d, J = 8.2 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{Flu-4}}$), 7.76 (s, 1H, $\text{H}_{\text{Flu-1}}$), 7.74 (d, J = 8.2 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{Flu-5}}$), 7.62 (d, J = 8.0 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{Flu-3}}$), 7.57 (d, J = 1.4 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{Flu-8}}$), 7.51 (dd, J = 8.2, 1.4 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{Flu-6}}$), 7.40 (d, J = 7.4 Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Cbz-2}}$, $\text{H}_{\text{Cbz-3}}$, $\text{H}_{\text{Cbz-5}}$, $\text{H}_{\text{Cbz-6}}$), 7.36–7.32 (m, 2H, $\text{H}_{\text{Cbz-2}}$, $\text{H}_{\text{Cbz-3}}$, $\text{H}_{\text{Cbz-5}}$, $\text{H}_{\text{Cbz-6}}$), 7.32–7.28 (m, 1H, $\text{H}_{\text{Cbz-4}}$), 7.27–7.20 (m, 4H, H-Ph), 7.14–7.05 (m, 6H, H-2', H-6', H-2'', H-3'', H-5'', H-6''), 7.04–6.97 (m, 6H, H-Ph), 6.92 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H-3', H-5'), 5.14 (s, 2H, OCH_2Ph), 2.25 (s, 3H, PhCH_3).

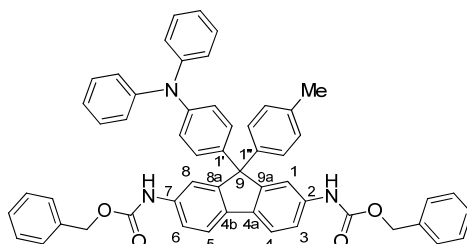
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, acetone- d_6): δ/ppm = 154.5 (C_{Flu}), 154.2 (OC(O)NH), 153.3 (C_{Flu}), 148.5 (C-Ph), 147.5 (C-4'), 143.2 (C_{Flu}), 140.4 (C_{Flu}), 140.2 (C_{Flu}), 139.8 (C-1'), 137.7 (C_{Cbz}), 137.2 (C-4''), 134.3 (C-1''), 131.5 ($\text{C}_{\text{Flu-6}}$), 130.2 (C-Ph), 129.9 (C-3'', C-5''), 129.8 ($\text{C}_{\text{Flu-8}}$), 129.8 (C-2', C-6'), 129.2 ($\text{C}_{\text{Cbz-2}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-3}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-4}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-5}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-6}}$), 128.9 ($\text{C}_{\text{Cbz-2}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-3}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-4}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-5}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-6}}$), 128.8 ($\text{C}_{\text{Cbz-2}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-3}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-4}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-5}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-6}}$), 128.7 (C-2'', C-6''), 125.2 (C-Ph), 123.9 (C-Ph), 123.8 (C-3', C-5'), 122.3 ($\text{C}_{\text{Flu-5}}$), 121.8 ($\text{C}_{\text{Flu-4}}$), 120.8 ($\text{C}_{\text{Flu-3}}$), 116.8 ($\text{C}_{\text{Flu-8}}$), 67.0 (OCH_2Ph), 65.7 ($\text{C}_{\text{Flu-9}}$), 20.9 (PhCH_3).

MS (+ ESI, MeOH): m/z = 726.1889 [M] $^+$ calcd. 726.1876, 749.1790 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$ calcd. 749.1774, 765.1528 [$\text{M} + \text{K}$] $^+$ calcd. 765.1514.

IR (solid): $\nu/\text{cm}^{-1} = 3392, 3317$ (NH), 3059, 3032 ($\text{CH}_{\text{aromatic}}$), 2948, 2921 ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$), 1710 (OC(O)NH), 1613 (C=C), 1590, 1526, 1504 (NH), 1490, 1453, 1426 (CH_3), 1265 (C-O), 1207, 1155, 1115, 1061, 1028, 969, 869 (Ar-H), 811, 735, 694.

m.p.: 125–128 °C.

Benzyl 9-(4'-(diphenylamino)phenyl)-9-*p*-tolyl-9*H*-fluorene-2,7-diylldicarbamate **92a**



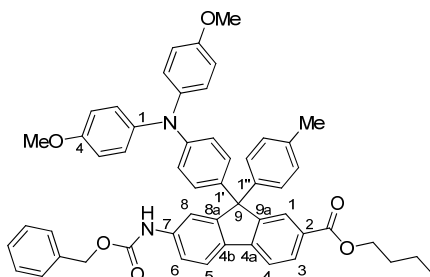
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, acetone- d_6): $\delta/\text{ppm} = 8.80$ (s, 2H, NH), 7.73 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Flu-4}}$, $\text{H}_{\text{Flu-5}}$) (s, 2H, $\text{H}_{\text{Flu-1}}$, $\text{H}_{\text{Flu-8}}$), 7.58 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Flu-3}}$, $\text{H}_{\text{Flu-6}}$), 7.40 (d, $J = 7.1$ Hz, 4H, $\text{H}_{\text{Cbz-2}}$, $\text{H}_{\text{Cbz-3}}$, $\text{H}_{\text{Cbz-5}}$, $\text{H}_{\text{Cbz-6}}$), 7.38–7.29 (m, 6H, $\text{H}_{\text{Cbz-2}}$, $\text{H}_{\text{Cbz-3}}$, $\text{H}_{\text{Cbz-4}}$, $\text{H}_{\text{Cbz-5}}$, $\text{H}_{\text{Cbz-6}}$), 7.27–7.23 (m, 4H, H-Ph), 7.13 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, H-2', H-6'), 7.10–7.04 (m, 4H, H-2'', H-3'', H-5'', H-6''), 7.03–6.99 (m, 6H, H-Ph), 6.92 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, H-3', H-5'), 5.14 (s, 4H, OCH_2Ph), 2.25 (s, 3H, PhCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, acetone- d_6): $\delta/\text{ppm} = 154.24$ (OC(O)NH), 154.17 (C_{Flu}), 153.2 (C-Ph), 148.6 (C-4'), 147.2 (C-1''), 144.0 (C-1'), 140.8 (C_{Flu}), 137.8 ($\text{C}_{\text{Cbz-4}}$), 136.9 (C-4''), 135.6 (C_{Flu}), 130.2 (C-Ph), 129.9 (C-2', C-6'), 129.7 (C-3'', C-5''), 129.3 ($\text{C}_{\text{Cbz-2}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-3}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-5}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-6}}$), 128.9 ($\text{C}_{\text{Cbz-2}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-3}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-5}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-6}}$), 128.8 (C-2'', C-6''), 125.1 (C-Ph), 124.0 (C-3', C-5'), 123.82 (C-Ph), 120.80 ($\text{C}_{\text{Flu-4}}$, $\text{C}_{\text{Flu-5}}$), 118.7 ($\text{C}_{\text{Flu-3}}$, $\text{C}_{\text{Flu-6}}$), 117.1 ($\text{C}_{\text{Flu-1}}$, $\text{C}_{\text{Flu-8}}$), 66.9 (OCH_2Ph), 65.6 ($\text{C}_{\text{Flu-9}}$), 20.9 (PhCH_3).

MS (+ ESI, MeOH): $m/z = 798.3373$ [M] $^+$ calcd. 798.3282, 820.3222 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$ calcd. 820.3146, 836.2958 [$\text{M} + \text{K}$] $^+$ calcd. 836.2885, 1618.6554 [$2\text{M} + \text{Na}$] $^+$ calcd. 1618.6433.

IR (solid): $\nu/\text{cm}^{-1} = 3389, 3315$ (NH), 3033 ($\text{CH}_{\text{aromatic}}$), 2952 ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$), 1705 (OC(O)NH), 1591 (C=C), 1528 (NH), 1491, 1471, 1427, 1414 (CH_3), 1296, 1267, 1209 (C-O), 1151, 1054, 1028, 1008, 978, 871 (Ar-H), 819, 734, 695.

m.p.: 113–116 °C.

Butyl 7-(benzyloxycarbamate)-9-(4'-(bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)-9-*p*-tolyl-9H-fluorene-2-carboxylate (93)

The reaction was performed under a CO gas atmosphere. Compound **90** (1.00 g, 1.27 mmol), Tetrakis(triphenylphosphine)palladium (74.0 mg, 0.06 mmol), triphenylphosphine (66.0 mg, 0.25 mmol) and NEt₃ (0.26 mL, 1.91 mmol) were dissolved in *n*-butanol/DMF (22 mL, 10:1). The mixture was purged with CO (3x vacuum/CO) and stirred at 130 °C for 17 h under CO atmosphere (1 atm.). The crude product was filtered with ethyl acetate through a pad of silica gel (deactivated, 0.5 cm). Column chromatography (silica gel, deactivated, 38 cm, hexane/dichloromethane 10 vol% 0.5 L, 20 vol% 1.0 L, 30 vol% 1.5 L, 40 vol% 1.5 L) yielded 875 mg of compound **93**, compound **93a** and substrate **90**. The mixture was again purified by prep. HPLC (silica gel, hexane/dichloromethane 60 vol%) to yield 590 mg (0.73 mmol, 57%) of **93** as a light yellow solid, 140 mg (0.20 mmol, 16%) of **93a** as a colorless solid and 143 mg (0.18 mmol, 14%) of substrate **90**.

¹H-NMR (500 MHz, acetone-d₆): δ/ppm = 8.92 (s, 1H, NH), 8.04 (s, 1H, H_{Flu}-1), 8.03 (dd, *J* = 5.9, 1.6 Hz, 1H, H_{Flu}-3), 7.89 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, H_{Flu}-4, H_{Flu}-5), 7.88 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, H_{Flu}-4, H_{Flu}-5), 7.80 (d, *J* = 81.7 Hz, 1H, H_{Flu}-8), 7.64 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, H_{Flu}-6), 7.42–7.29 (m, 5H, H_{Cbz}-2, H_{Cbz}-3, H_{Cbz}-4, H_{Cbz}-5, H_{Cbz}-6), 7.09 (d, *J* = 8.5, 2H, H-2'', H-6''), 7.06 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H-3'', H-5''), 7.02 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, H-2', H-6'), 7.00 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H, H-2, H-6), 6.84 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H, H-3, H-5), 6.73 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, H-3', H-5'), 5.15 (s, 2H, OCH₂Ph), 4.26 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, α-CH₂), 3.74 (s, 6H, OCH₃), 2.25 (s, 3H, PhCH₃), 1.70 (dt, *J* = 14.5, 6.6 Hz, 2H, β-CH₂), 1.48–1.39 (m, 2H, γ-CH₂), 0.94 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, CH₂CH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, acetone-d₆): δ/ppm = 166.8 (C=O), 157.1 (C-4), 154.9 (C_{Flu}), 154.2 (OC(O)NH), 152.7 (C_{Flu}), 148.6 (C-1'), 145.5 (C_{Flu}), 143.5 (C-4''), 141.5 (C-1), 141.1 (C_{Flu}), 137.7 (C_{Cbz}-1), 137.20 (C-1''), 137.16 (C-4'), 134.2 (C_{Flu}), 130.0 (C_{Flu}-3), 129.9 (C-3'', C-5''), 129.6 (C_{Flu}), 129.4 (C-2', C-6'), 129.3 (C_{Cbz}-2, C_{Cbz}-6), 128.90 (C_{Cbz}-3, C_{Cbz}-5), 128.85 (C_{Cbz}-4), 128.7 (C-2'', C-6''), 127.8 (C_{Flu}-1), 127.7 (C-2, C-6), 122.5 (C_{Flu}-4, C_{Flu}-5), 120.4 (C_{Flu}-4, C_{Flu}-5), 120.1 (C-3', C-5'), 118.8 (C_{Flu}-6), 116.8 (C_{Flu}-8), 115.6 (C-3, C-5), 67.0 (OCH₂Ph), 65.4 (C_{Flu}-9), 65.2 (α-CH₂), 55.7 (OCH₃), 31.5 (β-CH₂), 20.9 (PhCH₃), 19.9 (γ-CH₂), 14.1 (CH₂CH₃).

MS (+ ESI, MeOH): *m/z* (%) = 808.3451 (100) [M]⁺ calcd. 808.3512.

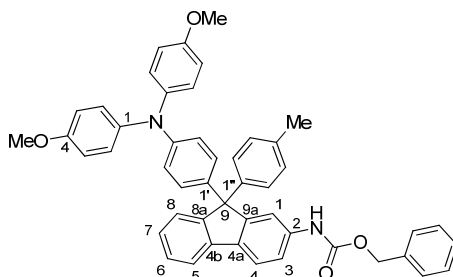
IR (solid): ν/cm⁻¹ = 3394, 3324 (NH), 3034 (CH_{aromatic}), 2956, 2931, 2872, 2834 (CH_{aliphatic}), 1731 (OC(O)NH), 1712 (CO₂Bu), 1604 (C=C), 1537 (NH), 1502, 1465, 1415, 1352 (CH₃), 1314, 1281

(C-O), 1239 (C-O), 1211, 1180, 1161, 1108, 1088, 1053, 1036, 977, 878 (Ar-H), 826, 784, 757, 737, 698, 679.

UV/Vis ($c = 1 \cdot 10^{-5}$ M, MeCN): λ/nm ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 309 (42000 \pm 350), 324 (36800 \pm 350).

m.p.: 105–108 °C.

Benzyl 9-(4'-(bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)-9-*p*-tolyl-9*H*-fluoren-2-ylcarbamate **93a**



¹H-NMR (500 MHz, acetone-*d*₆): δ/ppm = 8.86 (s, 1H, NH), 7.79 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, H_{Flu}-4), 7.78 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H, H_{Flu}-5), 7.74 (s, 1H, H_{Flu}-8), 7.59 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H, H_{Flu}-6), 7.44–7.28 (m, 5H, H_{Cbz}-2, H_{Cbz}-3, H_{Cbz}-4, H_{Cbz}-5, H_{Cbz}-6), 7.40 (d, $J = 7.0$ Hz, 1H, H_{Flu}-1), 7.33 (td, $J = 7.5, 1.0$ Hz, 1H, H_{Flu}-2, H_{Flu}-3), 7.23 (td, $J = 7.5, 1.1$ Hz, 1H, H_{Flu}-2, H_{Flu}-3), 7.08 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, H-2'', H-6''), 7.04 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, H-3'', H-5''), 7.01 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, H-2', H-6'), 6.99 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H, H-2, H-6), 6.85 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H, H-3, H-5), 6.72 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, H-3', H-5'), 5.15 (s, 2H, OCH₂Ph), 3.74 (s, 3H, OCH₃), 2.24 (s, 3H, PhCH₃).

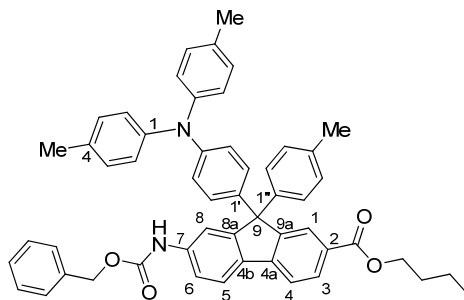
¹³C-NMR (126 MHz, acetone-*d*₆): δ/ppm = 157.1 (C-4), 154.2 (OC(O)NH), 153.6 (C_{Flu}), 152.4 (C_{Flu}), 148.4 (C-1'), 144.2 (C-1''), 141.6 (C-1), 140.8 (C_{Flu}), 139.9 (C_{Flu}), 138.2 (C-4'), 137.8 (C_{Cbz}-1), 136.8 (C-4''), 135.6 (C_{Flu}), 129.7 (C-3'', C-5''), 129.5 (C-2', C-6'), 129.3 (C_{Cbz}-2, C_{Cbz}-6), 128.9 (C_{Cbz}-3, C_{Cbz}-5), 128.8 (C_{Cbz}-4), 128.8 (C-2'', C-6''), 128.3 (C_{Flu}-2, C_{Flu}-3), 127.7 (C_{Flu}-2, C_{Flu}-3), 127.5 (C-2, C-6), 126.9 (C_{Flu}-1), 121.4 (C_{Flu}-4, C_{Flu}-5), 120.4 (C_{Flu}-4, C_{Flu}-5), 120.3 (C-3', C-5'), 118.6 (C_{Flu}-6), 117.0 (C_{Flu}-8), 115.6 (C-3, C-5), 66.9 (OCH₂Ph), 65.4 (C_{Flu}-9), 55.7 (OCH₃), 20.9 (PhCH₃).

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 708.3016 (16) [M]⁺ calcd. 708.2988, 731.2918 (100) [M + Na]⁺ calcd. 731.2886, 747.2656 (42) [M + K]⁺ calcd. 747.2625, 1440.5932 (9) [2M + Na]⁺ calcd. 1440.5907.

IR (solid): ν/cm^{-1} = 3389, 3326 (NH), 3033 (CH_{aromatic}), 2961, 2925, 2853, 2834 (CH_{aliphatic}), 1733 (OC(O)NH), 1715, 1602 (C=C), 1531 (NH), 1502, 1455, 1417, 1351 (CH₃), 1318, 1258 (C-O), 1239, 1216, 1179, 1146, 1082, 1012, 865 (Ar-H), 791, 698, 671.

UV/Vis ($c = 1 \cdot 10^{-5}$ M, MeCN): λ/nm ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 293 (41900 \pm 350).

m.p.: 117–120 °C.

Butyl 7-(benzyloxycarbamate)-9-(4'-(di-*p*-tolylamino)phenyl)-9-*p*-tolyl-9H-fluorene-2-carboxylate (94)

The reaction was performed under a CO gas atmosphere. Compound **91** (600 mg, 0.79 mmol), Tetrakis(triphenylphosphine)palladium (45.9 mg, 0.04 mmol), triphenylphosphine (41.6 mg, 0.16 mmol) and NEt₃ (0.17 mL, 1.19 mmol) were dissolved in *n*-butanol/DMF (15 mL, 10:1). The mixture was purged with CO (3x vacuum/CO) and stirred for 15 h at 100 °C under CO atmosphere (1 atm.). The crude product was filtered with ethyl acetate through a pad of silica gel (deactivated, 0.5 cm). Column chromatography (silica gel, deactivated, 38 cm, hexane/dichloromethane 0 vol% 0.5 L, 10 vol% 0.5 L, 20 vol% 1.0 L, 30 vol% 1.5 L, 40 vol% 1.0 L, 50 vol% 0.5 L, 60 vol% 0.5 L) yielded 287 mg (0.37 mmol, 47%) of **94** as a light yellow solid. Additionally, 233 mg (0.31 mmol, 39%) of substrate **91** was isolated.

¹H-NMR (500 MHz, acetone-d₆): δ/ppm = 8.93 (s, 1H, NH), 8.04 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H, H_{Flu}-1), 8.04 (dd, *J* = 8.2, 1.7 Hz, 1H, H_{Flu}-3), 7.91 (d, *J* = 8.2, 1H, H_{Flu}-4), 7.90 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, H_{Flu}-5), 7.80 (d, *J* = 1.0 Hz, 1H, H_{Flu}-8), 7.65 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, H_{Flu}-6), 7.29-7.42 (m, 5H, H_{Cbz}-2, H_{Cbz}-3, H_{Cbz}-4, H_{Cbz}-5, H_{Cbz}-6), 7.04–7.10 (m, 10H, H-3, H-5, H-2', H-6', H-2'', H-3'', H-5'', H-6''), 6.91 (m, 4H, H-2, H-6), 6.85 (m, 2H, H-3', H-5'), 5.15 (s, 2H, OCH₂Ph), 4.26 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, α-CH₂), 2.25 (s, 9H, PhCH₃), 1.71 (m, 2H, β-CH₂), 1.44 (m, 2H, γ-CH₂), 0.94 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, CH₂CH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, acetone-d₆): δ/ppm = 166.7 (C=O₂Bu), 154.7 (C_{Flu}), 154.2 (OC(O)NH), 152.5 (C_{Flu}), 146.1 (C-1), 147.9 (C-4'), 145.5 (C_{Flu}), 143.4 (C-1''), 141.1 (C_{Flu}), 138.8 (C-1'), 137.7 (C_{Cbz}-1), 137.2 (C-4''), 134.2 (C_{Flu}), 133.4 (C-4), 130.8 (C-3, C-5), 130.0 (C_{Flu}-1), 129.9 (C-3', C-5', C-2'', C-3'', C-5'', C-6''), 129.7 (C_{Flu}), 129.6 (C-2', C-6', C-2'', C-3'', C-5'', C-6''), 129.3 (C_{Cbz}-3, C_{Cbz}-5), 128.9 (C_{Cbz}-2, C_{Cbz}-6), 128.8 (C_{Cbz}-4), 128.7 (C-2', C-6', C-2'', C-3'', C-5'', C-6''), 127.8 (C_{Flu}-3), 125.5 (C-2, C-6), 122.6 (C_{Flu}-5), 122.5 (C-3', C-5'), 120.4 (C_{Flu}-4), 118.8 (C_{Flu}-6), 116.8 (C_{Flu}-8), 67.0 (OCH₂Ph), 65.5 (C_{Flu}-9), 65.2 (α-CH₂), 31.5 (β-CH₂), 20.9 (4''-PhCH₃), 20.8 (4-PhCH₃), 19.9 (γ-CH₂), 14.1 (CH₂CH₃).

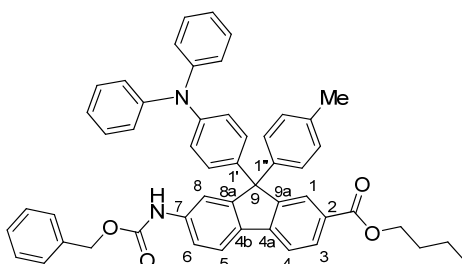
MS (+ ESI, MeOH): *m/z* = 777.3635 [M + H]⁺ calcd. 777.3687, 799.3475 [M + Na]⁺ calcd. 799.3506, 815.3219 [M + K]⁺ calcd. 815.3246, 1592.6804 [2M + K]⁺ calcd. 1592.6893.

IR (film): ν/cm⁻¹ = 3028 (CH_{aromatic}), 2956, 2921, 2869 (CH_{aliphatic}), 1732 (OC(O)NH), 1712 (CO₂Bu), 1603 (C=C), 1530, 1503 (NH), 1466, 1415, 1319, 1277, 1206, 1157, 1108, 1052 (C–O), 976, 877, 814, 783, 755, 696.

UV/Vis ($c = 1 \cdot 10^{-5}$ M, MeCN): λ/nm ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 309 (41600 \pm 150), 324 (35200 \pm 120).

m.p.: 107 °C.

Butyl 7-(benzyloxycarbamate)-9-(4'-(diphenylamino)phenyl)-9-*p*-tolyl-9*H*-fluorene-2-carboxylate (95)



The reaction was performed under a CO gas atmosphere. Compound **92** (461 mg, 0.63 mmol), Tetrakis(triphenylphosphine)palladium (7.3 mg, 6.30 μmol), triphenylphosphine (6.6 mg, 25.0 μmol) and NEt_3 (0.13 mL, 0.95 mmol) were dissolved in *n*-butanol/DMF (11 mL, 10:1). The mixture was purged with CO (3x vacuum/CO) and stirred for 17 h at 100 °C under CO atmosphere (1 atm.). The crude product was filtered with ethyl acetate through a pad of silica gel (deactivated, 0.5 cm). Column chromatography (silica gel, deactivated, 30 cm, hexane/dichloromethane 0 vol% 0.5 L, 10 vol% 100 mL, 30 vol% 800 mL, 40 vol% 300 mL) yielded 242 mg (0.32 mmol, 51%) of **95** as a colorless solid.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, acetone- d_6): δ/ppm = 8.94 (s, 1H, NH), 8.06 (s, 1H, $\text{H}_{\text{Flu-1}}$), 8.05 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{Flu-3}}$), 7.91 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{Flu-4}}$, $\text{H}_{\text{Flu-5}}$), 7.82 (s, 1H, $\text{H}_{\text{Flu-8}}$), 7.67 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{Flu-6}}$), 7.43–7.38 (m, 2H, $\text{H}_{\text{Cbz-2}}$, $\text{H}_{\text{Cbz-3}}$, $\text{H}_{\text{Cbz-5}}$, $\text{H}_{\text{Cbz-6}}$), 7.38–7.29 (m, 3H, $\text{H}_{\text{Cbz-2}}$, $\text{H}_{\text{Cbz-3}}$, $\text{H}_{\text{Cbz-5}}$, $\text{H}_{\text{Cbz-6}}$), 7.27–7.21 (m, 4H, H-Ph), 7.15–7.06 (m, 6H, H-2', H-6', H-2'', H-3'', H-5'', H-6''), 7.04–6.98 (m, 6H, H-Ph), 6.92 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, H-3', H-5'), 5.15 (s, 2H, OCH_2Ph), 4.26 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.25 (s, 3H, PhCH_3), 1.74–1.66 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.48–1.39 (m, 2H, $\gamma\text{-CH}_2$), 0.94 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H, CH_2CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, acetone- d_6): δ/ppm = 166.7 (CO_2Bu), 154.6 (C_{Flu}), 154.2 (OC(O)NH), 152.4 (C_{Flu}), 148.47 ($\text{C}_{\text{Ph-1}}$), 147.45 ($\text{C-1}'$), 145.5 (C_{Flu}), 143.3 ($\text{C-1}''$), 141.1 (C_{Flu}), 139.9 ($\text{C-4}'$), 137.7 ($\text{C}_{\text{Cbz-1}}$), 137.2 ($\text{C-4}''$), 134.2 (C_{Flu}), 130.2 (C-Ph), 130.0 ($\text{C}_{\text{Flu-3}}$), 129.9 ($\text{C-2}''$, $\text{C-6}''$), 129.8 ($\text{C-3}''$, $\text{C-5}''$), 129.7 (C_{Flu}), 129.3 ($\text{C}_{\text{Cbz-2}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-3}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-4}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-5}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-6}}$), 128.9 ($\text{C}_{\text{Cbz-2}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-3}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-4}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-5}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-6}}$), 128.8 ($\text{C}_{\text{Cbz-2}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-3}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-4}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-5}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-6}}$), 128.6 (C-Ph), 127.8 ($\text{C}_{\text{Flu-1}}$), 125.2 (C-Ph), 123.9 ($\text{C-2}'$, $\text{C-6}'$), 123.8 ($\text{C-3}'$, $\text{C-5}'$), 122.6 ($\text{C}_{\text{Flu-4}}$, $\text{C}_{\text{Flu-5}}$), 120.4 ($\text{C}_{\text{Flu-4}}$, $\text{C}_{\text{Flu-5}}$), 118.8 ($\text{C}_{\text{Flu-6}}$, $\text{C}_{\text{Flu-8}}$), 116.80 ($\text{C}_{\text{Flu-6}}$, $\text{C}_{\text{Flu-8}}$), 67.0 (OCH_2Ph), 65.5 ($\alpha\text{-CH}_2$), 65.2 ($\text{C}_{\text{Flu-9}}$), 31.5 ($\beta\text{-CH}_2$), 20.9 (PhCH_3), 19.9 ($\gamma\text{-CH}_2$), 14.1 (CH_2CH_3).

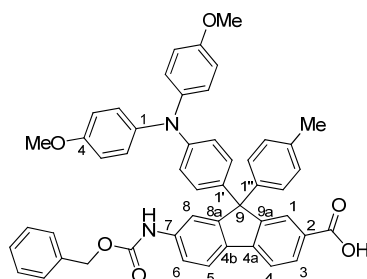
MS (+ ESI, MeOH): $m/z = 748.3328$ [$\text{M}]^+$ calcd. 748.3295, 771.3235 [$\text{M} + \text{Na}]^+$ calcd. 771.3193.

IR (film): ν/cm^{-1} = 3389, 3323 (NH), 3064, 3033 ($\text{CH}_{\text{aromatic}}$), 2957, 2931 ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$), 1710 (CO_2Bu), 1590, 1532, 1490 (NH), 1426 (CH_3), 1280 (C-O), 1199, 1156, 1114, 1088, 1053, 1027, 977, 824, 753, 737, 693.

UV/Vis ($c = 1 \cdot 10^{-5}$ M, MeCN): λ/nm ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 306 (46000 ± 9000), 324 (36000 ± 7000).

m.p.: 102–105 °C.

7-(Benzyloxycarbamate)-9-(4'-(bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)-9-*p*-tolyl-9*H*-fluorene-2-carboxylic acid (96)



NaOH (14.4 mg, 0.36 mmol) was added to a solution of compound **93** (100 mg, 0.12 mmol) in dioxane/water (7.5 mL, 4:1). The reaction mixture was stirred at 80 °C for 7 h. Sat. aq. NH_4Cl (10 ml) and ethyl acetate (20 mL) was added and the organic layer was separated. The aqueous layer was extracted with ethyl acetate (2x 30 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaCl (20 mL) and dried over MgSO_4 . The mixture was purified by prep. HPLC (silica gel RP- C_{18} , MeOH) yielded 87.0 mg (0.12 mmol, quant.) of **96** as a yellow solid.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, acetone- d_6): δ/ppm = 8.92 (s, 1H, NH), 8.08 (dd, $J = 7.7, 1.7$ Hz, 1H, H-3), 8.05 (s, 1H, H-1), 7.91 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, H-4), 7.90 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, H-5), 7.80 (s, 1H, H-8), 7.65 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, H-6), 7.46–7.29 (m, 5H, $\text{H}_{\text{Cbz-2}}$, $\text{H}_{\text{Cbz-3}}$, $\text{H}_{\text{Cbz-5}}$, $\text{H}_{\text{Cbz-6}}$), 7.09 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, H-2'', H-6''), 7.07 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, H-3'', H-5''), 7.02 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, H-2', H-6'), 7.00 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H, H-2, H-6), 6.85 (d, $J = 8.9$ Hz, 4H, H-3, H-5), 6.73 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, H-3', H-5'), 5.15 (s, 2H, OCH_2Ph), 3.74 (s, 3H, OCH_3), 2.25 (s, 3H, PhCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, acetone- d_6): δ/ppm = 167.7 (CO_2H), 157.1 (C-4), 154.9 (C_{Flu}), 154.2 (NHC(O)O), 152.6 (C_{Flu}), 148.6 (C-1'), 145.5 ($\text{C}_{\text{Flu-2}}$, $\text{C}_{\text{Flu-4a}}$, $\text{C}_{\text{Flu-9a}}$), 143.5 (C-1''), 141.5 (C-1), 141.0 (C_{Flu}), 137.7 ($\text{C}_{\text{Cbz-1}}$), 137.3 (C-4'), 137.1 (C-4''), 134.3 ($\text{C}_{\text{Flu-4b}}$, $\text{C}_{\text{Flu-7}}$, $\text{C}_{\text{Flu-8a}}$), 130.3 ($\text{C}_{\text{Flu-3}}$), 129.8 (C-3'', C-5''), 129.7 (C_{Flu}), 129.5 (C-2', C-6'), 129.3 ($\text{C}_{\text{Cbz-2}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-3}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-5}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-6}}$), 128.89 ($\text{C}_{\text{Cbz-2}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-3}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-5}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-6}}$), 128.84 ($\text{C}_{\text{Cbz-4}}$), 128.7 (C-2'', C-6''), 128.0 ($\text{C}_{\text{Flu-1}}$), 127.7 (C-2, C-6), 122.5 ($\text{C}_{\text{Flu-5}}$), 120.3 ($\text{C}_{\text{Flu-4}}$), 120.2 (C-3', C-5'), 118.8 ($\text{C}_{\text{Flu-6}}$), 116.9 ($\text{C}_{\text{Flu-8}}$), 115.6 (C-3, C-5), 67.0 (OCH_2Ph), 65.4 (C-9), 55.6 (OCH_3), 20.9 (PhCH_3).

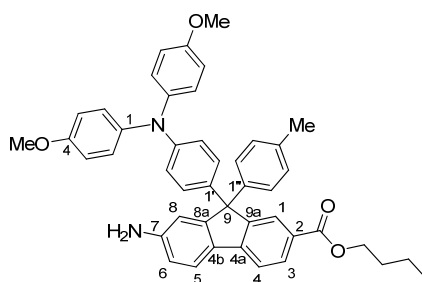
MS (– ESI, MeOH): m/z (%) = 751.2855 (100) [$\text{M} - \text{H}$] $^-$ calcd. 751.2808.

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 752.2892 (100) [M] $^+$ calcd. 752.2886.

IR (solid): ν/cm^{-1} = 3384, 3310 (OH), 3033 ($\text{CH}_{\text{aromatic}}$), 2997, 2950, 2834 ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$), 1716 (OC(O)NH), 1685 (CO_2H), 1604 (C=C), 1532 (NH), 1500, 1465, 1420 (CH_3), 1351, 1314 (C-O), 1279, 1237 (C-O), 1211, 1180, 1107, 1033, 974, 913, 878, 826, 785 (Ar-H), 758, 736, 698, 676.

m.p.: 146–149 °C.

Butyl 7-amino-9-(4'-(bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)-9-*p*-tolyl-9*H*-fluorene-2-carboxylate (97)



Pd on activated charcoal (10%) (12.7 mg, 0.012 mmol) and acetic acid (14.0 μL , 0.24 mmol) were added to a solution of compound **93** (100 mg, 0.12 mmol) in ethyl acetate (2 mL). The reaction mixture was degassed (3x vacuum/argon) and stirred at r.t. for 8 h under H_2 atmosphere (1 atm.). The solution was filtered over celite and the solvent was removed *in vacuum*. Column chromatography (silica gel, deactivated, 18 cm, hexane/dichloromethane 0 vol% 50 mL, 10 vol% 200 mL, 15% 600 mL, 20 vol% 600 mL, 25 vol% 200 mL, 30 vol% 100 mL) yielded 73.0 mg (0.11 mol, 92%) of **97** as a colorless solid.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, acetone- d_6): δ/ppm = 7.96 (dd, J = 7.8, 1.5 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{Flu-3}}$), 7.95 (d, J = 1.5 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{Flu-1}}$), 7.72 (d, J = 7.8 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{Flu-4}}$), 7.64 (d, J = 8.8 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{Flu-5}}$), 7.08 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H-2'', H-6''), 7.06 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H-3'', H-5''), 7.01 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H-2', H-6'), 7.00 (d, J = 8.8 Hz, 4H, H-2, H-6), 6.85 (d, J = 8.7 Hz, 4H, H-3, H-5), 6.74 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H-3', H-5'), 6.734 (d, J = 2.2 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{Flu-8}}$), 6.730 (dd, J = 8.7, 2.0 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{Flu-6}}$), 5.03 (s, 2H, NH_2), 4.24 (t, J = 6.6 Hz, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 3.75 (s, 6H, OCH_3), 2.25 (s, 3H, PhCH_3), 1.73–1.66 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.47–1.39 (m, 2H, $\gamma\text{-CH}_2$), 0.94 (t, J = 7.4 Hz, 3H, CH_2CH_3).

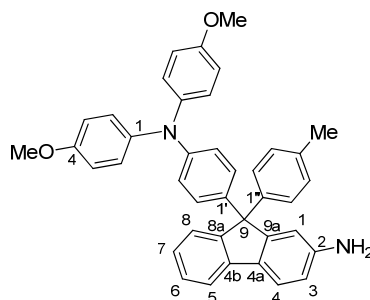
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, acetone- d_6): δ/ppm = 166.9 (CO_2Bu), 157.1 (C-4), 155.7 (C_{Flu}), 151.8 (C_{Flu}), 150.9 (C_{Flu}), 148.4 (C-1'), 146.9 (C_{Flu}), 144.1 (C-1''), 141.6 (C-1), 138.1 (C-4'), 136.9 (C-4''), 129.9 ($\text{C}_{\text{Flu-3}}$), 129.7 (C-2'', C-6''), 129.6 (C-2', C-6'), 128.8 (C-3'', C-5''), 128.4 (C_{Flu}), 127.9 (C_{Flu}), 127.5 (C-2, C-6 and $\text{C}_{\text{Flu-1}}$), 123.0 ($\text{C}_{\text{Flu-5}}$), 120.3 (C-3', C-5'), 118.9 ($\text{C}_{\text{Flu-4}}$), 115.6 (C-3, C-5), 114.9 ($\text{C}_{\text{Flu-8}}$), 112.2 ($\text{C}_{\text{Flu-6}}$), 65.0 ($\text{C}_{\text{Flu-9}}$, $\alpha\text{-CH}_2$), 55.6 (OCH_3), 31.5 ($\beta\text{-CH}_2$), 20.9 (PhCH_3), 19.9 ($\gamma\text{-CH}_2$), 14.1 (CH_2CH_3).

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 675.3197 (100) [$\text{M} + \text{H}$]⁺ calcd. 675.3217, 697.3029 (72) [$\text{M} + \text{Na}$]⁺ calcd. 697.3037, 713.2766 (14) [$\text{M} + \text{K}$]⁺ calcd. 713.2776.

IR (solid): ν/cm^{-1} = 3468, 3374 (NH₂), 3035 (CH_{aromatic}), 2995, 2955, 2927, 2871, 2835 (CH_{aliphatic}), 1706 (CO₂Bu), 1601 (C=C), 1501 (NH₂), 1465, 1442, 1420, 1383 (CH₃), 1356, 1315, 1280, 1240 (C-O), 1215, 1193, 1180, 1107, 1090, 1035, 902, 826, 783, 757, 738, 724, 704, 680.

m.p.: 100–103 °C.

9-(4'-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)-9-*p*-tolyl-9*H*-fluoren-2-amine (98)



Pd on activated charcoal (10%) (8.7 mg, 8.25 μmol) was added to a solution of compound **93a** (39.0 mg, 55.0 μmol) in ethyl acetate/acetic acid (2.5 mL, 10:1). The reaction mixture was degassed (3x vacuum/argon) and stirred at r.t. for 24 h under H₂ atmosphere (1 atm.). The solution was filtered over celite and the solvent was removed *in vacuum*. Column chromatography (silica gel, deactivated, 21 cm, hexane/dichloromethane 0 vol% 50 mL, 5 vol% 100 mL, 10 vol% 100 mL, 15 vol% 400 mL, 20 vol% 400 mL, 25 vol% 400 mL) yielded 24.0 mg (41.8 μmol , 76%) of **98** as a colorless solid and 4.0 mg (5.60 μmol , 10%) of **93a** as colorless solid.

¹H-NMR (500 MHz, acetone-*d*₆): δ/ppm = 7.62 (d, J = 7.6 Hz, 1H, H_{Flu}-4), 7.54 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H_{Flu}-5), 7.31 (d, J = 7.6 Hz, 1H, H_{Flu}-1), 7.25 (td, J = 7.4, 1.0 Hz, 1H, H_{Flu}-2, H_{Flu}-3), 7.10 (dt, J = 7.5, 1.2 Hz, 1H, H_{Flu}-2, H_{Flu}-3), 7.07 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H-2'', H-6''), 7.03 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H-3'', H-5''), 7.01 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H-2', H-6'), 6.99 (d, J = 8.9 Hz, 4H, H-2, H-6), 6.85 (d, J = 8.8 Hz, 4H, H-3, H-5), 6.73 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H-3', H-5'), 6.72 (d, J = 2.1 Hz, 1H, H_{Flu}-8), 6.68 (dd, J = 8.0, 2.0 Hz, 1H, H_{Flu}-6), 4.79 (s, 2H, -NH₂), 3.75 (s, 3H, OCH₃), 2.25 (s, 3H, PhCH₃).

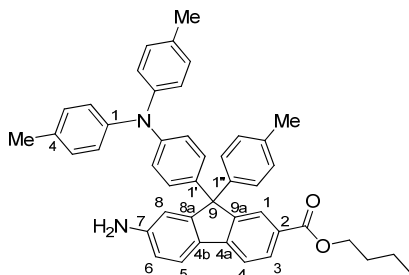
¹³C-NMR (126 MHz, acetone-*d*₆): δ/ppm = 157.0 (C-4), 154.2 (C_{Flu}), 151.6 (C_{Flu}), 149.6 (C_{Flu}), 148.2 (C-1'), 144.8 (C-1''), 142.0 (C_{Flu}), 141.7 (C-1), 139.1 (C-4'), 136.5 (C-4''), 129.9 (C_{Flu}), 129.7 (C-2', C-6'), 129.5 (C-3'', C-5''), 128.9 (C-2'', C-6''), 128.0 (C_{Flu}-2, C_{Flu}-3), 127.4 (C-2, C-6), 126.7 (C_{Flu}-1), 126.1 (C_{Flu}-2, C_{Flu}-3), 121.7 (C_{Flu}-5), 120.5 (C-3', C-5'), 119.2 (C_{Flu}-4), 115.6 (C-3, C-5), 114.7 (C_{Flu}-6), 112.6 (C_{Flu}-8), 65.1 (C_{Flu}-9), 55.8 (OCH₃), 20.9 (PhCH₃).

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 575.2705 (100) [M + H]⁺ calcd. 575.2693.

IR (solid): ν/cm^{-1} = 3466, 3373 (NH₂), 3035 (CH_{aromatic}), 3000, 2952, 2926, 2854, 2834 (CH_{aliphatic}), 1609, 1584 (C=C), 1502, 1455, 1441, 1376, 1353, 1316, 1288, 1264, 1239 (C-O), 1193, 1179, 1106, 1034, 916, 826, 805, 779, 750, 724, 702, 681.

m.p.: 83–85 °C.

Butyl 7-amino-9-(4'-(di-*p*-tolylamino)phenyl)-9-*p*-tolyl-9*H*-fluorene-2-carboxylate (99**)**



Pd on activated charcoal (10%) (13.8 mg, 0.01 mmol) and acetic acid (37.0 μ L, 0.65 mmol) were added to a solution of compound **94** (100 mg, 0.13 mmol) in ethyl acetate (3 mL). The reaction mixture was degassed (3x vacuum/argon) and stirred at r.t. for 15 h under H₂ atmosphere (1 atm.). The solution was filtered over celite and the solvent was removed *in vacuum*. Column chromatography (silica gel, deactivated, 26 cm, hexane/dichloromethane 0 vol% 15 mL, 10 vol% 200 mL, 20 vol% 200 mL, 30 vol% 100 mL, 40 vol% 200 mL, 50 vol% 100 mL) yielded a mixture. The mixture was again purified by prep. HPLC (silica gel, hexane/dichloromethane 40 vol% and NEt₃ 0.1 vol%) to yielded 36.0 mg (56.0 μ mol, 43%) of **99** as a yellow solid.

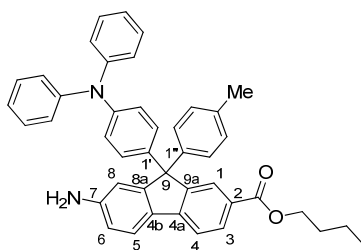
¹H-NMR (500 MHz, acetone-*d*₆): δ /ppm = 7.97 (dd, *J* = 6.7, 1.7 Hz, 1H, H_{Flu}-3), 7.96 (s, 1H, H_{Flu}-1), 7.72 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, H_{Flu}-4), 7.65 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, H_{Flu}-5), 7.08–7.04 (m, 10H, H-2'', H-6'', H-3, H-5, H-2', H-6', H-3'', H-5''), 6.91 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, H-2, H-6), 6.86 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, H-3', H-5'), 6.76–6.72 (m, 2H, H_{Flu}-6, H_{Flu}-8), 4.24 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, α -CH₂), 2.24 (s, 9H, PhCH₃), 1.73–1.66 (m, 2H, β -CH₂), 1.48–1.39 (m, 2H, γ -CH₂), 0.94 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, CH₂CH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, acetone-*d*₆): δ /ppm = 166.9 (C=O), 155.5 (C_{Flu}), 151.7 (C_{Flu}), 150.9 (C_{Flu}), 147.7 (C-1'), 146.9 (C_{Flu}), 146.2 (C-1), 144.0 (C-1'', C-4''), 139.6 (C-4'), 136.9 (C-1'', C-4''), 133.3 (C-4), 130.8 (C-3, C-5), 130.0 (C_{Flu}-1), 129.7 (C-2'', C-3'', C-5'', C-6''), 128.8 (C-2', C-6'), 128.4 (C_{Flu}), 128.0 (C_{Flu}), 127.6 (C_{Flu}-3), 125.4 (C-2, C-6), 123.0 (C_{Flu}-5), 122.7 (C-3', C-5'), 118.9 (C_{Flu}-4), 115.0 (C_{Flu}-6), 112.3 (C_{Flu}-8), 65.1 (α -CH₂), 65.0 (C_{Flu}-9), 31.6 (β -CH₂), 20.9 (PhCH₃), 20.8 (PhCH₃), 19.9 (γ -CH₂), 14.1 (CH₂CH₃).

MS (+ ESI, MeOH): *m/z* (%) = 643.3311 (100) [M + H]⁺ calcd. 643.3319, 665.3144 (24) [M + Na]⁺ calcd. 665.3139, 681.2887 (6) [M + K]⁺ calcd. 681.2878, 1285.6567 (24) [M + H]⁺ calcd. 1285.6565.

IR (solid): ν /cm⁻¹ = 3471, 3374, 3217 (NH₂), 3026 (CH_{aromatic}), 2956, 2923, 2870 (CH_{aliphatic}), 1706 (CO₂Bu), 1601 (C=C), 1503 (NH₂), 1467, 1419, 1384 (CH₃), 1356, 1319, 1278, 1247 (C-O), 1213, 1183, 1156, 1108, 1090, 1019, 815, 782, 756, 738.

m.p.: 106–109 °C.

Butyl 7-amino-9-(4'-(diphenylamino)phenyl)-9-*p*-tolyl-9*H*-fluorene-2-carboxylate (100)

Pd on activated charcoal (10%) (17.0 mg, 0.02 mmol) and acetic acid (18.0 μ L, 0.32 mmol) were added to a solution of compound **95** (120 mg, 0.16 mmol) in ethyl acetate (2 mL). The reaction mixture was degassed (3x vacuum/argon) and stirred at r.t. for 4.5 h under H₂ atmosphere (1 atm.). The solution was filtered over celite and the solvent was removed *in vacuum*. Column chromatography (silica gel, deactivated, 23 cm, hexane/dichloromethane 0 vol% 15 mL, 5 vol% 120 mL, 10 vol% 50 mL, 15 vol% 200 mL, 20 vol% 400 mL, 30 vol% 100 mL) yielded 51.0 mg (81.6 μ mol, 51%) of **100** as a colorless solid.

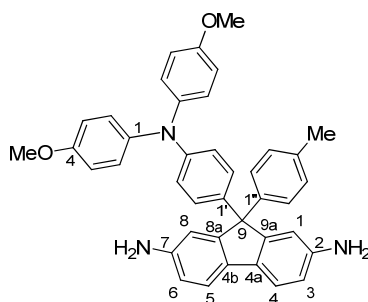
¹H-NMR (500 MHz, acetone-*d*₆): δ /ppm = 7.99–7.95 (m, 2H, H_{Flu}-1, H_{Flu}-3), 7.73 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, H_{Flu}-4), 7.65 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, H_{Flu}-5), 7.27–7.21 (m, 4H, H-Ph), 7.12 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H-2', H-6'), 7.10–7.05 (m, 4H, H-2'', H-3'', H-5'', H-6''), 7.04–6.99 (m, 6H, H-Ph), 6.93 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H-3', H-5'), 6.76 (s, 1H, H_{Flu}-8), 6.74 (dd, *J* = 8.0, 2.1 Hz, 1H, H_{Flu}-6), 5.03 (s, 2H, NH₂), 4.25 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, α -CH₂), 2.26 (s, 3H, PhCH₃), 1.73–1.66 (m, 2H, β -CH₂), 1.48–1.39 (m, 2H, γ -CH₂), 0.94 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, CH₂CH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, acetone-*d*₆): δ /ppm = 166.0 (C=O₂Bu), 154.6 (C_{Flu}), 150.7 (C_{Flu}), 150.1 (C_{Flu}), 147.7 (C-Ph), 146.4 (C-1'), 146.0 (C_{Flu}-2), 143.1 (C-1''), 139.9 (C-'), 136.1 (C-4''), 129.3 (C-Ph), 129.2 (C_{Flu}-, C_{Flu}-/3), 129.1 (C-2', C-6'), 128.9 (C-3'', C-5''), 128.2 (C_{Flu}), 127.9 (C-2'', C-6''), 127.5 (C_{Flu}-7), 127.2 (C_{Flu}), 126.7 (C_{Flu}-1, C_{Flu}-3), 124.2 (C-Ph), 123.1 (C-3', C-5'), 122.9 (C-Ph), 122.2 (C_{Flu}-5), 118.1 (C_{Flu}-4), 114.1 (C_{Flu}-6, C_{Flu}-8), 111.4 (C_{Flu}-6, C_{Flu}-8), 64.3 (C_{Flu}-9), 64.2 (α -CH₂), 30.7 (β -CH₂), 20.1 (PhCH₃), 19.1 (γ -CH₂), 13.2 (CH₂CH₃).

MS (+ ESI, MeOH): *m/z* = 615.2994 [M + H]⁺ calcd. 615.3006, 637.2814 [M + Na]⁺ calcd. 637.2826.

IR (solid): ν /cm⁻¹ = 3466 (NH₂), 3375, 3029 (CH_{aromatic}), 2960 (CH_{aliphatic}), 1709 (CO₂Bu), 1600 (C=C), 1505 (NH₂), 1492, 1279, 1248, 1215, 1108, 1022, 820, 754, 696.

m.p.: 104–106 °C.

9-(4'-(Bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)-9-*p*-tolyl-9*H*-fluorene-2,7-diamine (102)


Pd on activated charcoal (10%) (13.0 mg, 0.01 mmol) was added to a solution of compound **90a** (100 mg, 0.12 mmol) in ethyl acetate (3 mL). The reaction mixture was degassed (3x vacuum/argon) and stirred at r.t. for 16 h under H₂ atmosphere (1 atm.). The solution was filtered over celite and the solvent was removed *in vacuum*. Column chromatography (silica gel, deactivated, 27 cm, hexane/dichloromethane 0 vol% 50 mL, 10 vol% 200 mL, 20 vol% 200 mL, 30 vol% 200 mL, 40 vol% 1200 mL, 50 vol% 400 mL) yielded 64.0 mg (0.10 mmol, 90%) of **102** as a yellow solid.

¹H-NMR (500 MHz, acetone-d₆): δ = 7.34 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H_{Flu}-4, H_{Flu}-5), 7.07 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, H-2'', H-6''), 7.04–7.01 (m, 4H, H-2', H-6', H-3'', H-5''), 6.99 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H, H-2, H-6), 6.85 (d, *J* = 9.0 Hz, 4H, H-3, H-5), 6.74 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, H-3', H-5'), 6.66 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H, H_{Flu}-1, H_{Flu}-8), 6.60 (dd, *J* = 8.0, 2.1 Hz, 2H, H_{Flu}-3, H_{Flu}-6), 4.51 (s, 4H, NH₂), 3.74 (s, 6H, OCH₃), 2.25 (s, 3H, PhCH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, acetone-d₆): δ = 156.9 (C-4), 153.1 (C_{Flu}), 147.9 (C-1'), 147.6 (C_{Flu}), 145.2 (C-1''), 141.8 (C-1), 139.7 (C-4'), 136.2 (C-4''), 131.3 (C_{Flu}), 129.8 (C-2', C-6'), 129.4 (C-3'', C-5''), 129.0 (C-2'', C-6''), 127.3 (C-2, C-6), 120.6 (C-3', C-5'), 119.8 (C_{Flu}-4, C_{Flu}-5), 115.5 (C-5, C-3), 114.5 (C_{Flu}-3, C_{Flu}-6), 113.0 (C_{Flu}-1, C_{Flu}-8), 65.0 (C_{Flu}-9), 55.7 (OCH₃), 20.9 (PhCH₃).

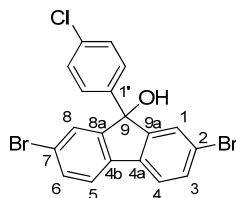
MS (+ ESI, MeOH): *m/z* (%) = 590.2817 (100) [M + H]⁺ calcd. 590.2802, 612.2624 (4) [M + Na]⁺ calcd. 612.2622, 628.2375 (15) [M + K]⁺ calcd. 628.2361.

IR (solid): ν/cm⁻¹ = 3444, 3366, 3214 (NH₂), 3033, 3006 (CH_{aromatic}), 2928, 2927, 2834 (CH_{aliphatic}), 1612, 1584 (C=C), 1501, 1468, 1442, 1314, 1298, 1264, 1238, 1179, 1121, 1108, 1033, 914, 855, 827, 786, 735, 725.

m.p.: 135–138 °C.

9.2.5 Synthesis of an Alternative Fluorene Backbone

2,7-Dibromo-9-(4'-chlorophenyl)-9H-fluoren-9-ol (**108**)



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Mg (0.54 g, 22.2 mmol) was suspended in THF (3 mL) and 4-bromochlorobenzene (3.41 g, 17.8 mmol, dissolved in THF, 22 mL) was slowly added at first at r.t. and after the reaction started at 0 °C. The mixture was stirred at 0 °C for 1 h. In a second flask fluorenone **76** (3.00 g, 8.88 mmol) was dissolved in THF (20 mL) and the freshly prepared Grignard reagent was added slowly. The mixture was stirred at r.t. for 1.5 h. Sat. aq. NH₄Cl (25 mL) was added and the layers were separated. The aqueous layer was extracted with THF (2x 50 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaCl (50 mL) and dried over MgSO₄. Column chromatography (silica gel, 20 cm, hexane/ethyl acetate 0 vol% 0.5 L, 0.25 vol% 1.0 L, 0.5 vol% 1.0 L, 1 vol% 1.5 L, 2 vol% 2.0 L, 4 vol% 2.0 L) yielded 3.45 g (7.66 mmol, 86%) of **108** as a colorless solid. Additionally, 200 mg (0.59 mmol, 7%) of substrate **76** was isolated.

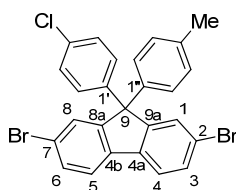
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 7.51–7.49 (m, 4H, H-1, H-4, H-5, H-8), 7.40–7.39 (m, 2H, H-3, H-6), 7.27–7.26 (m, 4H, H-2', H-3', H-5', H-6'), 2.52 (s, 1H, OH).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 151.7 (C-Ar), 140.3 (C-Ar), 137.6 (C-Ar), 133.8 (C-Ar), 132.8 (C-Ar), 128.8 (C-Ar), 128.4 (C-Ar), 126.9 (C-Ar), 122.8 (C-Ar), 121.8 (C-Ar), 83.0 (C-9).

MS (+ ESI, MeOH): *m/z* (%) = 448.8793 (100) [M + H]⁺ calcd. 448.8938, 898.7646 (8) [2M + H]⁺ calcd. 898.7788.

IR (solid): ν/cm⁻¹ = 3545, 3391 (OH), 3054 (CH_{aromatic}), 2925, 2852 (CH_{aliphatic}), 1598 (C=C), 1576, 1489, 1447, 1414, 1395 (CH₃), 1338, 1263, 1248, 1165, 1122, 1106, 1092, 1060, 1032, 1013, 954, 926, 877 (Ar-H), 812, 789, 769, 762, 737, 719, 704, 675.

m.p.: 68–71 °C.

2,7-Dibromo-9-(4'-chlorophenyl)-9-*p*-tolyl-9H-fluorene (109)

Procedure A: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Fluorenone **108** (2.00 g, 4.44 mmol) was dissolved in toluene (10 mL) and heated up to 50 °C. $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (0.39 mL, 4.44 mmol) was added slowly and the mixture was stirred at 50 °C for 30 min. Sat. aq. NaHCO_3 (25 mL) and ethyl acetate (40 mL) were added and the layers were separated. The aqueous layer was extracted with ethyl acetate (3x 40 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaCl (40 mL) and dried over MgSO_4 . From the aqueous layer 698 mg (1.33 mmol, 30%) of **109** as a colorless solid were separated by filtration. Additionally, 1.40 g (2.67 mmol, 60%) of **109** as a colorless solid were separated by precipitation from ethyl acetate.

Procedure B: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Fluorenone **77a** (60.0 mg, 0.14 mmol) was dissolved in chlorobenzene (1 mL) and heated up to 50 °C. $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (12.0 μL , 0.14 mmol) was added slowly and the mixture was stirred at 50 °C for 30 min. Sat. aq. NaHCO_3 (10 mL) and ethyl acetate (10 mL) were added and the layers were separated. The aqueous layer was extracted with ethyl acetate (3x 20 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaCl (10 mL) and dried over MgSO_4 . Column chromatography (silica gel, 19 cm, hexane/dichloromethane 50 vol% 50 mL) yielded 18.0 mg (34.0 μmol , 24%) of **109** as a colorless solid.

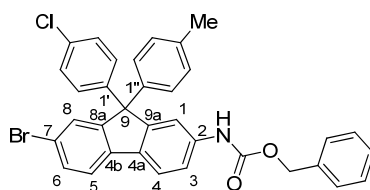
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 7.59 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H-4, H-5), 7.49 (dd, J = 8.1, 1.7 Hz, 2H, H-3, H-6), 7.47 (d, J = 1.7 Hz, 2H, H-1, H-8), 7.23 (d, J = 8.6 Hz, 2H, H-2', H-6'), 7.11–7.07 (m, 4H, H-2'', H-6'', H-3', H-5'), 7.02 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H-3'', H-5''), 2.31 (s, 3H, PhCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 152.9 (C_{Flu}), 143.3 (C-1'), 141.0 (C-1''), 138.1 (C_{Flu}), 137.3 (C-4''), 133.3 (C-4'), 131.2 (C-3, C-6), 129.52 (C-2'', C-6''), 129.46 (C-3', C-5'), 129.4 (C-1, C-8), 128.8 (C-2', C-6'), 127.9 (C-3'', C-5''), 122.1 (C_{Flu}), 121.8 (C-4, C-5), 64.9 (C-9), 21.1 (PhCH_3).

MS (EI): m/z (%) = 526.0 (24) $[\text{M}]^+$, 523.9 (33) $[\text{M}]^+$ calcd. 523.9365, 521.9392 (16) $[\text{M}]^+$ calcd. 521.9385, 446.8 (28) $[\text{M} - \text{Br}]^+$, 445.9 (26) $[\text{M} - \text{Br}]^+$, 444.9 (100) $[\text{M} - \text{Br}]^+$, calcd. 445.0182, 444.0 (22) $[\text{M} - \text{Br}]^+$, 443.1 (72) $[\text{M} - \text{Br}]^+$, 329.0 (22), 253.0 (15), 252.1 (16), 236.9 (19), 164.7 (16), 164.1 (15), 163.0 (16), 156.8 (20).

IR (solid): ν/cm^{-1} = 3051, 3021 ($\text{CH}_{\text{aromatic}}$), 2921 ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$), 1595 (C=C), 1568, 1509, 1489, 1455, 1445, 1412, 1394 (CH_3), 1249, 1189, 1162, 1151, 1110, 1091, 1064, 1012, 1006, 953, 930, 869 (Ar-H), 827, 812, 797, 776, 739, 719, 707, 693, 675.

m.p.: 271–274 °C.

Benzyl 7-bromo-9-(4'-chlorophenyl)-9-*p*-tolyl-9*H*-fluoren-2-ylcarbamate (110)

The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Compound **109** (1.36 g, 2.59 mmol), benzyl carbamate (783 mg, 5.18 mmol), CuI (49.0 mg, 0.26 mmol), *N,N*-dimethylethylenediamine (56.0 μ L, 0.52 mmol) and K_2CO_3 (896 mg, 6.48 mmol) were weighed in a Schlenk flask and dissolved in toluene (10 mL). The mixture was stirred at r.t. for 15 min and for 68 h at 120 °C. The crude product was filtered with ethyl acetate through a pad of silica gel (1.0 cm, deactivated). Column chromatography (silica gel, deactivated, 20 cm, hexane/dichloromethane 0 vol% 200 mL, 10 vol% 400 mL, 20 vol% 600 mL, 30 vol% 1000 mL, 40 vol% 400 mL, 50 vol% 600 mL, 60 vol% 400 mL) yielded 669 mg (1.12 mmol, 43%) of **110** as a colorless solid. Additionally, 642 mg (0.97 mmol, 37%) of double aminated product **110a** as colorless solid and 136 mg (0.26 mmol, 10%) substrate **109** were isolated.

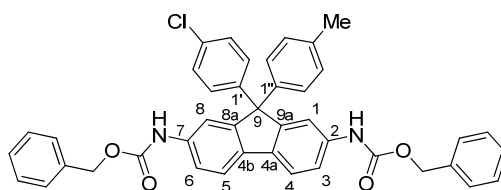
1H -NMR (500 MHz, acetone- d_6): δ /ppm = 8.90 (s, 1H, NH), 7.84 (d, J = 8.3 Hz, 1H, H-5), 7.77 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H-4), 7.74 (d, J = 1.3 Hz, 1H, H-8), 7.62 (d, J = 7.6 Hz, 1H, H-6), 7.57 (d, J = 1.8 Hz, 1H, H-1), 7.54 (dd, J = 8.1, 1.8 Hz, 1H, H-3), 7.42–7.29 (m, 7H, H_{Cbz-2} , H_{Cbz-3} , H_{Cbz-4} , H_{Cbz-5} , H_{Cbz-6} , H-2', H-6'), 7.19 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H-3', H-5'), 7.12–7.06 (m, 4H, H-2'', H-3'', H-5'', H-6''), 5.15 (s, 2H, OCH_2Ph), 2.27 (s, 3H, $PhCH_3$).

^{13}C -NMR (126 MHz, acetone- d_6): δ /ppm = 154.2 (OC(O)NH), 154.0 (C_{Flu}), 152.7 (C_{Flu}), 145.3 (C-1'), 142.6 (C-1''), 140.6 (C_{Flu}), 140.2 (C_{Flu}), 137.7 (C_{Cbz-1}), 137.6 (C-4''), 134.3 (C_{Flu}), 133.3 (C-1'), 131.8 (C-3), 130.6 (C-3', C-5'), 130.1 (C-2'', C-6''), 129.8 (C-1), 129.30 (C-2', C-6'), 129.27 (C_{Cbz-2} , C_{Cbz-6}), 128.91 (C_{Cbz-3} , C_{Cbz-5}), 128.86 (C_{Cbz-4}), 128.7 (C-3'', C-5''), 122.4 (C-4), 121.9 (C-5), 120.9 (C_{Flu}), 119.1 (C-6), 116.8 (C-8), 67.0 (OCH_2Ph), 65.7 (C-9), 20.9 ($PhCH_3$).

MS (EI): m/z (%) = 595.0 (2) $[M]^+$ calcd. 595.0737, 593.0744 (1) $[M]^+$ calcd. 593.0757, 486.9 (42) $[M-C_7H_7O]^+$ calcd. 486.0255, 485.1 (32) $[M-C_7H_7O]^+$, 408.3 (38) $[M-C_7H_7O-Br]^+$, 407.3 (31) $[M-C_7H_7O-Br]^+$ calcd. 407.1066, 406.2 (100) $[M-C_7H_7O-Br]^+$, 108.0 (20), 79.2 (21).

IR (solid): ν/cm^{-1} = 3400, 3315 (NH), 3064, 3031 ($CH_{aromatic}$), 2952, 2923 ($CH_{aliphatic}$), 1707 (OC(O)NH), 1614, 1595 (C=C), 1530 (NH), 1509, 1489, 1455, 1426, 1399 (CH_3), 1346, 1304, 1283, 1263 (C-O), 1215, 1155, 1108, 1092, 1063, 1029, 1013, 970, 951, 933, 869 (Ar-H), 812, 795, 765, 743, 697.

m.p.: 115–119 °C.

Benzyl 9-(4'-chlorophenyl)-9-*p*-tolyl-9*H*-fluorene-2,7-diyl dicarbamate **110a**


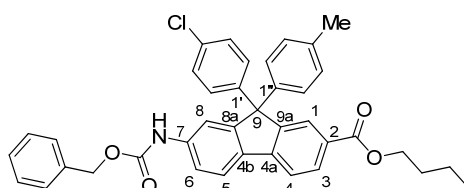
¹H-NMR (500 MHz, acetone-*d*₆): δ /ppm = 8.82 (s, 1H, NH), 7.74 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H-4, H-5), 7.72 (s, 2H, H-1, H-8), 7.58 (d, J = 8.0 Hz, 2H, H-3, H-6), 7.43–7.31 (m, 10H, H_{Cbz}-2, H_{Cbz}-3, H_{Cbz}-4, H_{Cbz}-5, H_{Cbz}-6), 7.30 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H-2', H-6'), 7.18 (d, J = 8.6 Hz, 2H, H-3', H-5'), 7.11–7.04 (m, 4H, H-2'', H-3'', H-5'', H-6''), 5.14 (s, 2H, OCH₂Ph), 2.27 (s, 3H, PhCH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, acetone-*d*₆): δ /ppm = 154.2 (OC(O)NH), 152.6 (C_{Flu}), 146.0 (C-1', C-4'), 143.2 (C-1''), 139.4 (C_{Flu}), 137.8 (C_{Cbz}-1, C_{Cbz}-4), 137.2 (C-4''), 135.5 (C_{Flu}), 132.9 (C-1', C-4'), 130.6 (C-3', C-5'), 129.9 (C-2', C-6''), 129.3 (C_{Cbz}-2, C_{Cbz}-3, C_{Cbz}-5, C_{Cbz}-6), 129.1 (C-2', C-6'), 128.9 (C_{Cbz}-2, C_{Cbz}-3, C_{Cbz}-5, C_{Cbz}-6), 128.8 (C_{Cbz}-1, C_{Cbz}-4), 128.8 (C-3'', C-5''), 120.9 (C-4, C-5), 118.9 (C-3, C-6), 116.9 (C-1, C-8), 66.9 (OCH₂Ph), 65.5 (C_{Flu}-9), 20.9 (PhCH₃).

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 687.2015 (100) [M + Na]⁺ calcd. 687.2021, 703.1763 (7) [M + K]⁺ calcd. 703.1760, 1351.4162 [2M + Na]⁺ calcd. 1351.4150.

IR (solid): ν /cm⁻¹ = 3393, 3308 (NH), 3032 (CH_{aromatic}), 2952 (CH_{aliphatic}), 1699 (OC(O)NH), 1611, 1599 (C=C), 1530 (NH), 1489, 1470, 1455, 1428, 1398 (CH₃), 1346, 1301, 1281, 1264 (C-O), 1211, 1151, 1106, 1090, 1082, 1055, 1029, 1012, 978, 945, 914, 871 (Ar-H), 818, 801, 764, 736, 696.

m.p.: 103–106 °C.

Butyl 7-(benzyloxycarbamate)-9-(4'-chlorophenyl)-9-*p*-tolyl-9*H*-fluorene-2-carboxylate (111**)**


Procedure A: The reaction was performed under a CO gas atmosphere. Compound **110** (50.0 mg, 84.0 μ mol), Pd(dppf)Cl₂ (0.61 mg, 0.84 μ mol), and NEt₃ (18.0 μ L, 126 μ mol) were dissolved in *n*-butanol/DMF (2.2 mL, 10:1). The mixture was purged with CO (3x vacuum/CO) and stirred at 130 °C for 17 h under CO atmosphere (1 atm.). The crude product was filtered with ethyl acetate through a pad of silica gel (deactivated, 0.5 cm). Column chromatography (silica gel, deactivated, 21 cm, hexane/dichloromethane 0 vol% 50 mL, 10 vol% 100 mL, 15 vol% 300 mL, 20 vol% 400 mL, 25 vol% 100 mL) yielded 11.0 mg (18.0 μ mol, 21%) of **111** as a colorless solid. Additionally, 32.0 mg (54.0 μ mol, 64%) of substrate **110** was isolated.

Procedure B: The reaction was performed under a CO gas atmosphere. Compound **110** (50.0 mg, 84.0 μmol), tetrakis(triphenylphosphine)palladium (9.7 mg, 8.40 μmol), triphenylphosphine (8.8 mg, 33.6 μmol) and NEt_3 (18.0 μL , 126 μmol) were dissolved in *n*-butanol/DMF (2.2 mL, 10:1). The mixture was purged with CO (3x vacuum/CO) and stirred at 130 °C for 23 h under CO atmosphere (1 atm.). The crude product was filtered with ethyl acetate through a pad of silica gel (deactivated, 0.5 cm). Column chromatography (silica gel, deactivated, 21 cm, hexane/dichloromethane 0 vol% 50 mL, 10 vol% 200 mL, 20 vol% 200 mL, 30 vol% 150 mL) yielded 25.0 mg (41.0 μmol , 49%) of **111** as a colorless solid.

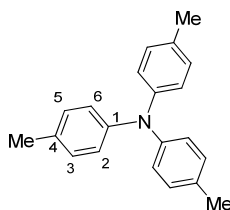
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, acetone- d_6): δ /ppm = 8.96 (s, 1H, NH), 8.06 (dd, J = 8.0, 1.4 Hz, 1H, H-3), 8.02 (d, J = 1.4 Hz, 1H, H-1), 7.93 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H-4), 7.93 (d, J = 8.4 Hz, 1H, H-5), 7.80 (d, J = 1.5 Hz, 1H, H-8), 7.65 (d, J = 8.2 Hz, 1H, H-6), 7.42–7.30 (m, 5H, $\text{H}_{\text{Cbz-2}}$, $\text{H}_{\text{Cbz-3}}$, $\text{H}_{\text{Cbz-4}}$, $\text{H}_{\text{Cbz-5}}$, $\text{H}_{\text{Cbz-6}}$), 7.32 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H-2', H-6'), 7.20 (d, J = 8.6 Hz, 2H, H-3', H-5'), 7.11 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H-2'', H-6''), 7.08 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H-3'', H-5''), 5.16 (s, 2H, OCH_2Ph), 4.27 (t, J = 6.6 Hz, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.27 (s, 3H, PhCH_3), 1.71 (tt, J = 14.5, 6.6 Hz, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.44 (tq, J = 14.8, 7.4 Hz, 2H, $\gamma\text{-CH}_2$), 0.95 (t, J = 7.4 Hz, 3H, CH_2CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, acetone- d_6): δ /ppm = 166.6 (CO_2Bu), 154.2 (OC(O)NH), 154.0 (C_{Flu}), 151.8 (C_{Flu}), 145.5 (C_{Flu}), 145.4 (C-1', C-4'), 142.6 (C-1''), 141.3 (C_{Flu}), 137.7 ($\text{C}_{\text{Cbz-1}}$), 137.6 (C-4''), 134.2 (C_{Flu}), 133.2 (C-1', C-4'), 130.5 (C-3', C-5'), 130.3 (C-3), 130.0 (C-2'', C-6''), 129.9 (C_{Flu}), 129.30 ($\text{C}_{\text{Cbz-2}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-6}}$), 129.28 (C-2', C-6'), 128.93 ($\text{C}_{\text{Cbz-3}}$, $\text{C}_{\text{Cbz-5}}$), 128.88 ($\text{C}_{\text{Cbz-4}}$), 128.6 (C-3'', C-5''), 127.7 (C-1), 122.8 (C-5), 120.6 (C-4), 119.1 (C-6), 116.7 (C-8), 67.1 (OCH_2Ph), 65.5 (C-9), 65.3 ($\alpha\text{-CH}_2$), 31.5 ($\beta\text{-CH}_2$), 20.9 (PhCH_3), 19.9 ($\gamma\text{-CH}_2$), 14.0 (CH_2CH_3).

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 638.2065 (100) $[\text{M} + \text{Na}]^+$ calcd. 638.2067, 654.1802 (28) $[\text{M} + \text{K}]^+$ calcd. 654.1808, 1255.4226 (8) $[2\text{M} + \text{Na}]^+$ calcd. 1255.4245.

IR (solid): ν/cm^{-1} = 3399, 3322 (NH), 3033 ($\text{CH}_{\text{aromatic}}$), 2955, 2926, 2875, 2855 ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$), 1732 (OC(O)NH), 1712 (CO_2Bu), 1596 (C=C), 1502 (NH), 1463, 1455, 1426, 1350 (CH_3), 1283 (C-O), 1238 (C-O), 1213, 1159, 1108, 1089, 1055, 1038, 1014, 975, 871 (Ar-H), 825, 783, 757, 740, 697, 677.

m.p.: 76–79 °C.

Tri-*p*-tolylamine (112)

General procedure: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. The ligand and base were used as described in Table 9.2. Bis-*p*-tolylamine (109 mg, 0.55 mmol) and Pd₂(dba)₃ (7.7 mg, 8.40 μmol) were weighed in a vial and transferred into the glove box. 4-Chlorotoluene (50.0 μL, 0.42 mmol), ligand (33.6 μmol) and base (0.63 mmol) were added and dissolved in toluene (1 mL). The mixture was stirred at r.t for 15 min and for 24 h at 100 °C. The crude product was filtered with ethyl acetate through a pad of celite (0.5 cm). Column chromatography (silica gel, 18 cm, hexane/dichloromethane 0 vol% 100 mL, 1 vol% 300 mL, 2 vol% 600 mL, 3 vol% 300 mL) yielded product **112** as a colorless solid.

Table 9.2: Reaction condition for Buchwald-Hartwig-Amination.

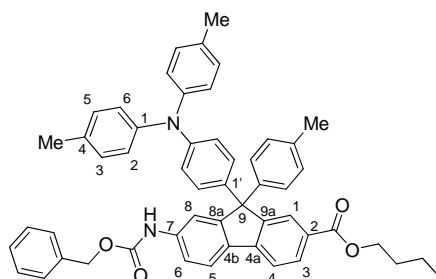
Entry	Ligand	Base	Result
1	XPhos	NaOtBu	quant.
2	XPhos	KOtBu	95%
3	XPhos	LiHMDS	quant.
4	JohnPhos	NaOtBu	66%
5	<i>t</i> Bu-XPhos	NaOtBu	71%
6	<i>t</i> Bu-XPhos	LiHMDS	79%
7 ^a	–	NaOtBu	–
8 ^b	–	LiHMDS	–

[a] Reaction without catalyst in toluene (100 °C) or THF (60 °C), [b] reaction without catalyst in THF (60 °C).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 7.04 (d, *J* = 7.6 Hz, 6H, H-2, H-6), 6.96 (d, *J* = 8.4 Hz, 6H, H-3, H-5), 2.30 (s, 9H, PhCH₃).

MS (+ ESI, MeOH): *m/z* (%) = 287.1699 (100) [M]⁺ calcd. 287.1674, 288. 1767 (80) [M + H]⁺ calcd. 288.1747.

Data are in agreement with the reported values.^[231]

Butyl 7-(benzyloxycarbamate)-9-(4'-(di-*p*-tolylamino)phenyl)-9-*p*-tolyl-9H-fluorene-2-carboxylate (94)

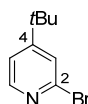
The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. The base and solvent were used as described in Table 9.3. Compound **111** (40.0 mg, 65.0 μmol), bis-*p*-tolylamine (15.4 mg, 78.0 μmol) and $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (1.20 mg, 1.30 μmol) were weighed in a vial and transferred into the glove box. XPhos (2.5 mg, 5.20 μmol) and base (163 μmol) were added and dissolved in solvent (1.5 mL). The mixture was stirred at r.t for 15 min and for 24 h at 100 °C. The crude product was filtered with ethyl acetate through a pad of celite (0.5 cm). Column chromatography (silica gel, 18 cm, hexane/dichloromethane 0 vol% 50 mL, 10 vol% 100 mL, 20 vol% 100 mL, 30 vol% 100 mL, 40 vol% 100 mL) yielded no product.

Table 9.3: Reaction conditions for Buchwald-Hartwig-Amination of fluorene **111**.

Entry	Base	Solvent	Result
1	NaOtBu	Toluene	No product
2	NaOtBu	<i>n</i> BuOH	No product
3	K_2CO_3	<i>t</i> BuOH	No product
4	K_2CO_3	Toluene	No product

9.2.6 Synthesis of Unsymmetrical Functionalized 2,2'-Bipyridine

2-Bromo-4-*tert*-butylpyridine (113)



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. 2-(Dimethylamino)ethanol (4.80 mL, 47.8 mmol) was dissolved in hexane (125 mL) and cooled to 0 °C. *n*-Butyllithium (38.3 mL, 95.6 mmol, 2.5M in hexane) was added slowly and the mixture has been kept at 0 °C for 15 min. 4-*tert*-Butylpyridine (3.23 g, 23.9 mmol, dissolved in 50 mL hexane) was added and the solution was stirred at 0 °C for 1 h. After cooling to -78 °C, CBr_4 (27.3 g, 82.3 mmol, dissolved in 125 mL THF) was added and the mixture was stirred at -78 °C for 30 min. The mixture was warmed to 0 °C, water (100 mL) was added and the layers were separated. The

aqueous layer was extracted with diethyl ether (3x 100 mL). The combined organic layers were dried over MgSO₄. Column chromatography (silica gel, 10 cm, hexane/ethyl acetate 0 vol% 1000 mL, 1 vol% 600 mL, 2 vol% 800 mL, 5 vol% 1200 mL) yielded 2.65 g (12.4 mmol, 52%) of **113** as a brown oil.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 8.25 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H, H-6) 7.44 (s, 1H, H-3), 7.22 (dd, *J* = 5.1, 1.7 Hz, 1H, H-5), 1.29 (s, 9H, CH₃ of *t*Bu).

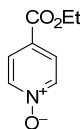
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 163.3 (C-4), 149.8 (C-6), 142.6 (C-2), 125.1 (C-3), 120.1 (C-5), 35.0 (C_{quaternary} of *t*Bu), 30.3 (CH₃ of *t*Bu).

MS (+ ESI, MeOH): *m/z* (%) = 214.0246 (48) [M + H]⁺ calcd. 214.0231, 236.0059 (100) [M + Na]⁺ calcd. 236.0045, 253.9787 (24) [M + K]⁺ calcd. 251.9770, 451.0209 (14) [2M + Na]⁺ calcd. 451.0184.

IR (film): ν/cm⁻¹ = 3051 (CH_{aromatic}), 2964, 2870 (CH_{aliphatic}), 1585 (C=C), 1530, 1457, 1378 (C(CH₃)₃), 1361, 1290, 1265, 1243, 1203, 1144, 1122, 1085, 989, 929, 878, 854, 840, 756, 734, 687.

NMR data are in agreement with the reported values.^[117]

4-(Ethoxycarbonyl)pyridine *N*-oxide (**114**)

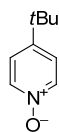


H₂O₂ (41.0 mL, 397 mmol, 30% in H₂O) was slowly added to a solution of ethyl isonicotinate (50.0 g, 331 mmol) in acetic acid (60 mL). The reaction mixture was stirred at 70 °C for 24 h. Acetic acid was partially removed *in vacuo* and dichloromethane (150 mL) was added. Sat. aq. Na₂CO₃ (150 mL) was added until the mixture became slightly basic. The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with dichloromethane (3x 150 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaCl (100 mL) and dried over MgSO₄. Evaporation of the solvent yielded 50.5 g (302 mmol, 91%) of **114** as a slightly yellow solid.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 8.18 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H, H-2, H-6), 7.84 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H, H-3, H-5), 4.36 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 1.36 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, OCH₂CH₃)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 163.4 (C=O₂Et), 139.5 (C-Ar), 126.9 (C-Ar), 126.5 (C-Ar), 62.0 (OCH₂CH₃), 14.3 (OCH₂CH₃).

NMR data are in agreement with the reported values.^[112]

4-*tert*-Butylpyridine *N*-oxide (115)


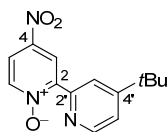
H₂O₂ (18.2 mL, 178 mmol, 30% in H₂O) was slowly added to a solution of 4-*tert*-butylpyridine (20.0 g, 148 mmol) in acetic acid (30 mL). The reaction mixture was stirred at 70 °C for 18 h. Acetic acid was partially removed *in vacuum* and dichloromethane (150 mL) was added. Sat. aq. Na₂CO₃ was added until the mixture became slightly basic. The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with dichloromethane (3x 50 mL). The organic layer was washed with sat. aq. NaCl (50 mL) and dried over MgSO₄. The reaction yielded 20.0 g (133 mmol, 90%) of **115** as a slightly orange solid. The *N*-oxide is hydroscopic and stored in the glove box.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 8.05 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H, H-2, H-6) 7.17 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H, H-3, H-5), 1.22 (s, 9H, C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 150.5 (C-4), 138.3 (C-2, C-6), 122.9 (C-3, C-5), 34.3 (C(CH₃)₃), 30.3 (C(CH₃)₃).

MS (+ ESI, MeOH): *m/z* (%) = 152.1085 (84) [M + H]⁺ calcd. 152.1075, 174.07905 (100) [M + Na]⁺ calcd. 174.0895.

IR (solid): ν/cm⁻¹ = 3379, 3103 (CH), 2960, 2910, 2860, 1668, 1485 (C=C), 1441, 1367 (N⁺-O⁻), 1242, 1181, 1109, 1035, 847 (N⁺-O⁻), 825, 680.

2-(4'-*tert*-Butylpyridin-2'-yl)-4-nitropyridine *N*-oxide (116a)


The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. 4-Nitropyridine *N*-oxide (1.31 g, 9.34 mmol), 2-bromo-4-*tert*-butylpyridine **113** (1.00 g, 4.67 mmol), Pd(OAc)₂ (54.0 mg, 0.24 mmol) and K₂CO₃ (1.62 g, 11.7 mmol) were weighed in a vial and transferred into the glove box. In the glove box P(*t*Bu)₃ (57.0 mg, 0.28 mmol) and toluene (12 mL) were added. The mixture was stirred at r.t. for 10 min and at 120 °C for 26 h. Column chromatography (silica gel, deactivated, 25 cm, hexane/acetone 0 vol% 500 mL, 1 vol% 500 mL, 3 vol% 1000 mL, 5 vol% 1500 mL, 10 vol% 2500 mL, 15 vol% 2000 mL) yielded 448 mg (1.64 mmol, 35%) of **116a** as a yellow solid. Additionally, 24.0 mg (0.06 mmol, 3%) of **117a** was isolated as a brown solid.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 9.09 (d, *J* = 3.1 Hz, 1H, H-3), 8.88 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H-3'), 8.65 (d, *J* = 5.1 Hz, 1H, H-6'), 8.33 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, H-6), 8.02 (dd, *J* = 7.2, 3.4 Hz, 1H, H-5), 7.39 (dd, *J* = 5.1, 1.7 Hz, 1H, H-5'), 1.36 (s, 9H, CH₃ of *t*Bu).

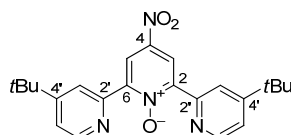
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 161.0 (C-2', C-4'), 149.7 (C-3), 148.7 (C-2, C-4, C-2', C-4'), 147.7 (C-2, C-4, C-2', C-4'), 142.5 (C-2, C-4), 142.0 (C-6), 122.8 (C-3), 122.5 (C-3', C-5'), 118.8 (C-5), 35.2 (C_{quartary} of *t*Bu), 30.6 (CH₃ of *t*Bu).

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 274.1243 (48) [M + H]⁺ calcd. 274.1192, 296.1068 (100) [M + Na]⁺ calcd. 294.1011, 312.0810 (5) [M + K]⁺ calcd. 312.0751.

IR (film): ν /cm⁻¹ = 3105 (CH_{aromatic}), 2965, 2864 (CH_{aliphatic}), 1609, 1594 (C=C), 1521, 1477, 1434, 1378 (C(CH₃)₃), 1340 (N⁺-O⁻), 1281 (C-O), 1235 (C-O), 1204, 1132, 1105, 914, 850 (N⁺-O⁻), 787 (Ar-H), 747, 710, 670, 656.

m.p.: 118–120 °C.

2,6-Bis(4'-*tert*-butylpyridin-2'-yl)-4-nitropyridine *N*-oxide **117a**



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 8.87 (s, 2H, H-3, H-5), 8.69 (d, J = 5.1 Hz, 2H, H-6'), 8.61 (d, J = 2.1 Hz, 2H, H-3), 7.41 (dd, J = 5.1, 2.1 Hz, 2H, H-5'), 1.38 (s, 9H, CH₃ of *t*Bu).

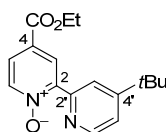
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 160.9 (C-2', C-4'), 150.2 (C-2', C-4'), 149.9 (C-6'), 149.0 (C-2, C-6), 142.3 (C-2, C-6), 122.7 (C-3'), 122.3 (C-5'), 121.5 (C-3, C-5), 35.3 (C_{quartary} of *t*Bu), 30.7 (CH₃ of *t*Bu).

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 407.2063 (10) [M + H]⁺ calcd. 407.2078, 429.1887 (100) [M + Na]⁺ calcd. 429.1897, 445.1623 (9) [M + K]⁺ calcd. 445.1637, 835.3871 (27) [2M + Na]⁺ calcd. 835.3902.

IR (film): ν /cm⁻¹ = 3088 (CH_{aromatic}), 2962, 2926, 2870 (CH_{aliphatic}), 1585 (C=C), 1550, 1524, 1460, 1377 (C(CH₃)₃), 1364, 1337 (N⁺-O⁻), 1281 (C-O), 1258 (C-O), 1091, 1016, 929, 901, 847 (N⁺-O⁻), 798 (Ar-H), 740, 713, 665.

m.p.: 162–166 °C.

4-Ethoxycarbonyl-2-(4'-*tert*-butylpyridin-2'-yl)pyridine *N*-oxide (**116b**)



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Pyridine *N*-oxide **114** (1.56 g, 9.34 mmol), 2-bromo-4-*tert*-butylpyridine **113** (1.00 g, 4.67 mmol), Pd(OAc)₂ (54.0 mg,

0.24 mmol) and K_2CO_3 (1.62 g, 11.7 mmol) were weighed in a vial and transferred into the glove box. In the glove box $\text{P}(t\text{Bu})_3$ (57.0 mg, 0.28 mmol) and toluene (12 mL) were added. The mixture was stirred at r.t. for 15 min and at 120 °C for 22 h. Column chromatography (silica gel, deactivated, 22 cm, hexane/acetone 0 vol% 600 mL, 5 vol% 600 mL, 10 vol% 1800 mL, 15 vol% 1800 mL, 20 vol% 200 mL) yielded 788 mg (2.62 mmol, 56%) of **116b** as a brown oil. Additionally, 91.0 mg (0.20 mmol, 8%) of **117b** was isolated as a brown solid.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 8.78 (d, J = 2.1 Hz, 1H, H-3'), 8.70 (d, J = 2.4 Hz, 1H, H-3), 8.62 (d, J = 5.5 Hz, 1H, H-6'), 8.28 (d, J = 6.8 Hz, 1H, H-6), 7.81 (dd, J = 6.8, 2.4 Hz, 1H, H-5), 7.33 (dd, J = 5.1, 2.1 Hz, 1H, H-5'), 4.36 (q, J = 7.2 Hz, 2H, OCH_2CH_3), 1.36 (t, J = 7.2 Hz, 2H, OCH_2CH_3), 1.32 (s, 9H, CH_3 of *t*Bu).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 163.6 (CO_2Et), 160.3 (C-4), 149.3 (C-6'), 148.8 (C-2'), 147.7 (C-2, C-4), 140.8 (C-6), 128.3 (C-3), 126.8 (C-2, C-4), 124.7 (C-5), 122.4 (C-3'), 121.6 (C-5'), 61.7 (OCH_2CH_3), 34.9 ($\text{C}_{\text{quartary}}$ of *t*Bu), 30.4 (CH_3 of *t*Bu), 14.2 (OCH_2CH_3).

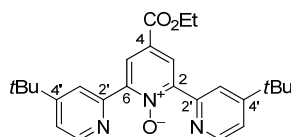
MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 301.1538 (20) $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. 301.1547, 323.1345 (100) $[\text{M} + \text{Na}]^+$ calcd. 323.1366, 339.1097 (26) $[\text{M} + \text{K}]^+$ calcd. 339.1106.

Elemental anal. for $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$: calcd.: C 67.98, H 6.71, N 9.33,

found: C 67.96, H 6.78, N 9.37

IR (film): ν/cm^{-1} = 3109, 3056 ($\text{CH}_{\text{aromatic}}$), 2964, 2901, 2875 ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$), 1717 (CO_2Et), 1617, 1592 (C=C), 1549, 1462, 1378 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1366, 1314 (N^+-O^-), 1266, 1224, 1202, 1173, 1108, 1055, 1019, 915, 853 (N^+-O^-), 767 (Ar-H), 756, 727, 709, 655.

4-Ethoxycarbonyl-2,6-bis(4'-*tert*-butylpyridin-2'-yl)pyridine *N*-oxide **117b**



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 8.66 (d, J = 5.5 Hz, 2H, H-6'), 8.53 (s, 2H, H-3, H-5), 8.49 (d, J = 1.7 Hz, 2H, H-3'), 8.24 (dd, J = 5.5, 1.7 Hz, 2H, H-5'), 4.39 (q, J = 7.2 Hz, 2H, OCH_2CH_3), 1.38 (t, J = 7.2 Hz, 2H, OCH_2CH_3), 1.34 (s, 9H, CH_3 of *t*Bu).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 163.8 (CO_2Et), 160.3 (C-4'), 150.0 (C-2, C-6), 149.4 (C-6'), 149.0 (C-2'), 127.6 (C-3, C-5), 126.4 (C-4), 122.6 (C-3'), 121.4 (C-5'), 61.7 (OCH_2CH_3), 35.0 ($\text{C}_{\text{quartary}}$ of *t*Bu), 30.5 (CH_3 of *t*Bu), 14.2 (OCH_2CH_3).

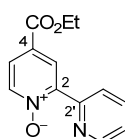
MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 434.2448 (18) $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. 434.2444, 456.2276 (95) $[\text{M} + \text{Na}]^+$ calcd. 456.2263, 472.2008 (43) $[\text{M} + \text{K}]^+$ calcd. 472.2003, 889.4638 (100) $[2\text{M} + \text{Na}]^+$ calcd. 889.4629, 1322.6984 (13) $[3\text{M} + \text{Na}]^+$ calcd. 1322.6994.

Elemental anal. for $C_{26}H_{31}N_3O_3$: calcd.: C 72.03, H 7.21, N 9.69,
 found: C 72.03, H 7.28, N 9.71

IR (film): ν/cm^{-1} = 3104, 3056 ($CH_{aromatic}$), 2963, 2870 ($CH_{aliphatic}$), 1719 (CO_2Et), 1622, 1592 (C=C), 1548, 1465, 1378 ($C(CH_3)_3$), 1362, 1333 (N^+-O^-), 1247 (C-O), 1136, 1111, 1067, 1021, 996, 902, 852 (N^+-O^-), 823, 766 (Ar-H), 709, 656.

m.p.: 104–107 °C.

4-Ethoxycarbonyl-2-(pyridin-2-yl)pyridine *N*-oxide (**116c**)

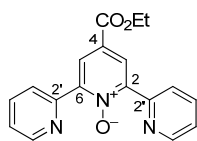


The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. A 500 mL Schlenk flask was charged with pyridine *N*-oxide **114** (33.4 g, 200 mmol), 2-bromopyridine (9.75 mL, 100 mmol), $Pd(OAc)_2$ (225 mg, 1.00 mmol) and K_3PO_4 (40.5 g, 200 mmol) and transferred into the glove box, where $P(tBu)_3$ (243 mg, 1.20 mmol) and toluene (170 mL) were added and the flask was sealed with a glass stopper. The mixture was stirred at r.t. for 15 min and at 120 °C for 28 h. Additional $Pd(OAc)_2$ (225 mg, 1.00 mmol) and $P(tBu)_3$ (243 mg, 1.20 mmol) in toluene (1 mL) were added and the mixture was stirred again at 120 °C for 24 h. Column chromatography (silica gel, deactivated, 40 cm, hexane/acetone 0–50 vol%) yielded 14.9 g (60.9 mmol, 61%) of **116c** as a colorless solid and 2.91 g (9.04 mmol, 18%) of **117c** as light brown solid.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 8.81–8.71 (m, 3H, H-3, H-3', H-6'), 8.31 (d, J = 7.0 Hz, 1H, H-6), 7.88–7.79 (m, 2H, H-5, H-4'), 7.37 (ddd, J = 7.7, 4.9, 0.9 Hz, 1H, H-5'), 4.40 (q, J = 7.2 Hz, 2H, OCH_2CH_3), 1.40 (t, J = 7.2 Hz, 3H, OCH_2CH_3).

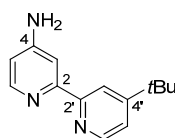
^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 163.7 (CO_2Et), 149.6 (C-Ar), 149.0 (C-Ar), 147.4 (C-Ar), 141.0 (C-Ar), 136.4 (C-Ar), 128.4 (C-Ar), 126.9 (C-Ar), 125.3 (C-Ar), 125.1 (C-Ar), 124.6 (C-Ar), 62.0 (OCH_2CH_3), 14.3 (OCH_2CH_3).

NMR data are in agreement with the reported values.^[112]

4-Ethoxycarbonyl-2,6-bis(pyridin-2-yl)pyridine *N*-oxide **117c**


¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 8.79 (d, J = 4.9 Hz, 2H, H-6'), 8.64 (s, 2H, H-3), 8.60 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H-3'), 7.84 (td, J = 7.9, 1.9 Hz, 2H, H-4'), 7.39 (ddd, J = 7.7, 4.9, 1.2 Hz, 2H, H-5'), 4.43 (q, J = 7.2 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 1.41 (t, J = 7.2 Hz, 3H, OCH₂CH₃).

NMR data are in agreement with the reported values.^[112]

4'-tert-Butyl-2,2'-bipyridin-4-amine (118a)


The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Pd on activated charcoal (10%) (142 mg, 0.13 mmol) was added to a solution of pyridine *N*-oxide **116a** (365 mg, 1.34 mmol) in ethanol (35 mL). The reaction mixture was cooled to 0 °C and NaBH₄ (659 mg, 17.4 mmol) was added in small portions. The reaction was warmed to r.t. and stirred for 7 h. The solution was filtered over celite with ethanol (250 mL). The solvent was evaporated and the solid was dissolved in dichloromethane (30 mL) and water (20 mL). The aqueous layer was extracted with dichloromethane (7x 60 ml). The combined organic layers were dried over Na₂SO₄. Evaporation of the solvent yielded 300 mg (1.32 mmol, 99%) of **118a** as a yellow solid.

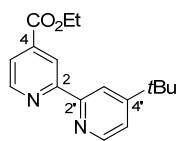
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 8.49 (d, J = 5.2 Hz, 1H, H-6'), 8.16 (s, 1H, H-3'), 8.09 (dd, J = 5.8 Hz, 1H, H-6), 7.46 (dd, J = 5.2, 1.9 Hz, 1H, H-5), 7.38 (d, J = 2.2 Hz, 1H, H-3), 6.62 (dd, J = 5.8, 2.4 Hz, 1H, H-5), 1.39 (s, 9H, CH₃ of *t*Bu).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 163.2 (C-4'), 157.72 (C-4), 157.65 (C-2, C-2'), 157.6 (C-2, C-2'), 150.0 (C-6), 149.8 (C-6'), 122.1 (C-5'), 120.0 (C-3'), 110.2 (C-5), 108.2 (C-3), 36.0 (C_{quaternary} of *t*Bu), 30.9 (CH₃ of *t*Bu).

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 228.1507 (100) [M + H]⁺ calcd. 228.1501.

IR (film): ν /cm⁻¹ = 3324, 3191 (NH₂), 3067 (CH_{aromatic}), 2961, 2892 (CH_{aliphatic}), 1637, 1594 (C=C), 1547, 1465 (CH₃, NH), 1386 (C(CH₃)₃), 1363, 1285 (C-O), 1199, 1074, 987, 935, 841, 776 (Ar-H), 712, 670.

m.p.: > 250 °C.

Ethyl 4'-tert-butyl-2,2'-bipyridine-4-carboxylate (118b)

Pd on activated charcoal (10%) (258 mg, 0.24 mmol) was added to a solution of pyridine *N*-oxide **116b** (730 mg, 2.43 mmol) in ethanol (10 mL). The reaction mixture was degassed (3x vacuum/argon) and stirred at r.t. for 3 h under H₂ atmosphere (1 atm.). The solution was filtered over celite and the solvent was removed *in vacuum* to yield 664 mg (2.34 mmol, 96%) of **118b** as a brown solid.

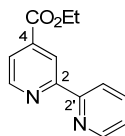
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 8.89 (s, 1H, H-3), 8.79 (d, *J* = 5.1 Hz, 1H, H-6), 8.59 (d, *J* = 5.1 Hz, 1H, H-6'), 8.42 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H, H-3'), 7.83 (dd, *J* = 5.2, 1.4 Hz, 1H, H-5), 7.31 (dd, *J* = 5.1, 1.7 Hz, 1H, H-5'), 4.41 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 1.40 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 1.36 (s, 9H, CH₃ of *t*Bu).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 164.4 (CO₂Et), 160.3 (C-2', C-4'), 156.7 (C-2', C-4'), 154.3 (C-2, C-4), 148.9 (C-6), 148.3 (C-6'), 137.9 (C-2, C-4), 121.7 (C-5'), 120.4 (C-5), 119.6 (C-3), 117.4 (C-3'), 60.8 (OCH₂CH₃), 34.1 (C_{quaternary} of *t*Bu), 29.7 (CH₃ of *t*Bu), 13.4 (OCH₂CH₃).

MS (+ ESI, MeOH): *m/z* (%) = 285.1617 (100) [M + H]⁺ calcd. 285.1598, 307.1437 (53) [M + Na]⁺ calcd. 307.1417, 323.1175 (28) [M + K]⁺ calcd. 323.1156.

IR (film): ν/cm⁻¹ = 3067 (CH_{aromatic}), 2965, 2912, 2869 (CH_{aliphatic}), 1726 (CO₂Et), 1591 (C=C), 1548, 1459 (CH₃), 1372 (C(CH₃)₃), 1318, 1299, 1283 (C-O), 1260 (C-O), 1225, 1173, 1133, 1107, 1095, 1071, 1020, 908, 845, 772 (Ar-H), 756, 716, 683, 668, 652.

m.p.: 54–57 °C.

Ethyl 2,2'-bipyridine-4-carboxylate (118c)

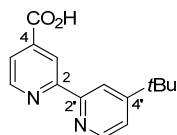
Pd on activated charcoal (10%) (654 mg, 0.61 mmol) was added to a solution of pyridine *N*-oxide **116c** (5.00 g, 20.5 mmol) in ethanol (250 mL). The reaction mixture was degassed (3x vacuum/argon) and stirred at r.t. for 4 h under H₂ atmosphere (1 atm). The solution was filtered over celite and the solvent was removed *in vacuum* to yield 4.52 g (19.8 mmol, 97%) of **118c** as a light brown solid.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 8.90 (dd, *J* = 1.6, 0.9 Hz, 1H, H-3), 8.79 (dd, *J* = 5.0, 0.9 Hz, 1H, H-6), 8.70 (ddd, *J* = 4.8, 1.8, 0.9 Hz, 1H, H-5), 8.39 (dt, *J* = 8.0, 1.1 Hz, 1H, H-Ar), 7.85 (dd, *J* = 5.0, 1.6 Hz, 1H, H-Ar), 7.81 (dt, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 1H, H-Ar), 7.32 (ddd, *J* = 7.5, 4.8, 1.2 Hz, 1H, H-Ar), 4.42 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 1.41 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, OCH₂CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 165.3 ($\text{C}=\text{O}$ Et), 157.3 (C-Ar), 155.5 (C-Ar), 150.0 (C-Ar), 149.4 (C-Ar), 138.9 (C-Ar), 137.1 (C-Ar), 124.2 (C-Ar), 122.9 (C-Ar), 121.4 (C-Ar), 120.4 (C-Ar), 61.9 (OCH_2CH_3), 14.4 (OCH_2CH_3).

NMR data are in agreement reported values.^[112]

4'-tert-Butyl-2,2'-bipyridine-4-carboxylic acid (**119b**)



NaOH (352 mg, 8.80 mmol) was added to a solution of compound **118b** (250 mg, 0.88 mmol) in acetonitrile/water (5 mL, 2:1). The reaction mixture was stirred at r.t. for 1.5 h. Afterwards 1 N HCl solution was added to neutralize the mixture. A solid precipitated. The solid was collected by filtration and washed with water (10 mL). Drying *in vacuo* yielded 201 mg (0.78 mmol, 89%) of **119b** as a brown solid.

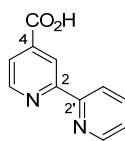
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD): δ/ppm = 8.73 (s, 1H, H-3), 8.69 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H-6), 8.57 (d, J = 5.1 Hz, 1H, H-6'), 8.33 (d, J = 1.7 Hz, 1H, H-3'), 7.86 (dd, J = 5.1, 1.7 Hz, 1H, H-5), 7.48 (dd, J = 5.5, 2.1 Hz, 1H, H-5'), 1.41 (s, 9H, CH_3 of *t*Bu).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CD_3OD): δ/ppm = 172.7 (CO_2H), 163.1 (C-2', C-4'), 157.9 (C-2', C-4'), 157.1 (C-2, C-4), 150.32 (C-6), 150.30 (C-6'), 148.8 (C-2, C-4), 124.5 (C-5), 122.5 (C-3), 122.3 (C-5'), 119.8 (C-3'), 36.0 ($\text{C}_{\text{quartary}}$ of *t*Bu), 30.9 (CH_3 of *t*Bu).

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 257.1306 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. 257.1290.

IR (film): ν/cm^{-1} = 3388 (OH), 2965, 2907, 2859 ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$), 1673 (CO_2H), 1591 (C=C), 1545, 1459 (CH_3), 1433, 1398, 1367 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1293 (C-O), 1256 (C-O), 1202, 1178, 995, 905, 878, 847, 793 (Ar-H), 717, 686, 668, 656.

m.p.: decomposition > 200 °C (m.p. > 250 °C).

2,2'-Bipyridine-4-carboxylic acid (119c)

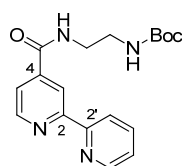
1 M aq. NaOH (6.70 mL) was added to a solution of bipyridine **118c** (1.50 g, 6.57 mmol) in ethanol (15 mL). The reaction mixture was stirred at r.t. for 2 h. The solvent was removed *in vacuo* and the residue was acidified with 1 M aq. HCl to pH 5. The resulting solid was collected by filtration, washed with cold water (10 mL) and dried *in vacuo*. The filtrate was concentrated *in vacuo* and additionally acidified with 1 M aq. HCl to pH 5. Additional solid precipitated which was filtered, washed with cold water (3 mL) and dried *in vacuo*. In total 1.16 g (19.8 mmol, 88%) of **119c** as a colorless solid were isolated.

¹H-NMR (400 MHz, (CD₃)₂SO): δ /ppm = 13.78 (s, 1H, CO₂H), 8.87 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H-Ar), 8.83 (s, 1H, H-Ar), 8.76–8.67 (m, 1H, H-Ar), 8.41 (d, J = 7.9 Hz, 1H, H-Ar), 7.98 (dt, J = 7.7, 1.8 Hz, 1H, H-Ar), 7.86 (dd, J = 4.9, 1.7 Hz, 1H, H-Ar), 7.49 (ddd, J = 7.5, 4.7, 1.2 Hz, 1H, H-Ar).

¹³C-NMR (101 MHz, (CD₃)₂SO): δ /ppm = 166.2 (CO₂H), 156.4 (C-Ar), 154.4 (C-Ar), 150.4 (C-Ar), 149.5 (C-Ar), 139.4 (C-Ar), 137.5 (C-Ar), 124.7 (C-Ar), 123.0 (C-Ar), 120.6 (C-Ar), 119.44 (C-Ar).

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 201.0668 [M + H]⁺ calcd. 201.0659, 223.0485 [M + Na]⁺ calcd. 223.0478, 423.1083 [2M + Na]⁺ calcd. 423.1064.

NMR data are in agreement with reported values.^[232]

tert-Butyl 2-(2,2'-bipyridine-4-carboxamido)ethylcarbamate (120)

The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Bipyridine **119c** (1.78 g, 8.89 mmol), EDC (1.87 g, 9.78 mmol, 1.10 equiv.), HOBT (1.32 g, 9.78 mmol) and *N*-boc-ethylenediamine (1.47 mL, 9.33 mmol) were suspended in DMF (30 mL) and NEt₃ (3.70 mL, 26.7 mmol) was added. The mixture was stirred at 40 °C for 40 h. The solvent was removed *in vacuo*, water (100 mL) and dichloromethane (100 mL) were added. The aqueous layer was extracted with dichloromethane (3x 100 mL). The combined organic layers were dried over Na₂SO₄. Column chromatography (silica gel, deactivated, 15 cm, dichloromethane/MeOH 0 vol% 400 mL, 0.5 vol% 600 mL, 1.0 vol% 600 mL) yielded 2.76 g (8.06 mmol, 91%) of **120** as a colorless solid.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 2 drops CD₃OD): δ /ppm = 8.68 (d, J = 5.0 Hz, 1H, H-6), 8.60 (s, 1H, H-3), 8.58 (d, J = 4.6 Hz, 1H, H-6'), 8.29 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H-3'), 8.13 (s, 1H, CH₂NHC(O)OtBu),

7.78 (td, $J = 7.8, 1.8$ Hz, 1H, H-4'), 7.68 (dd, $J = 5.0, 1.5$ Hz, 1H, H-5), 7.28 (ddd, $J = 7.4, 4.8, 1.0$ Hz, 1H, H-5'), 3.53–3.48 (m, 2H, OC(O)NHCH₂), 3.35–3.28 (m, 2H, CH₂NHC(O)OtBu), 3.06 (s, 1H, OC(O)NHCH₂), 1.35 (s, 9H, CH₃).

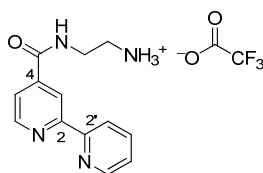
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 2 drops CD₃OD): δ /ppm = 166.4 (OC(O)NH), 157.3 (*t*BuOC(O)NH), 156.7 (C-2), 155.3 (C-2'), 149.9 (C-6), 149.1 (C-6'), 142.6 (C-4'), 137.3 (C-4), 124.2 (C-5'), 121.6 (C-5), 121.5 (C-3'), 118.3 (C-3), 79.8 (C_{quarternary} of Boc), 41.4 (OC(O)NHCH₂), 39.9 (CH₂NHC(O)OtBu), 28.3 (CH₃).

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 287.1077 (70) [M – *t*Bu + 2H]⁺ calcd. 287.1139, 343.1772 (100) [M + H]⁺ calcd. 343.1765, 365.1532 (64) [M + Na]⁺ calcd. 365.1584, 707.3237 (3) [2M + Na]⁺ calcd. 707.3276.

IR (solid): ν /cm⁻¹ = 3355, 3310 (NH), 3066 (CH_{aromatic}), 2982, 2944 (CH_{aliphatic}), 1690 (OC(O)NH), 1641, 1602 (C=C), 1585, 1537 (NH), 1466, 1444, 1389, 1366 (CH₃), 1332, 1320, 1277 (C-O), 1250, 1231 (C-O), 1172, 1091, 980, 908, 891, 863 (Ar-H), 796, 762, 731, 698, 681, 658.

m.p.: 158–159 °C.

2-(2,2'-Bipyridine-4-carboxamido)ethanaminium trifluoroacetate (**121**)



Bipyridine **120** (2.62 g, 7.65 mmol) was dissolved in dichloromethane (120 mL) and trifluoroacetic acid (12.0 mL, 10 vol%) was added. The mixture was stirred at r.t. for 1 h. Solvent was removed *in vacuum*, dichloromethane (100 mL) was added and the solvent was removed *in vacuum* again. Then MeOH (2x 100 mL) was added and the solvent was removed *in vacuum*. The mixture was dissolved in ethanol and precipitated from diethyl ether (2x) to yielded 2.32 g (6.50 mmol, 85%) of **121** as a colorless solid.

¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD): δ /ppm = 8.79 (d, $J = 5.7$ Hz, 1H, H-6), 8.73 (s, 1H, H-3), 8.69 (ddd, $J = 4.9, 1.6, 0.8$ Hz, 1H, H-6'), 8.38 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, H-3'), 8.00 (td, $J = 7.8, 1.7$ Hz, 1H, H-4'), 7.82 (dd, $J = 5.1, 1.7$ Hz, 1H, H-5), 7.50 (ddd, $J = 7.5, 4.9, 1.1$ Hz, 1H, H-5'), 3.74 (dd, $J = 11.8, 5.8$ Hz, 3H, OC(O)NHCH₂), 3.24 (dd, $J = 11.8, 5.8$ Hz, 3H, CH₂NH₃⁺).

¹³C-NMR (126 MHz, CD₃OD): δ /ppm = 168.8 (OC(O)NH), 163.2 (F₃CCO₂⁻), 157.4 (C-2), 155.9 (C-2'), 151.1 (C-6), 149.9 (C-6'), 143.8 (C-4), 139.4 (C-4'), 125.9 (C-5'), 122.9 (C-5), 122.8 (C-3'), 120.2 (C-3), 101.8 (CF₃), 40.8 (OC(O)NHCH₂), 38.8 (CH₂NH₃⁺).

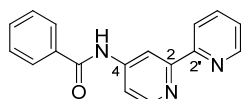
¹⁹F-NMR (470 MHz, CD₃OD): δ /ppm = -76.7 (CF₃).

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 243.1377 (100) $[M - TFA]^+$ calcd. 243.1240.

IR (solid): ν/cm^{-1} = 3243 (NH), 3072 ($\text{CH}_{\text{aromatic}}$), 2943, 2875 ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$), 1693 (OC(O)NH), 1682, 1640, 1608 (C=C), 1546 (NH), 1481, 1452, 1432, 1395, 1364 (CH_3), 1336, 1291, 1236 (C-O), 1200, 1171, 1123, 1056, 1037, 1001, 910, 863 (Ar-H), 832, 797, 780, 760, 721, 684, 656.

m.p.: 58–60 °C.

***N*-4-Benzoylamide-2,2'-bipyridine (123)**



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Bipyridine **122** (30.0 mg, 0.18 mmol) and 4-dimethylaminopyridine (3.0 mg, 0.02 mmol) were dissolved in pyridine (2 mL) and NEt_3 (50.0 μL , 0.36 mmol) was added. Benzoyl chloride (26.0 μL , 0.23 mmol) was slowly added and the mixture was stirred at 80 °C for 2 h. The solvent was removed *in vacuo* and sat. aq. NaHCO_3 (10 mL) and hexane/ethyl acetate (20 mL, 1:5) was added. The layers were separated and the aqueous layer was extracted with hexane/ethyl acetate (2x 20 mL, 1:5). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaCl (10 mL) and dried over MgSO_4 . Column chromatography (silica gel, deactivated, 19 cm, hexane/acetone 0 vol% 30 mL, 5 vol% 50 mL, 7.5 vol% 100 mL, 10 vol% 50 mL, 12.5 vol% 50 mL, 15 vol% 50 mL, 17.5 vol% 50 mL, 20 vol% 50 mL, 25 vol% 50 mL) yielded 45.0 mg (0.16 mmol, 89%) of **123** as a light brown solid.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ 5:1): δ/ppm = 8.65–8.57 (m, 2H, H-6', bpy H-6), 8.42–8.29 (m, 3H, NH, bpy H-3', H-3), 8.11–8.06 (m, 1H, bpy H-5), 7.88–7.83 (m, 2H, Ph H-2, H-6), 7.83–7.77 (m, 1H, bpy H-4'), 7.58–7.51 (m, 1H, Ph H-4), 7.49–7.42 (m, 2H, Ph H-3, H-5), 7.32–7.27 (m, 1H, bpy H-5').

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ 5:1): δ/ppm = 166.3 (OC(O)NH), 157.2 (bpy C-2, C-2'), 155.7 (bpy C-2, C-2'), 150.7 (bpy C-6), 149.2 (bpy C-6'), 146.1 (bpy C-4), 137.1 (bpy C-4'), 134.1 (Ph C-4), 132.5 (Ph C-2, C-6), 129.0 (Ph C-1), 127.2 (Ph C-3, C-5), 124.1 (bpy C-5'), 121.2 (bpy C-3'), 114.1 (bpy C-5), 111.1 (bpy C-3).

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 276.1138 (100) $[M + \text{H}]^+$ calcd. 276.1137, 298.0959 (5) $[M + \text{Na}]^+$ calcd. 298.0956, 314.0702 (3) $[M + \text{K}]^+$ calcd. 314.0696.

Elemental anal. for $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$: calcd.: C 74.17, H 4.76, N 15.26,

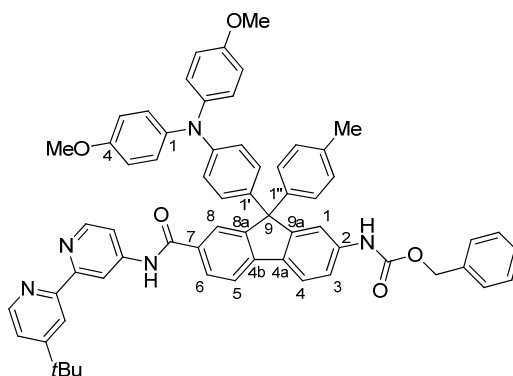
found.: C 73.70, H 4.38, N 14.99

IR (film): ν/cm^{-1} = 3305 (NH), 3061 ($\text{CH}_{\text{aromatic}}$), 2925 ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$), 1682 (C(O)NH), 1667, 1584 (C=C), 1565 (NH), 1515, 1493 (NH), 1461, 1447, 1401, 1389, 1320, 1282, 1096, 1074, 1028, 992, 891, 843, 794, 745 (Ar-H), 708.

m.p.: 132–134 °C.

UV/Vis ($c = 4 \cdot 10^{-5}$ M, MeCN): λ/nm ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 245 (32100 ± 3500), 278 (32600 ± 5400).

Benzyl 9-(4'-(bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)-7-(4'-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin-4-ylcarbamoyl)-9-*p*-tolyl-9*H*-fluoren-2-ylcarbamate (124**)**



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Fluorene **96** (380 mg, 0.51 mmol) was dissolved in dichloromethane (5 mL) and DMF (three drops) was added. In an ice bath oxalyl chloride (0.44 mL, 5.10 mmol) was slowly added and the mixture was stirred in an ice bath for 10 min and subsequently at r.t. additional 1.5 h. The solvent was removed *in vacuum* and the acid chloride was dissolved in DMF (4 mL). In a second flask amine **118a** (116 mg, 0.51 mmol) and 4-dimethylaminopyridine (6.6 mg, 0.05 mmol) were dissolved in pyridine (4 mL). In an ice bath the acid chloride was slowly added and the mixture was stirred for 5 min in an ice bath and at 80 °C for additional 5 h. The solvent was reduced *in vacuum* and sat. aq. NaHCO₃ (20 mL) and dichloromethane (30 mL) was added. The layers were separated and the aqueous layer was extracted with dichloromethane (2 x 30 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaCl (20 mL) and dried over MgSO₄. Column chromatography (silica gel, deactivated, 23 cm, dichloromethane/MeOH (with ~7 N NH₃) 0 vol% 300 mL, 0.25 vol% 500 mL, 0.5 vol% 500 mL, 1 vol% 800 mL, 3 vol% 300 mL, 5 vol% 300 mL, 10 vol% 300 mL,) to yield 23.0 mg of crude product. The mixture was again purified by prep. HPLC (silica gel RP-C18, MeOH) yielded 12.0 mg (12.5 μmol, 2.5%) of **124** as a light brown solid.

¹H-NMR (400 MHz, acetone-*d*₆): δ/ppm = 10.0 (s, 1H, bpy NH), 8.96 (s, 1H, Cbz NH), 8.72 (s, 1H, bpy H-Ar), 8.63–8.49 (m, 3H, bpy H-Ar), 8.20 (s, 1H, H_{Flu}-8), 8.18 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, H_{Flu}-6), 8.05 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H, bpy H-Ar), 7.96 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H, H_{Flu}-5), 7.91 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, H_{Flu}-4), 7.78 (s, 1H, H_{Flu}-1), 7.64 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, H_{Flu}-3), 7.43 (dd, $J = 5.6, 2.0$ Hz, 1H, bpy H-Ar), 7.42–7.29 (m, 5H, H_{Cbz}-2, H_{Cbz}-3, H_{Cbz}-4, H_{Cbz}-5, H_{Cbz}-6), 7.05 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, H-2', H-6'), 7.01 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H, H-2, H-6), 6.85 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H, H-3, H-5), 6.72 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, H-3', H-5'), 5.16 (s, 2H, OCH₂Ph), 3.74 (s, 3H, OCH₃), 2.26 (s, 3H, PhCH₃), 1.38 (s, 9H, CH₃ of *t*Bu).

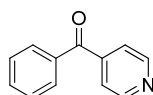
¹³C-NMR (126 MHz, acetone-*d*₆): δ/ppm = 166.8 (bpy-OC(O)NH), 161.5 (bpy C-Ar), 158.0 (bpy C-Ar), 157.2 (C-4), 154.8 (C_{Flu}), 154.2 (Cbz-OC(O)NH), 152.9 (C_{Flu}), 150.8 (bpy C-Ar), 149.9 (bpy

C-Ar), 148.6 (C-1'), 148.1 (bpy C-Ar), 144.8 (C_{Flu}), 143.5 (C-4''), 141.5 (C-1), 141.0 (C_{Flu}), 137.7 (C_{Cbz}-1), 137.2 (C-4'), 137.1 (C-1''), 134.2 (C_{Flu}), 133.5 (C_{Flu}), 129.8 (C-3'', C-5''), 129.6 (C-2', C-6'), 129.3 (C_{Cbz}-3, C_{Cbz}-5), 128.90 (C_{Cbz}-2, C_{Cbz}-6), 128.86 (C_{Cbz}-4, C-2'', C-6''), 128.8 (C_{Cbz}-4, C-2'', C-6''), 128.5 (C_{Flu}-6), 127.7 (C-2, C-6), 126.3 (C_{Flu}-8), 122.9 (bpy C-Ar), 122.5 (C_{Flu}-4), 121.9 (bpy C-Ar), 120.4 (C_{Flu}-5), 120.1 (C-3', C-5'), 118.8 (C_{Flu}-3), 118.2 (bpy C-Ar), 116.9 (C_{Flu}-1), 115.6 (C-3, C-5), 114.9 (bpy C-Ar), 111.9 (bpy C-Ar), 67.0 (OCH₂Ph), 65.7 (C_{Flu}-9), 55.7 (OCH₃), 35.5 (C_{quartary} of *t*Bu), 30.8 (CH₃ of *t*Bu), 20.9 (PhCH₃).

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 962.4318 [M + H]⁺ calcd. 962.4281.

IR (film): $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ = 3301 (NH), 3034 (CH_{aromatic}), 2955, 2925, 2854 (CH_{aliphatic}), 1731 (OC(O)NH), 1710 (OC(O)NH), 1681, 1590 (C=C), 1545, 1501, 1465 (CH₃), 1372 (C(CH₃)₃), 1352, 1314 (C-O), 1265 (C-O), 1237, 1215, 1179, 1106, 1053, 1034, 993, 974, 893, 825, 780 (Ar-H), 768, 735, 698, 677.

4-Benzoylpyridine (126)



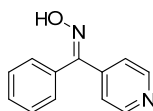
The reaction was performed under an inert gas atmosphere. Pyridine-4-carboxylic acid (62.0 mg, 0.50 mmol), phenylboronic acid (82.0 mg, 0.60 mmol), pivalic anhydride (0.16 mL, 0.75 mmol), Pd(OAc)₂ (3.4 mg, 15.0 μ mol), 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene (9.7 mg, 18.0 μ mol) and water (22.5 μ L, 1.25 mmol) were dissolved in THF (2 mL). The mixture was stirred at 60 °C for 16 h. The crude product was filtered with ethyl acetate through a pad of silica gel (1.0 cm). Column chromatography (silica gel, deactivated, 23 cm, hexane/dichloromethane 50 vol% 800 mL) yielded 13.0 mg (0.07 mmol, 14%) of **126** as a colorless solid.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.79 (d, J = 5.2 Hz, 2H, H-2, H-6), 7.79 (d, J = 7.4 Hz, 2H, H-2', H-6'), 7.62 (t, J = 7.6 Hz, 1H, H-4'), 7.56 (d, J = 5.8 Hz, 2H, H-3, H-5), 7.49 (t, J = 7.8 Hz, 2H, H-3', H-5').

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 184.0774 (100) [M + H]⁺ calcd. 184.0757.

NMR data are in agreement with the reported values.^[233]

4-Benzoyloximepyridine (128)



4-Benzoylpyridine (183 mg, 1.00 mmol), hydroxylammonium chloride (243 mg, 3.50 mmol) and potassium acetate (245 mg, 2.50 mmol) were suspended in EtOH/water (5 mL, 4:1). The mixture was

stirred at 100 °C for 2 h. The solvent was removed *in vacuum* and water (15 mL) and ethyl acetate (20 mL) were added. The layers were separated and the aqueous layer was extracted with ethyl acetate (2x 20 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaCl (20 mL) and dried over MgSO₄ to yield 186 mg (0.94 mmol, 94%) of **128** as a colorless solid.

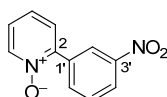
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.76 (d, *J* = 6.1 Hz, 1H, H-Ar), 8.60 (d, *J* = 5.8 Hz, 1H, H-Ar), 7.68–7.48 (m, 3H, H-Ar), 7.47–7.30 (m, 4H, H-Ar).

MS (+ ESI, MeOH): *m/z* (%) = 199.0877 (100) [M + H]⁺ calcd. 199.0866.

NMR data are in agreement with the reported values.^[234]

9.2.7 Synthesis of Functionalized 2,2'-Phenylpyridine

2-(3'-Nitrophenyl)pyridine *N*-oxide (**130a**)



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Pyridine *N*-oxide (286 mg, 3.00 mmol), 3-bromonitrobenzene (201 mg, 1.00 mmol), Pd(OAc)₂ (16.8 mg, 0.05 mmol) and K₂CO₃ (415 mg, 2.00 mmol) were weighed in a vial and transferred into the glove box. In the glove box P(*t*Bu)₃ (18.2 mg, 0.06 mmol) and toluene (3 mL) were added. The mixture was stirred at r.t. for 15 min and at 120 °C for further 22 h in a sand bath. Column chromatography (silica gel, 18 cm, hexane/acetone 15 vol%, 20 vol%, 25 vol%, 30 vol%, 35 vol%, 40 vol%, 45 vol%, 50 vol%, 60 vol%, 70 vol%, 80 vol%, 90 vol%) yielded 112 mg (0.52 mmol, 52%) of **130a** as a yellow solid.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ/ppm = 8.79 (t, *J* = 2.1 Hz, 1H, H-2'), 8.42–8.39 (m, 1H, H-Ar), 8.31 (ddd, *J* = 8.5, 2.3, 0.8 Hz, 1H, H-4'), 8.24 (dt, *J* = 7.7, 1.2 Hz, 1H, H-Ar), 7.79 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, H-5'), 7.78 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H, H-Ar), 7.49–7.46 (m, 2H, H-6', H-Ar).

¹³C-NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ/ppm = 147.2 (C-Ar), 145.3 (C-Ar), 140.0 (C-Ar, *N*-oxide), 135.7 (C-Ar, *N*-oxide), 133.9 (C-Ar), 129.5 (C-5', C-Ar, *N*-oxide), 127.6 (C-5', C-Ar, *N*-oxide), 126.3 (C-6', C-Ar, *N*-oxide), 125.7 (C-6', C-Ar, *N*-oxide), 124.0 (C-2'), 123.9 (C-4').

MS (+ ESI, MeOH): *m/z* (%) = 217.0612 (43) [M + H]⁺ calcd. 217.0608, 239.0433 (100) [M + Na]⁺ calcd. 239.0427, 255.0170 (9) [M + K]⁺ calcd. 255.0167.

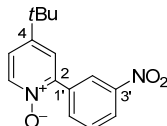
Elemental anal. for C₁₁H₈N₂O₃: calc.: C 61.11, H 3.73, N 12.96

found: C 61.46, H 3.50, N 12.65

IR (film): ν/cm⁻¹ = 3083, 3028 (CH_{aromatic}), 1609, 1523 (C-NO₂), 1495 (C=C), 1472, 1443, 1406, 1349 (N⁺-O⁻), 1303, 1236, 1098, 1036, 999, 901, 882, 842 (N⁺-O⁻), 804, 766, 747 (H-Ar), 712, 680, 669.

m.p.: 171–173 °C.

4-*tert*-Butyl-2-(3'-nitrophenyl)pyridine *N*-oxide (**130b**)



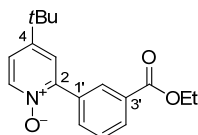
The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Pyridine *N*-oxide **115** (453 mg, 3.00 mmol), 3-bromonitrobenzene (201 mg, 1.00 mmol), Pd(OAc)₂ (11.2 mg, 0.05 mmol) and K₂CO₃ (276 mg, 2.00 mmol) were weighed in a vial and transferred into the glove box. In the glove box P(*t*Bu)₃ (12.1 mg, 0.06 mmol) and toluene (2 mL) were added. The mixture was stirred at r.t. for 15 min and at 120 °C for further 22 h in a sand bath. Column chromatography (silica gel, deactivated, 20 cm, hexane/acetone 0 vol%, 5 vol%, 10 vol%, 15 vol%, 20 vol%, 25 vol%, 30 vol%, 35 vol%, 40 vol%, 50 vol%, 60 vol%, 70 vol%, 80 vol%, 90 vol%, 100 vol%) yielded 130 mg (0.48 mmol, 48%) of **130b** as a viscous brown oil.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 8.64 (t, *J* = 2.5 Hz, 1H, H-3) 8.31–8.27 (m, 1H, H-5, H-6), 8.26 (d, *J* = 6.9 Hz, 1H; H-4'), 8.24–8.19 (m, 1H, H-5, H-6), 7.65 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, H-5'), 7.40 (d, *J* = 2.7 Hz, 1H, H-2'), 7.29 (dd, *J* = 6.9, 2.8 Hz, 1H, H-6'), 1.35 (s, 9H, C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 150.7 (C-Ar), 148.1 (C-Ar), 145.8 (C-Ar), 139.7 (C-Ar), 135.5 (C-Ar), 134.5 (C-Ar), 129.2 (C-Ar), 124.4 (C-Ar), 124.13 (C-Ar), 124.06 (C-Ar), 122.9 (C-Ar), 34.6 (C(CH₃)₃), 30.4 (C(CH₃)₃).

MS (+ ESI, MeOH): *m/z* (%) = 295.1051 (100) [M + Na]⁺ calcd. 295.1053, 311.0792 (9) [M + K]⁺ calcd. 311.0793, 567.2216 (39) [2M + Na]⁺ calcd. 567.2214.

4-*tert*-Butyl-2-(3'-(ethoxycarbonyl)phenyl)pyridine *N*-oxide (**130c**)



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Pyridine *N*-oxide **115** (3.20 g, 21.0 mmol), ethyl 3-bromobenzoate (1.12 mL, 7.00 mmol), Pd(OAc)₂ (79.0 mg, 0.35 mmol) and K₂CO₃ (1.93 g, 14.0 mmol) were weighed in a vial and transferred into the glove box. In the glove box P(*t*Bu)₃ (85.0 mg, 0.42 mmol) and toluene (21 mL) were added. The mixture was stirred at r.t. for 15 min and at 120 °C for further 16 h. Column chromatography (silica gel, deactivated, 20 cm, hexane/acetone 0 vol% 800 mL, 10 vol% 1000 mL, 20 vol% 800 mL, 30 vol%

600 mL, 40 vol% 1400 mL, 50 vol% 800 mL, 60 vol% 1800 mL) yielded 1.66 g (5.60 mmol, 80%) of **130c** as a viscous yellow oil.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 8.36 (s, 1H, H-2') 8.23 (d, J = 6.8 Hz, 1H, H-6), 8.09 (d, J = 7.8 Hz, 1H, H-4', H-6'), 8.05 (d, J = 7.5 Hz, 1H, H-4', H-6'), 7.53 (t, J = 7.8 Hz, 1H, H-5'), 7.35 (d, J = 2.7 Hz, 1H, H-3), 7.22 (dd, J = 6.8, 2.7 Hz, 1H, H-5), 4.36 (q, J = 7.2 Hz, 1H, OCH₂CH₃), 1.36 (t, J = 7.2 Hz, 1H, OCH₂CH₃), 1.31 (s, 9H, C(CH₃)₃).

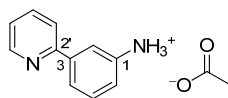
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 166.0 (CO₂Et), 150.3 (C-2, C-4), 147.2 (C-2, C-4, C-1'), 139.5 (C-6), 133.7 (C-6'), 133.3 (C-2, C-4, C-1'), 130.6 (C-1', C-3'), 130.3 (C-4'), 130.2 (C-2'), 128.1 (C-5'), 124.1 (C-3), 122.1 (C-5), 61.0 (OCH₂CH₃), 34.5 (C(CH₃)₃), 30.4 (C(CH₃)₃), 14.2 (OCH₂CH₃).

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 300.1610 (19) [M + H]⁺ calcd. 300.1594, 322.1431 (100) [M + Na]⁺ calcd. 322.1414, 338.1168 (26) [M + K]⁺ calcd. 338.1153, 599.3180 (15) [2M + H]⁺ calcd. 599.3121, 629.3001 (51) [2M + Na]⁺ calcd. 629.2941, 637.2742 (10) [2M + K]⁺ calcd. 637.2680.

Elemental anal.¹² for C₁₈H₂₁N₁O₃:
 calcd.: C 72.22, H 7.07, N 4.68
 found: C 71.29, H 7.83, N 4.48

IR (solid): ν /cm⁻¹ = 3047 (CH_{aromatic}), 2970, 2905 (CH_{aliphatic}), 1715 (CO₂Et), 1584 (C=C), 1542, 1466, 1391 (C(CH₃)₃), 1367 (N⁺-O⁻), 1267 (C-O), 1232, 1171 (C-O), 1132, 1107, 1083, 1057, 1019, 999, 911, 891, 829 (N⁺-O⁻), 759 (H-Ar), 733, 699, 688.

3-(Pyridin-2'-yl)benzenaminium acetate (**131a**)



Pd on activated charcoal (10%) (34.0 mg, 32 μ mol) was added to a solution of pyridine *N*-oxide **130a** (69.0 mg, 0.32 mmol) and acetic acid (0.10 mL, 1.60 mmol) in acetone (3 mL). The reaction mixture was degassed (3x vacuum/argon) and stirred at r.t. for 2 h under H₂-atmosphere (1 atm.). The solution was filtered over celite and the solvent was removed *in vacuum*. The reaction yielded 67.0 mg (0.29 mmol, 91%) of **131a** as a brown solid.

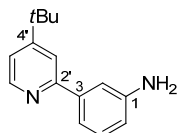
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 8.67 (d, J = 4.4 Hz, 1H, H-Ar), 7.74–7.61 (m, 2H, H-Ar), 7.33 (s, 1H, H-Ar), 7.30–7.16 (m, 3H, H-Ar), 6.72 (d, J = 7.3 Hz, 1H, H-Ar), 5.93 (s, 3H, NH), 2.03 (s, CH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 157.4 (CO₂⁻), 149.1 (C-Ar), 146.7 (C-Ar), 140.1 (C-Ar), 136.8 (C-Ar), 129.5 (C-Ar), 122.05 (C-Ar), 122.04 (C-Ar), 120.8 (C-Ar), 117.2 (C-Ar), 115.8 (C-Ar), 113.7 (C-Ar), 10.8 (CH₃).

¹² A better elemental anal. could not be obtained.

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 171.0931 (100) $[M + H]^+$ calcd. 171.0922.

3-(4'-*tert*-Butylpyridine-2'-yl)aniline (**131b**)



Pd on activated charcoal (10%) (655 mg, 0.62 mmol) and active carbon (2.55 g, 75 wt.%) were added to a solution of bipyridine *N*-oxide **130b** (3.38 g, 12.4 mmol) in ethanol (40 mL). The reaction mixture was degassed (3x vacuum/argon) and stirred at r.t. for 2 h under H₂-atmosphere (1 atm.). The solution was filtered over celite and the solvent was removed *in vacuo*. Column chromatography (silica gel, deactivated, 20 cm, hexane/acetone 0 vol%, 10 vol%, 20 vol%, 25 vol%, 30 vol%) yielded 952 mg (4.21 mmol, 34%) of **131b** as a yellow solid.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 8.57 (d, J = 5.1 Hz, 1H, H-6') 7.67 (d, J = 1.5 Hz, 1H, H-3'), 7.35 (t, J = 2.1 Hz, 1H, H-2), 7.31 (dt, J = 1.3, 8.0 Hz, 1H, H-4, H-6), 7.25 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H-4, H-6), 7.20 (dd, J = 5.4, 1.8 Hz, 1H, H-5'), 6.73 (ddd, J = 0.8, 2.4, 7.7 Hz, 1H, H-5), 3.76 (s, 2H, NH₂), 1.35 (s, 9H, C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 160.5 (C-1, C-3, C2', C-4'), 157.5 (C-1, C-3, C2', C-4'), 149.3 (C-6'), 146.8 (C-1, C-3, C2', C-4'), 141.1 (C-1, C-3, C2', C-4'), 129.5 (C-4, C-6), 119.2 (C-5'), 117.7 (C-3'), 117.2 (C-4, C-6), 115.5 (C-5), 113.7 (C-2), 34.8 (C(CH₃)₃), 30.5 (C(CH₃)₃).

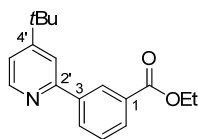
MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 227.1553 (100) $[M + H]^+$ calcd. 227.1543, 249.1356 (13) $[M + Na]^+$ calcd. 249.1362, 475.2824 (10) $[2M + Na]^+$ calcd. 475.2838.

Elemental anal. for C₁₅H₈N₂: calc.: C 79.61, H 8.02, N 12.38

found: C 79.49, H 8.73, N 12.18

IR (film): ν /cm⁻¹ = 3444 (-NH₂), 3337, 3211, 2962, 2899, 2867 (-CH), 1620 (-NH₂), 1596 (-NH₂), 1586 (C=C), 1543, 1482 (C=C), 1457 (CH₃), 1389 (C(CH₃)₃), 1363, 1321, 1267, 1223, 1201, 1165, 1117, 1062, 994, 921, 876, 842, 785 (H-Ar), 735, 696.

m.p.: 59–62 °C.

Ethyl 3-(4'-*tert*-butylpyridin-2'-yl)benzoate (131c)

Pd on activated charcoal (10%) (424 mg, 0.40 mmol) was added to a solution of bipyridine *N*-oxide **130c** (1.40 g, 4.68 mmol) in ethanol (20 mL). The reaction mixture was degassed (3x vacuum/argon) and stirred at r.t. for 36 h under H₂-atmosphere (1 atm.). The solution was filtered over celite and the solvent was removed *in vacuum*. Column chromatography (silica gel, deactivated, 20 cm, hexane/acetone 0 vol% 200 mL, 1 vol% 1200 mL, 2 vol% 400 mL, 3 vol% 400 mL, 5 vol% 400 mL, solvent change dichloromethane/MeOH 10 vol%) yielded 821 mg (2.90 mmol, 62%) of **131c** as a viscous colorless oil. Additionally, 209 mg (0.70 mmol, 15%) of substrate **130c** as a viscous yellow oil was recovered.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 8.62–8.58 (m, 2H, H-2, H-6') 8.19 (dt, J = 7.5, 1.4 Hz, 1H, H-4), 8.08 (dt, J = 7.9, 1.4 Hz, 1H, H-6), 7.73 (d, J = 1.4 Hz, 1H, H-3'), 7.53 (t, J = 7.9 Hz, 1H, H-5'), 7.25 (dd, J = 5.1, 1.7 Hz, 1H, H-5'), 4.41 (q, J = 7.2 Hz, 1H, OCH₂CH₃), 1.40 (t, J = 7.2 Hz, 1H, OCH₂CH₃), 1.36 (s, 9H, C(CH₃)₃).

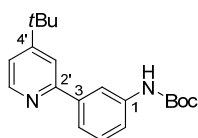
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 166.5 (CO₂Et), 160.9 (C-Ar), 156.4 (C-Ar), 149.6 (C-6'), 140.3 (C-Ar), 131.4 (C-4), 130.9 (C-Ar), 129.7 (C-6), 128.7 (C-5), 127.9 (C-2), 119.7 (C-5'), 117.7 (C-3'), 61.0 (OCH₂CH₃), 34.8 (C(CH₃)₃), 30.5 (C(CH₃)₃), 14.3 (OCH₂CH₃).

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 284.1625 (100) [M + H]⁺ calcd. 284.1645, 306.1464 (62) [M + Na]⁺ calcd. 306.1465, 322.1200 (22) [M + K]⁺ calcd. 322.1204, 567.3208 (32) [2M + H]⁺ calcd. 567.3223, 589.3027 (85) [2M + Na]⁺ calcd. 589.3037.

Elemental anal. for C₁₈H₂₁N₁O₂: calcd.: C 76.29, H 7.47, N 4.94

found: C 76.13, H 7.56, N 4.67

IR (solid): ν /cm⁻¹ = 3068 (CH_{aromatic}), 2964, 2896, 2864 (CH_{aliphatic}), 1716 (CO₂Et), 1596 (C=C), 1548, 1465, 1428 (CH₃), 1384 (C(CH₃)₃), 1366, 1313, 1299, 1263 (C-O), 1233, 1171 (C-O), 1133, 1106, 1082, 1065, 1022, 994, 886, 865, 842, 818, 766 (Ar-H), 744, 716, 694, 652.

***tert*-Butyl 3-(4'-*tert*-butylpyridine-2'-yl)phenylcarbamate (132a)**

Boc₂O (212 mg, 0.97 mmol) was added to a solution of 3-(pyridine-2'-yl)aniline **131b** (200 mg, 0.88 mmol) in ethanol (15 mL). The reaction mixture was stirred at r.t. for 3 h. Additionally,

0.50 equiv. Boc₂O was added and the mixture was stirred at r.t. for further 18 h. Column chromatography (silica gel, deactivated, 10 cm, hexane/ CHCl₃ 10 vol%, 100 vol%) yielded 191 mg (0.59 mmol, 67%) of **132a** as a colorless solid.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 8.56 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H, H-6') 7.89 (s, 1H, H-2), 7.67 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H, H-3'), 7.59 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H, H-4), 7.55 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H, H-6), 7.37 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H, H-5), 7.21 (dd, *J* = 5.4, 1.8 Hz, 1H, H-5'), 6.91 (s, 1H, NH), 1.50 (s, 9H, C(CH₃)₃ of Boc group), 1.34 (s, 9H, C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 160.6 (CO₂*t*Bu), 157.1 (C-2'), 152.8 (C-4'), 149.4 (C-6'), 140.7 (C-3), 138.9 (C-1), 129.2 (C-5), 121.5 (C-4), 119.4 (C-5'), 118.9 (C-6), 117.7 (C-3'), 117.3 (C-2), 80.3 (C(CH₃)₃ of Boc group), 34.8 (C(CH₃)₃), 30.5 (C(CH₃)₃), 28.3 (C(CH₃)₃ of Boc group).

MS (+ ESI, MeOH): *m/z* (%) = 327.2074 (100) [M + H]⁺ calcd. 327.2067, 349.1889 (4) [M + Na]⁺ calcd. 349.1887, 365.1620 (2) [M + K]⁺ calcd. 365.1626, 653.4060 (23) [2M + H]⁺ calcd. 653.4061.

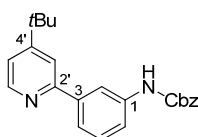
Elemental anal. for C₂₀H₂₆N₂O₂: calc.: C 73.59, H 8.03, N 8.58

found: C 73.49, H 7.70, N 8.40

IR (solid): ν/cm⁻¹ = 3319 (NH₂), 2966, 2871 (CH_{aliphatic}), 1724 (OC(O)NH), 1700, 1591 (C=C), 1544 (NH₂), 1495 (C=C), 1476, 1429 (CH₃), 1411, 1382 (C(CH₃)₃), 1365, 1304, 1279 (C-O), 1236, 1156 (C-O), 1054, 1028, 995, 880, 842, 791, 746 (Ar-H), 697.

m.p.: 102–104 °C.

Benzyl 3-(4'-*tert*-butylpyridine-2'-yl)phenylcarbamate (**132b**)



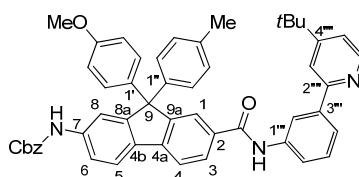
The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. 4-Dimethylaminopyridine (8.6 mg, 70 μmol) and NEt₃ (0.23 mL, 1.65 mmol) were added to a solution of 3-(pyridine-2'-yl)aniline **131b** (150 mg, 0.66 mmol) in pyridine (2 mL). Benzyl chloroformate (0.18 mL, 1.32 mmol) was slowly added at 0 °C and the mixture was stirred at r.t. for further 1.5 h. Dichloromethane (10 mL) was added and the mixture was washed with sat. aq. NaHCO₃ (2x 10 mL). The aqueous layer was again extracted with dichloromethane (1x 15 mL). The organic layer was washed with sat. aq. NaCl (20 mL) and dried over MgSO₄. Column chromatography (silica gel, deactivated, 18 cm, hexane/CHCl₃ 40 vol%) yielded 63.0 mg (0.17 mmol, 26%) of **132b** as a colorless oil.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 8.57 (dd, *J* = 5.3, 0.7 Hz, 1H, H-Ar) 7.93 (s, 1H, H-Ar), 7.70–7.67 (m, 1H, H-Ar), 7.64 (ddd, *J* = 7.7, 1.6, 1.0 Hz, 1H, H-Ar), 7.62–7.56 (m, 1H, H-Ar),

7.41–7.32 (m, 5H, H-Ar), 7.23 (dd, $J = 5.3, 1.8$ Hz, 1H, H-Ar), 7.18 (s, 1H, NH), 5.21 (s, 2H, OCH₂Ph), 1.36 (s, 9H, C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 160.7 (C(O)NH), 156.9 (C-Ar), 153.4 (C-Ar), 149.4 (C-Ar), 140.7 (C-Ar), 138.3 (C-Ar), 136.0 (C-Ar), 129.3 (C-Ar), 128.5 (C-Ar), 128.4 (C-Ar), 128.2 (C-Ar), 128.1 (C-Ar), 126.8 (C-Ar), 122.0 (C-Ar), 119.5 (C-Ar), 117.8 (C-Ar), 66.8 (OCH₂Ph), 34.8 (C(CH₃)₃), 30.5 (C(CH₃)₃).

Benzyl 7-(3'''-(4''''-tert-butylpyridin-2''''-yl)phenylcarbamoyl)-9-(4'-methoxyphenyl)-9-p-tolyl-9H-fluoren-2-yl-carbamate (133)



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Fluorene **84** (50.0 mg, 90.0 μ mol) was dissolved in THF (2 mL) and DMF (one drop) was added. In an ice bath oxalyl chloride (31.0 μ L, 360 μ mol) was added slowly and the mixture was stirred for 10 min in an ice bath and at r.t. for further 2.5 h. The solvent was removed *in vacuum* and the acid chloride was redissolved in DMF (2 mL). In a second flask amine **131b** (20.0 mg, 90.0 μ mol) and 4-dimethylaminopyridine (1.8 mg, 14.7 μ mol) were dissolved in DMF (2 mL) and NEt₃ (63.0 μ L, 90.0 μ mol) was added. In an ice bath the acid chloride was slowly added and the mixture was stirred for 15 min in an ice bath and at 40 °C for further 2.5 h. Afterwards the solvent was removed *in vacuum* and the mixture was redissolved in dichloromethane (10 mL) and sat. aq. NaHCO₃ (10 mL). The layers were separated and the aqueous layer was extracted with dichloromethane (2x 20 mL). The combined organic layers were dried over MgSO₄. Column chromatography (silica gel, deactivated, 27 cm, hexane/dichloromethane 0 vol% 50 mL, 50 vol% 200 mL, 60 vol% 300 mL, 70 vol% 600 mL, 80 vol% 400 mL, 100 vol% 300 mL) yielded 30.0 mg (39.3 μ mol, 44%) of **133** as a light yellow solid.

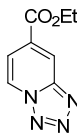
¹H-NMR (400 MHz, acetone-d₆): δ /ppm = 9.80 (s, 1H, -NH), 8.96 (s, 1H, -NH), 8.55 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H, H-Ar), 8.50 (s, 1H, H-Ar), 8.19–8.14 (m, 2H, H-Ar), 8.03–7.99 (m, 1H, H-Ar), 7.94–7.83 (m, 4H, H-Ar), 7.94–7.83 (m, 4H, H-Ar), 7.79–7.77 (m, 1H, H-Ar), 7.67–7.63 (m, 1H, H-Ar), 7.46–7.30 (m, 7H, H-Ar), 7.16–7.04 (m, 6H, H-Ar), 6.84–6.78 (m, 2H, H-Ar), 5.15 (s, 2H, OCH₂Ph), 3.73 (s, 3H, OCH₃), 2.26 (s, 3H, CH₃), 1.38 (s, 9H, PhCH₃).

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 764.3502 (100) [M + H]⁺ calcd. 764.3483.

IR (solid): ν /cm⁻¹ = 3292 (NH), 3061, 3024 (CH_{aromatic}), 2957, 2924, 2854 (CH_{aliphatic}), 1729 (C(O)NH), 1649, 1596 (C=C), 1541 (NH), 1508, 1466 (NH), 1425, 1380 (C(CH₃)₃), 1350, 1302, 1280 (C-O), 1248 (C-O), 1218, 1180, 1150, 1114, 1054, 881, 826, 795 (Ar-H), 738, 697.

9.2.8 Synthesis of Functionalized Pyridyl-1,2,3-triazolydene

Ethyl 2-azidoisonicotinate (135)



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. A 20 mL round bottom flask with a reflux condenser was flushed three times with argon. Pyridine *N*-oxide **114** (500 mg, 2.99 mmol) and diphenylphosphoryl azide (1.65 g, 5.98 mmol) were dissolved in pyridine (0.47 g, 5.98 mmol) and stirred at 120 °C for 24 h. After cooling to r.t. column chromatography (silica gel, dichloromethane/MeOH 0 vol% 300 mL, 1 vol% 400 mL, 2 vol% 400 mL, 5 vol% 200 mL, 10 vol% 200 mL) yielded 347 mg (1.81 mmol, 61%) of **135** as a yellow solid.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 8.88 (d, J = 7.1 Hz, 1H, H-6), 8.70 (d, J = 1.2 Hz, 1H, H-3), 7.81 (dd, J = 7.1, 1.5 Hz, 1H, H-5), 4.47 (q, J = 7.1 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 1.43 (t, J = 7.1 Hz, 3H, OCH₂CH₃).

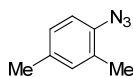
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 163.2 (C=O₂Et), 148.6 (C-2), 134.3 (C-4), 125.5 (C-6), 118.2 (C-3), 116.1 (C-5), 62.8 (OCH₂CH₃), 14.3 (OCH₂CH₃).

MS (+ESI, MeOH): m/z = 193.0710 [M + H]⁺ calcd. 193.0710, 215.0520 [M + Na]⁺ calcd. 215.0540, 231.0259 [M + K]⁺ calcd. 231.0279.

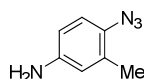
IR (solid): ν /cm⁻¹ = 3121, 3085, 3056 (CH_{aromatic}), 2991, 2925, 2880, 2853 (CH_{aliphatic}), 1720 (CO₂Et), 1478, 1323, 1278 (C-O), 1255, 1095, 1012, 752.

m.p.: 102–103 °C

1-Azido-2,4-dimethylbenzene (136a)

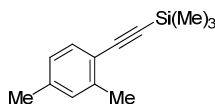


The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. In a 10 mL Schlenk flask 1-iodo-2,4-dimethylbenzene (50.0 mg, 0.15 mmol), sodium azide (11.7 mg, 0.18 mmol), copper iodide (2.9 mg, 0.02 mmol), L-proline (3.5 mg, 0.03 mmol) and NaOH (1.2 mg, 0.03 mmol) were dissolved in degassed DMSO (1 mL) and stirred at 60 °C overnight. The reaction mixture was diluted with ethyl acetate (4 mL) and washed with water (5 mL). The aqueous layer was extracted with ethyl acetate (3x 5 mL). The combined organic layers were dried with MgSO₄ and the solvent was removed *in vacuo*. GC-MS of the crude product showed no formation of azide **136a**.

4-Azido-3-methylaniline (136b)

Procedure A: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. In a 10 mL Schlenk flask 4-bromo-3-methylaniline (100 mg, 0.54 mmol), sodium azide (42.3 mg, 0.65 mmol), copper iodide (9.50 mg, 0.05 mmol), L-proline (12.7 mg, 0.11 mmol) and NaOH (4.40 mg, 0.11 mmol) were dissolved in degassed DMSO (1 mL) and stirred at 60 °C for 4 d. The reaction mixture was washed with water (5 mL) and the aqueous layer was extracted with ethyl acetate (3x 5 mL). The combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent was removed *in vacuum*. IR spectra of the crude product showed no formation of azide **136b**.

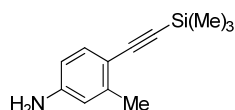
Procedure B: The reaction was performed under an inert gas atmosphere. In a 10 mL Schlenk flask 4-bromo-3-methylaniline (100 mg, 0.54 mmol), sodium azide (70.2 mg, 1.08 mmol), copper iodide (9.5 mg, 0.05 mmol), L-proline (18.4 mg, 0.16 mmol) and NaOH (6.4 mg, 0.16 mmol) were dissolved in degassed EtOH/H₂O (2 mL, 7:3) and stirred at 95 °C for 2 d. The reaction mixture was diluted with ethyl acetate, washed with water (5 mL) and the aqueous layer was extracted with ethyl acetate (3x 5 mL). The combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent was removed *in vacuum*. IR spectra of the crude product showed no formation of azide **136b**.

((2,4-Dimethylphenyl)ethynyl)trimethylsilane (139)

The reaction was performed under an inert gas atmosphere. In a 25 mL Schlenk flask 1-iodo-2,4-dimethylbenzene (0.50 g, 2.15 mmol), CuI (3.8 mg, 0.02 mmol), PdCl₂(PPh₃)₃ (14.0 mg, 0.02 mmol) were dissolved in NEt₃ (8 mL) and degassed via Flash-Pump-Thaw cycling. Under intense stirring trimethylsilyl azide (0.23 g, 2.37 mmol) was added and the resulting suspension stirred vigorously for 1.5 h. The reaction mixture was then filtered through a pad of silica gel with ethyl acetate and the solvent evaporated under reduced pressure to yield 497 mg (2.15 mmol, 99%) of **139** as brown oil.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 7.31 (d, J = 7.8 Hz, 1H, H-5, H-6), 7.00 (s, 1H, H-3), 6.92 (d, J = 7.8 Hz, 1H, H-5, H-6), 2.39 (s, 3H, PhCH₃), 2.30 (s, 3H, PhCH₃), 0.25 (s, 9H, SiCH₃).

NMR data are in agreement with the reported values.^[235]

3-Methyl-4-((trimethylsilyl)ethynyl)aniline (140)

Procedure A: The reaction was performed under an inert gas atmosphere. 4-Bromo-3-methylaniline (300 mg, 1.60 mmol), CuI (15.2 mg, 0.08 mmol), triphenylphosphine (62.0 mg, 0.24 mmol) and triethylamine (4 mL) were added in a 10 mL Schlenk flask and degassed via Flash-Pump-Thaw cycling. Afterwards PdCl₂(PPh₃)₂ (56.0 mg, 0.08 mmol) and trimethylsilyl azide (471 mg, 4.80 mmol) were added and the mixture was stirred at 70°C for 48 h. After cooling to r.t. the mixture was filtered through a pad of silica gel with ethyl acetate and the solvent was removed *in vacuum*. Column chromatography (silica gel, 25 cm, hexane/ethyl acetate 10 vol%) yielded 52.0 mg (0.26 mmol, 16%) of **140** as brown oil.

Procedure B: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. 4-Bromo-3-methylaniline (37.2 mg, 0.20 mmol) was added to a screw-top vial and transferred to a glove box, where trimethylsilyl azide (19.6 mg, 0.40 mmol), ZnCl₂ (2.7 mg, 0.02 mmol), Pd(PtBu₃)₂ (2.0 mg, 4.00 μmol), diisopropylamine (0.5 mL) and THF (1 mL) were added. The mixture was stirred at r.t. for 26 h and filtered through a pad of silica gel with ethyl acetate. Column chromatography (silica gel, 25 cm, hexane/ethyl acetate 0 vol% 50 mL, 10 vol% 50 mL, 20 vol% 50 mL, 30 vol% 50 mL, 40 vol% 100 mL) to yield 17.0 mg (84.0 μmol, 42%) of **140** as brown oil.

Procedure C: The reaction was performed under an inert gas atmosphere. 4-Bromo-3-methylaniline (37.2 mg, 0.20 mmol) and CuI (9.5 mg, 0.01 mmol) were added to a screw-top vial and transferred to a glove box, where trimethylsilyl azide (19.6 mg, 0.40 mmol), ZnCl₂ (2.7 mg, 0.02 mmol), Pd(PtBu₃)₂ (5.1 mg, 0.01 mmol) and triethylamine (0.5 mL) were added. The mixture was stirred at 80 °C for 26 h. After cooling to r.t. the mixture was filtered through a pad of silica gel with ethyl acetate and the solvent was removed *in vacuum*. Column chromatography (silica gel, 12 cm, hexane/ethyl acetate 10 vol% 200 mL, 20 vol% 200 mL) to yield 38.0 mg (187 μmol, 94%) of **140** as a brown oil.

Procedure D: The reaction was performed under an inert gas atmosphere. 4-Bromo-3-methylaniline (1.00 g, 5.37 mmol), CuI (51.3 mg, 0.27 mmol) and Pd(OAc)₂ (60.6 mg, 0.27 mmol) were added to a 50 mL Schlenk flask and transferred to a glove box. Trimethylsilyl azide (1.06 g, 10.7 mmol) dissolved in triethylamine (10 mL) was added and the reaction mixture was stirred at r.t. for 30 min and at 80 °C for further 60 h. After cooling to r.t. the mixture was filtered through a pad of silica gel with ethyl acetate and the solvent was removed *in vacuum*. Column chromatography (silica gel, 35 cm, hexane/ethyl acetate 0 vol% 200 mL, 5 vol% 500 mL, 10 vol% 500 mL, 20 vol% 750 mL, 50 vol% 250 mL) yielded 250 mg (1.23 mmol, 23%) of **140** as a brown oil.

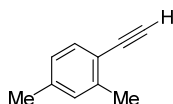
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 7.23 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, H-5), 6.49 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H, H-2), 6.42 (dd, *J* = 8.2, 1.9 Hz, 1H, H-6), 3.73 (s, 2H, NH₂), 2.35 (s, 3H, PhCH₃), 0.24 (s, SiCH₃).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 146.9 (C-3, C-4), 142.3 (C-3, C-4), 133.6 (C-5), 115.8 (C-2), 112.7 (C-1), 112.3 (C-6), 106.1 (C≡CSi), 95.5 (C≡CSi), 20.8 (PhCH₃), 0.4 (SiCH₃).

MS (+ ESI, MeOH): $m/z = 204.1201$ $[M + H]^+$ calcd. 204.1203.

IR (liquid): $\nu/\text{cm}^{-1} = 3469, 3375$ (NH₂), 2957 (CH_{aliphatic}), 2142 (C≡C), 1621, 1607 (C=C), 1497, 1250 (C-Si), 839, 759.

1-Ethynyl-2,4-dimethylbenzene (**137a**)

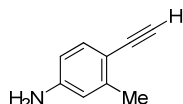


The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. In a 25 mL Schlenk flask alkyne **139** (287 mg, 1.42 mmol) and dry K₂CO₃ (392 mg, 2.84 mmol) were suspended in dry methanol (3 mL) and stirred at r.t. for 1 h. The suspension was diluted with diethyl ether (5 mL) and washed with sat. aq. NH₄Cl (10 mL). The aqueous layers were extracted with diethyl ether (3x 15 mL) and dried over MgSO₄ yielding 173 mg (1.33 mmol, 94%) of **137a** as brown oil.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta/\text{ppm} = 7.36$ (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, H-5, H-6), 7.03 (s, 1H, H-3), 6.95 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, H-5, H-6), 3.23 (s, 1H, CH), 2.42 (s, 3H, PhCH₃), 2.32 (s, 3H, PhCH₃).

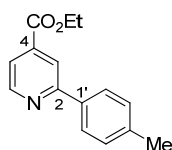
NMR data are in agreement with the reported values.^[235]

4-Ethynyl-3-methylaniline (**137b**)



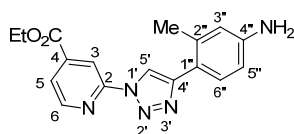
The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. In a 25 mL Schlenk flask alkyne **140** (50.0 mg, 0.25 mmol) and dry K₂CO₃ (69.1 mg, 0.50 mmol) were suspended in dry methanol (2 mL) and stirred at r.t. for 1 h. The suspension was diluted with diethyl ether (5 mL) and washed with sat. aq. NH₄Cl (5 mL). The aqueous layers were extracted with diethyl ether (3x 5 mL) and dried over MgSO₄ yielding 41.0 mg (0.25 mmol, quant.) of **137b** as light brown oil.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta/\text{ppm} = 7.26$ (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, H-5), 6.50 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, H-2), 6.43 (dd, $J = 8.2, 2.4$ Hz, 1H, H-6), 3.75 (s, 2H, NH₂), 3.16 (s, 1H, CH), 2.36 (s, 3H, PhCH₃).

Ethyl 2-(*p*-tolyl)isonicotinate (142)

The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. In a 25 mL Schlenk flask Mg (100 mg, 4.12 mmol) was suspended in dry THF (0.5 mL). Bromo-4-methylbenzene (234 mg, 1.37 mmol, dissolved in THF, 4 mL) was added dropwise via syringe. The reaction mixture was stirred at r.t. for 1.5 h. The solution was added to ethyl isonicotinate (191 mg, 1.14 mmol, dissolved in THF, 18 mL) at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ via syringe. The resulting mixture was stirred for 10 min, then MeOH (70.0 μL , 1.71 mmol) was added and the mixture was allowed to warm to r.t. Addition of trifluoroacetic acid (177 μL , 1.25 mmol) resulted in a bright yellow solution, which was stirred at r.t. for another 20 min. 1 M NaOH (6 mL) was added, the organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with hexane/Et₂O/ethyl acetate (8:3:2, 10 mL). The combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent removed *in vacuum*. NMR spectra of the crude product showed that the desired product could be formed. The crude product was not further purified.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 8.80 (dd, J = 5.0, 0.9 Hz, 1H, H-5, H-6), 8.27 (s, 1H, H-3), 7.96 (d, J = 8.2 Hz, 2H, H-2', H-3', H-5', H-6'), 7.75 (dd, J = 5.0, 1.5 Hz, 1H, H-5, H-6), 7.31 (d, J = 7.9 Hz, 2H, H-2', H-3', H-5', H-6'), 4.45 (q, J = 7.1 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 2.42 (s, 3H, PhCH₃), 1.44 (t, J = 7.1 Hz, 3H, OCH₂CH₃).

Ethyl 2-(4'-(4''-amino-2''-methylphenyl)-1H-1',2',3'-triazol-1'-yl)isonicotinate (143)

Procedure A: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. In a 25 mL Schlenk flask alkyne **137b** (40.0 mg, 0.25 mmol), tetrazole **135** (72.0 mg, 0.38 mmol), sodium ascorbate (5.0 mg, 25.0 μmol) and tris-(benzyltriazolylmethyl)amine (7.0 mg, 13.0 μmol) were suspended in H₂O/*t*BuOH/dichloromethane (1:2:1, 5 mL) and degassed by flushing with argon. Then aq. copper sulfate solution (0.20 mL, 13.0 μmol , 63 mM) was added and the mixture was stirred at r.t. for 60 h. ESI-MS spectra of the reaction mixture showed no formation of triazole **143**.

Procedure B: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. In a 25 mL Schlenk flask alkyne **137b** (30.0 mg, 0.15 mmol), tetrazole **135** (44.2 mg, 0.23 mmol), sodium ascorbate (23.8 mg, 0.12 mmol) and K₂CO₃ (41.5 mg, 0.30 mmol) were suspended in H₂O/*t*BuOH (1:1, 2 mL) and degassed by flushing with argon. Then aq. copper sulfate solution (0.90 mL, 0.06 mmol, 63 mM) was added and the mixture was stirred at r.t. for 24 h under exclusion of light. Conversion was checked via TLC (hexane/ethyl acetate 8:2) and a tip of a spatula of tris-

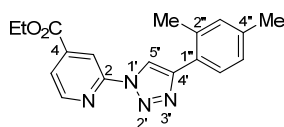
(benzyltriazolylmethyl)amine was added to enhance the reaction. After 24 h the reaction mixture was washed with an aq. solution of ethylenediaminetetraacetic acid (10 mL). The aqueous layer was extracted with dichloromethane (3x 10 mL) and the combined organic layers were dried over MgSO₄. Then the solvent was removed *in vacuo*. ¹H-NMR of the crude product showed no formation of triazole **143**.

Procedure C: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. In a 25 mL Schlenk flask alkyne **137b** (12.0 mg, 0.09 mmol), tetrazole **135** (23.1 mg, 0.12 mmol), sodium ascorbate (11.5 mg, 0.06 mmol) were dissolved in dry EtOH and degassed via flushing with argon. Then aq. copper sulfate solution (0.10 mL, 7.00 μmol, 63 mM) was added and the mixture was stirred at r.t. for 3 d. ESI-MS spectra of the reaction mixture showed no formation of triazole **143**.

Procedure D: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. In a 25 mL Schlenk flask alkyne **137b** (24.0 mg, 0.18 mmol), tetrazole **135** (44.2 mg, 0.23 mmol), tris-(benzyltriazolylmethyl)amine (4.8 mg, 9.00 μmol) and sodium ascorbate (3.6 mg, 0.02 mmol) were solved in *t*BuOH/dichloromethane/H₂O (1:2:1, 2 mL) and degassed via flushing with argon. CuI (1.7 mg, 9.00 μmol) was added and the mixture was stirred at r.t. for 3 d. The solution was washed with an aq. solution of ethylenediaminetetraacetic acid (5 mL) and the aqueous layer was extracted with dichloromethane (3x 5 mL). The combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent removed *in vacuo*. ¹H-NMR of the crude product showed no formation of triazole **143**.

Procedure E: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. In a 50 mL Schlenk flask alkyne **137b** (24.0 mg, 0.18 mmol), tetrazole **135** (36.5 mg, 0.19 mmol) and diisopropylethylamine (0.9 mg, 7.00 μmol) were dissolved in dichloromethane and degassed via Flash-Pump-Thaw cycling. CuI (0.6 mg, 3.00 μmol) and acetic acid (0.4 mg, 7.00 μmol) were added and the mixture was stirred at r.t. for 1 h. The solution was washed with an aq. solution of ethylenediaminetetraacetic acid (5 mL) and the aqueous layer was extracted with dichloromethane (3x 5 mL). The combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent removed *in vacuo*. ¹H-NMR of the crude product showed no formation of triazole **143**.

Procedure F: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. In a 50 mL Schlenk flask alkyne **137b** (24.0 mg, 0.18 mmol), tetrazole **135** (38.4 mg, 0.20 mmol) were dissolved in MeOH (2 mL) and degassed via flushing with argon. [IPrCuI] (6.5 mg, 0.02 mmol) was added and the mixture was stirred at r.t. for 3 d. The solution was washed with an aq. solution of ethylenediaminetetraacetic acid (5 mL) and the aqueous layer was extracted with dichloromethane (3x 5 mL). The combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent removed *in vacuo*. ¹H-NMR of the crude product showed no formation of triazole **143**.

Ethyl 2-(4'-(2'',4''-dimethylphenyl)-1H-1',2',3'-triazol-1'-yl)isonicotinate (144)

Procedure A: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. In a 25 mL Schlenk flask alkyne **137a** (34.0 mg, 0.26 mmol), tetrazole **135** (100 mg, 0.52 mmol), $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$ (9.7 mg, 26.0 μmol) and 2,6-lutidine (27.9 mg, 0.26 mmol) were dissolved in acetonitrile (4 mL) and stirred at r.t. for 48 h. The reaction mixture was diluted with dichloromethane (5 mL) and washed with an aq. solution of ethylenediaminetetraacetic acid (10 mL). The aqueous layer was extracted with dichloromethane (3x 8 mL) and the combined organic layers were dried over MgSO_4 . Then the solvent was removed *in vacuo*. ESI-MS spectra of the crude product showed no formation of triazole **144**.

Procedure B: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. In a 10 mL Schlenk flask alkyne **137a** (34.0 mg, 0.26 mmol), tetrazole **135** (55.7 mg, 0.29 mmol), $[\text{IPrCu}]$ (13.5 mg, 0.03 mmol) were dissolved in MeOH (2 mL) and stirred at 60 °C for 5 d. After cooling to r.t. the reaction mixture was washed with an aq. solution of ethylenediaminetetraacetic acid (10 mL). The aqueous layer was extracted with dichloromethane (3x 5 mL) and the combined organic layers were dried over MgSO_4 . Then the solvent was removed *in vacuo*. $^1\text{H-NMR}$ spectra of the crude product showed no formation of triazole **144**.

Procedure C: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. In a 10 mL Schlenk flask alkyne **137a** (50.0 mg, 0.26 mmol), tetrazole **135** (80.7 mg, 0.29 mmol), copper complex **Cu-S** (6.9 mg, 15.0 μmol) were dissolved in degassed dichloromethane (2 mL) and stirred at r.t. for 24 h. TLC (hexane/ethyl acetate 40 vol%) of the reaction mixture showed no conversion.

Procedure D: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. In a 10 mL Schlenk flask alkyne **137a** (50.0 mg, 0.26 mmol), tetrazole **135** (80.7 mg, 0.29 mmol), copper complex **Cu-S** (6.9 mg, 15.0 μmol) were dissolved in degassed acetonitrile (2 mL) and stirred at 80 °C for 12 h. TLC (hexane/ethyl acetate 40 vol%) of the reaction mixture showed no conversion.

Procedure E: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Ethyl-2-azidoisonicotinat **137a** (413 mg, 2.15 mmol) was weighed in a Schlenk flask and transferred into the glove box. In the glove box $(\text{CuOTf})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (155 mg, 0.31 mmol), alkyne **135** (221 mg, 1.70 mmol) and toluene (3 mL) were added. The mixture was stirred at 80 °C for 22 h. Water (10 mL) and dichloromethane (20 mL) were added and the layers were separated. The organic layer was washed with water (2x 15 mL) and dried over Na_2SO_4 . Column chromatography (silica gel, 20 cm, hexane/ethyl ester 0 vol% 50 mL, 1 vol% 100 mL, 3 vol% 400 mL, 5 vol% 200 mL, 10 vol% 400 mL, 20 vol% 100 mL, 40 vol% 50 mL) yielded 210 mg (0.65 mmol, 30%) of **144** as a colorless solid.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ /ppm = 8.80 (s, 1H, H-3), 8.66 (s, 1H, H-5'), 8.65 (d, $J = 5.0$ Hz, 2H, H-6), 7.91 (dd, $J = 5.0, 1.4$ Hz, 1H, H-5), 7.79 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, H-6''), 7.12–7.08 (m, 2H, H-3''),

H-5''), 4.48 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H, OCH₂CH₃), 2.53 (s, 3H, PhCH₃), 2.38 (s, 3H, PhCH₃), 1.46 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, OCH₂CH₃).

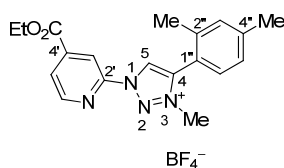
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 164.2 (CO₂Et), 149.5 (C-6), 147.8 (C-4'), 141.3 (C-4), 138.5 (C-2''), 135.8 (C-4''), 131.9 (C-3''), 129.1 (C-6''), 127.1 (C-5''), 126.6 (C-1''), 122.8 (C-5), 118.9 (C-5'), 113.7 (C-3), 100.0 (C-2), 62.5 (OCH₂CH₃), 21.6 (PhCH₃), 21.3 (PhCH₃), 14.4 (OCH₂CH₃).

MS (+ ESI, MeOH): $m/z = 323.1520$ [M+H]⁺ calcd. 323.1502, 345.1352 [M+Na]⁺ calcd. 345.1322.

IR (solid): ν /cm⁻¹ = 3148 (CH_{aromatic}), 2980, 2921, 2852 (CH_{aliphatic}), 1718 (CO₂Et), 1608 (C=C), 1569, 1489, 1457, 1394, 1347, 1284, 1236, 1198, 1172, 1113, 1043, 1007, 970, 904, 886, 821, 798, 766 (Ar-H), 743, 679.

m.p.: 119–122 °C.

4-(2'',4''-Dimethylphenyl)-1-(4'-(ethoxycarbonyl)pyridin-2'-yl)-3-methyl-1*H*-1,2,3-triazol-3-ium tetrafluoroborate (**145**)



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Triazole **144** (205 mg, 0.64 mmol) and Me₃OBF₄ (118 mg, 0.80 mmol) were dissolved in dichloromethane (10 mL). The mixture was stirred at r.t. for 24 h. Methanol (1 mL) was added, stirred for 15 min at r.t. and the solvent was removed *in vacuo*. Dichloromethane (3 mL) was added and the product was precipitated by the addition of diethyl ether (50 mL) and filtered off to yield 250 mg (0.59 mmol, 92%) of **145** as a colorless solid.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 8.97 (s, 1H, H-5), 8.71 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H, H-6'), 8.68 (s, 1H, H-3'), 8.10 (dd, $J = 4.9, 1.3$ Hz, 1H, H-5'), 7.46 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, H-6''), 7.20 (s, 1H, H-3''), 7.16 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, H-5''), 4.46 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, CH₂CH₃), 4.22 (s, 3H, NCH₃), 2.40 (s, 3H, PhCH₃), 2.25 (s, 3H, PhCH₃), 1.44 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH₂CH₃).

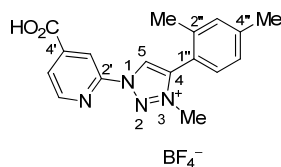
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 163.1 (CO₂Et), 150.0 (C-6'), 147.5 (C-2'), 143.6 (C-4), 142.8 (C-4''), 142.3 (C-4'), 137.8 (C-1''), 131.9 (C-6''), 131.0 (C-3''), 127.8 (C-5''), 126.2 (C-5'), 125.1 (C-5), 117.9 (C-2''), 114.8 (C-3'), 62.8 (OCH₂CH₃), 38.8 (NCH₃), 21.5 (PhCH₃), 19.7 (PhCH₃), 14.2 (OCH₂CH₃).

MS (+ ESI, MeOH): $m/z = 377.1659$ [M - BF₄⁻]⁺ calcd. 377.1650.

IR (solid): ν /cm⁻¹ = 3124, 3060 (CH_{aromatic}), 2982, 2927 (CH_{aliphatic}), 1727 (CO₂Et), 1616 (C=C), 1566, 1447, 1391, 1370, 1343, 1288, 1239, 1195, 1049, 1035, 882, 859, 825, 765 (Ar-H), 731, 701, 672.

m.p.: 147–149 °C.

1-(4'-Carboxypyridin-2'-yl)-4-(2'',4''-dimethylphenyl)-3-methyl-1*H*-1,2,3-triazol-3-ium tetrafluoroborate (146)



1 M aq. NaOH (5 mL) was added to a solution of compound **145** (250 mg, 0.59 mmol) in acetonitrile (5 mL). The reaction mixture was stirred at r.t. for 3 h. Afterwards 1 M HCl solution was added to neutralize the mixture and the organic solvent was removed *in vacuo* until a solid precipitated. The solid was collected by filtration and washed with water (10 mL). Drying *in vacuo* yielded 185 mg (0.47 mmol, 80%) of **146** as a colorless solid.

¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD): δ /ppm = 9.68 (s, 1H, H-5), 8.82 (d, J = 4.9 Hz, 1H, H-6'), 8.67 (s, 1H, H-3'), 8.20 (dd, J = 4.9, 1.2 Hz, 1H, H-5'), 7.43 (d, J = 7.8 Hz, 1H, H-6''), 7.37 (s, 1H, H-3''), 7.31 (d, J = 8.3 Hz, 1H, H-5''), 4.29 (s, 1H, NCH₃), 2.45 (s, 3H, PhCH₃), 2.33 (s, 3H, PhCH₃).

¹³C-NMR (176 MHz, CD₃OD): δ /ppm = 167.4 (CO₂H), 151.4 (C-6'), 149.0 (C-2', C-4'), 144.9 (C-4''), 144.2 (C-4), 139.7 (C-1''), 133.1 (C-3''), 131.6 (C-6''), 128.6 (C-5''), 127.64 (C-5), 127.63 (C-5'), 119.8 (C-2''), 115.4 (C-3'), 39.2 (NCH₃), 21.4 (PhCH₃), 19.7 (PhCH₃).

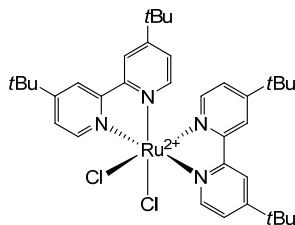
MS (+ESI, MeOH): m/z (%) = 309.1368 (25) [M – BF₄]⁺ calcd. 309.1346, 331.1194 (100) [M – BF₄ – H + Na]⁺ calcd. 331.1166.

IR (solid): ν /cm⁻¹ = 3423 (OH), 3171, 3142, 3035 (CH_{aromatic}), 2972, 2918 (CH_{aliphatic}), 1716 (CO₂H), 1684, 1653, 1616 (C=C), 1558, 1505, 1446, 1383, 1343, 1315, 1237, 1201, 1104, 1059, 1037, 911, 860, 818, 779 (Ar-H), 768, 754, 728, 707, 694, 666.

m.p.: 211–213 °C.

9.2.9 Synthesis of Bipyridylruthenium(II) Complexes

cis-[Ruthenium(4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine)₂Cl₂] (**147**)



RuCl₃ · x H₂O (143 mg, 0.51 mmol), *t*Bu₂-bpy (314 mg, 1.17 mmol) und LiCl (130 mg, 3.06 mmol) were dissolved in DMF (5 mL). The solution was purged with argon for 20 min and stirred at 150 °C for 7 h. The mixture was cooled to r.t. and sat. aq. NaCl (150 mL) was added. The aqueous layer was extracted with dichloromethane (2x 30 mL). Column chromatography (neutral aluminium oxide, 15 cm, dichloromethane/ethyl acetate, 0–50 vol%) yielded 205 mg (0.28 mmol, 55%) of **147** as a black solid.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 10.06 (s, 2H, H-6), 8.04 (d, *J* = 1.2 Hz, 2H, H-3), 7.93 (d, *J* = 1.3 Hz, 2H, H-3'), 7.49 (s, 2H, H-5), 7.42 (s, 2H, H-6'), 6.95 (s, 2H, H-5'), 1.47 (s, 18H, CH₃ of *t*Bu), 1.28 (s, 18H, CH₃ of *t*Bu).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 160.5 (bpy C-2, C-2'), 157.9 (bpy C-2, C-2'), 157.5 (bpy C-6, C-6'), 157.2 (bpy C-6, C-6'), 153.5 (bpy C-4, C-4'), 152.5 (bpy C-4, C-4'), 122.8 (bpy C-5, C-5'), 121.9 (bpy C-5, C-5'), 118.1 (bpy C-3, C-3'), 35.0 (C_{quaternary} of *t*Bu), 34.5 (C_{quaternary} of *t*Bu), 30.6 (CH₃ of *t*Bu), 30.5 (CH₃ of *t*Bu).

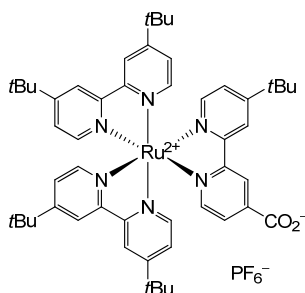
MS (+ ESI, MeOH): *m/z* (%) = 638.2973 (4) [M – 2Cl + N₂]⁺ calcd. 638.2912, 673.2636 (68) [M – Cl]⁺ calcd. 673.2611, 701.2711 (100) [M – Cl + N₂]⁺ calcd. 701.2752.

IR (solid): ν/cm⁻¹ = 3068 (CH_{aromatic}), 2961, 2870 (CH_{aliphatic}), 1645, 1614, 1575 (C=C), 1539, 1471 (CH₃), 1412, 1366 (CH of *t*Bu), 1264, 1201, 1154, 1018, 844, 736 (Ar-H), 601.

UV/Vis (*c* = 4 · 10⁻⁵ M, MeCN): λ/nm (ε/M⁻¹ cm⁻¹) = 242, 294, 377 (12100 ± 200), 551 (11000 ± 300).

NMR data are in agreement with the reported values.^[236]

[Ruthenium(4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine)₂(4'-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine-4-carboxylic acid)](PF₆) (148)



The reaction was performed under an inert gas atmosphere. Bipyridine **119b** (108 mg, 0.42 mmol) and complex **147** (300 mg, 0.42 mmol) were dissolved in EtOH/water mixture (75%, 6 mL) and purged for 10 min with argon. The mixture was stirred at 85 °C for 15 h. After cooling to r.t. the solvent was reduced and NH₄PF₆ (274 mg, 1.68 mmol, dissolved in water 1 mL) was added. The product precipitated and was filtered off and washed with water. Column chromatography (neutral aluminium oxide, 17 cm, MeCN/H₂O 0 vol% 250 ml, 5 vol% 300 ml, 10 vol% 300 ml, 20 vol% 200 mL, 40 vol% 400 mL) and filtration with dichloromethane yielded 398 mg (0.38 mmol, 91%) of **148** as a dark orange solid. A small amount (70.0 mg) was additionally purified by size exclusion chromatography (Sephadex LH-20, 24 cm, dichloromethane) to yield 55.0 mg of **148** as a dark orange solid for characterization.

¹H-NMR (700 MHz, CD₃OD): δ /ppm = 9.05 (s, 1H, O₂C-bpy H-3), 8.69–8.65 (m, 4H, *t*Bu-bpy H-3), 8.63 (d, J = 1.9 Hz, 1H, *t*Bu-bpy H-3), 7.87–7.81 (m, 2H, O₂C-bpy H-5, O₂C-bpy H-6), 7.682 (d, J = 6.0 Hz, 1H, *t*Bu-bpy H-6), 7.679 (d, J = 6.1 Hz, 1H, *t*Bu-bpy H-6), 7.66 (d, J = 6.0 Hz, 2H, *t*Bu-bpy H-6), 7.65 (d, J = 6.1 Hz, 1H, *t*Bu-bpy H-6), 7.56 (dd, J = 6.0, 2.0 Hz, 1H, *t*Bu-bpy H-5), 7.543 (dd, J = 6.0, 2.0 Hz, 1H, *t*Bu-bpy H-5), 7.538 (dd, J = 6.1, 2.1 Hz, 1H, *t*Bu-bpy H-5), 7.525 (dd, J = 6.1, 2.0 Hz, 1H, *t*Bu-bpy H-5), 7.50 (dd, J = 6.0, 1.9 Hz, 1H, *t*Bu-bpy H-5), 1.443 (s, 9H, CH₃ of *t*Bu), 1.439 (s, 18H, CH₃ of *t*Bu), 1.433 (s, 9H, CH₃ of *t*Bu), 1.429 (s, 9H, CH₃ of *t*Bu).

¹³C-NMR (176 MHz, CD₃OD): δ /ppm = 169.9 (CO₂⁻), 164.0 (C-Ar), 163.9 (C-Ar), 159.0 (C-Ar), 158.31 (C-Ar), 158.29 (C-Ar), 158.15 (C-Ar), 158.13 (C-Ar), 152.5 (O₂C-bpy C-6), 151.9 (*t*Bu-bpy C-6), 151.83 (*t*Bu-bpy C-6), 151.81 (*t*Bu-bpy C-6), 127.8 (O₂C-bpy C-5), 126.5 (*t*Bu-bpy C-5), 126.3 (*t*Bu-bpy C-5), 126.2 (*t*Bu-bpy C-5), 126.1 (*t*Bu-bpy C-5), 124.3 (O₂C-bpy C-3), 122.60 (*t*Bu-bpy C-3), 122.58 (*t*Bu-bpy C-3), 122.4 (*t*Bu-bpy C-3), 36.54 (C_{quaternary} of *t*Bu), 36.50 (C_{quaternary} of *t*Bu), 30.59 (CH₃ of *t*Bu), 30.58 (CH₃ of *t*Bu), 30.56 (CH₃ of *t*Bu).

¹⁹F-NMR (470 MHz, CD₃OD): δ /ppm = -73.2 (d, J = 710 Hz, PF₆⁻).

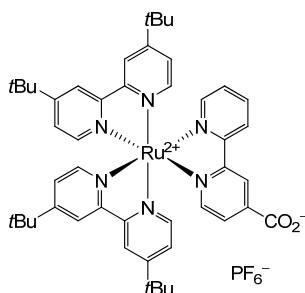
MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 447.2091 (35) [M - 2PF₆]²⁺ calcd. 447.2067, 849.4198 (100) [M - CO₂H - PF₆]⁺ calcd. 849.4163, 893.4135 (8) [M - PF₆]⁺ calcd. 893.4056.

IR (solid): ν /cm⁻¹ = 2959, 2928, 2859 (CH_{aliphatic}), 1969, 1709, 1674, 1614 (C=C), 1542, 1482, 1413, 1367 (C(CH₃)₃), 1252 (C-O), 1222, 1130, 1027, 831 (PF₆⁻), 786 (Ar-H), 747, 728, 700.

UV/Vis ($c = 1 \cdot 10^{-5}$ M, MeCN): λ/nm ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 287 (49200 \pm 400), 441 (12300 \pm 200), 457 (12900 \pm 260).

Luminescence ($c = 1 \cdot 10^{-6}$ M, excitation 450 nm, MeCN): $\lambda/\text{nm} = 619$.

[Ruthenium(4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine)₂(2,2'-bipyridine-4-carboxylic acid)](PF₆) (149)



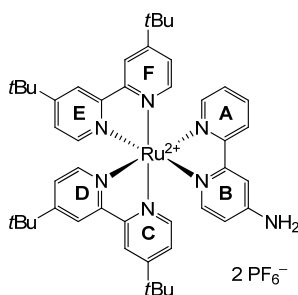
The reaction was performed under an inert gas atmosphere. Bipyridine **119c** (28.2 mg, 0.14 mmol) and complex **147** (100 mg, 0.14 mmol) were dissolved in EtOH/water mixture (75%, 4 mL) and purged for 10 min with argon. The mixture was stirred at 85 °C for 16 h. After cooling to r.t. the solvent was reduced and NH₄PF₆ (91.3 mg, 0.56 mmol, dissolved in water 1 mL) was added. The product precipitated and was filtered off and washed with water. Column chromatography (neutral aluminium oxide, 17 cm, MeCN/H₂O 0–30 vol%) and filtration with dichloromethane yielded 129 mg (0.13 mmol, 94%) of **149** as a red solid.

¹H-NMR (700 MHz, CD₃OD): $\delta/\text{ppm} = 8.96$ (s, 1H, H-3), 8.71–8.74 (m, 4H, H-3), 8.68 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, H-3), 8.13 (td, $J = 7.9, 1.3$ Hz, 1H, H-4), 7.80–7.82 (m, 2H, H-6), 7.78–7.80 (m, 1H, H.6), 7.70 (d, $J = 5.9$ Hz, 1H, H-6), 7.68 (d, $J = 6.1$ Hz, 2H, H-6), 7.67 (d, $J = 6.1$ Hz, 1H, H.6), 7.55 (td, $J = 5.9, 2.0$ Hz, 2H, H-5), 7.49–7.53 (m, 3H, H-5), 1.45 (s, 9H, CH₃ of *t*Bu), 1.44 (s, 9H, CH₃ of *t*Bu).

¹³C-NMR (176 MHz, CD₃OD): $\delta/\text{ppm} = 170.0$ (CO₂⁻), 164.3 (C-Ar), 158.7 (C-Ar), 158.8 (C-Ar), 158.3 (C-Ar), 152.4 (C-Ar), 152.3 (C-Ar), 152.0 (C-Ar), 151.9 (C-Ar), 151.8 (C-Ar), 148.4 (C-Ar), 138.9 (C-Ar), 128.8 (C-Ar), 127.9 (C-Ar), 126.2 (C-Ar), 126.1 (C-Ar), 125.4 (C-Ar), 124.5 (C-Ar), 122.8 (C-Ar), 122.7 (C-Ar), 36.6 (C_{quaternary} of *t*Bu), 30.6 (CH₃ of *t*Bu).

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 430.1653 [M–PF₆+Na]²⁺ calcd. 430.1659, 793.3519 [M–PF₆–CO₂]⁺ calcd. 793.3532, 811.3624 [M–PF₆–CO₂+H₂O]⁺ calcd. 811.3632, 825.3722 [M–PF₆–CO₂+MeOH]⁺ calcd. 825.3788, 837.3418 [2M–2PF₆]²⁺ calcd. 837.3425.

IR (solid): $\nu/\text{cm}^{-1} = 3070$ (CH_{aromatic}), 2957, 2870 (CH_{aliphatic}), 1665, 1612 (C=C), 1540, 1481, 1466, 1411, 1364 (C(CH₃)₃), 1315, 1249 (C–O), 1203, 1157, 1131, 1025, 898, 849, 837 (PF₆⁻), 783 (Ar–H).

[Ruthenium(4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine)₂(4-amino-2,2'-bipyridine)](PF₆)₂ (150**)**


The reaction was performed under an inert gas atmosphere. Bipyridine **122** (11.0 mg, 59.0 μmol) and complex **147** (40.0 mg, 54.0 μmol) were dissolved in EtOH/water mixture (75%, 2 mL) and purged for 20 min with argon. The mixture was stirred at 85 °C for 15 h. After cooling to r.t. the solvent was reduced and NH₄PF₆ (33.0 mg, 204 μmol , dissolved in water 1 mL) was added. The product precipitated and was filtered off and washed with water. Column chromatography (neutral aluminium oxide, 17 cm, MeCN) yielded 56.0 mg (55.0 μmol , 94%) of **150** as a red solid.

¹H-NMR (700 MHz, acetone-*d*₆): δ /ppm = 8.81 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H, ring C, D, E, F H-3), 8.80 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, ring C, D, E, F H-3), 8.79 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, ring C, D, E, F H-3), 8.78 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, ring C, D, E, F H-3), 8.46 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, ring B H-6), 8.10 (dt, $J = 8.1, 1.5$ Hz, 1H, ring B H-5), 8.01 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H, ring C, D, E, F H-6), 7.92 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H, ring A H-3), 7.89 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H, ring C, D, E, F H-6), 7.88 (dd, $J = 5.3, 1.0$ Hz, 1H, ring B H-3), 7.82 (d, $J = 6.1$ Hz, 2H, ring C, D, E, F H-6), 7.79 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, ring C, D, E, F H-6), 7.65 (dd, $J = 6.0, 2.1$ Hz, 1H, ring C, D, E, F H-5), 7.59 (dd, $J = 6.1, 2.1$ Hz, 1H, ring C, D, E, F H-5), 7.52 (dd, $J = 6.1, 4.0$ Hz, 2H, ring C, D, E, F H-5), 7.47–7.44 (m, 1H, ring B H-4), 7.21 (d, $J = 6.4$ Hz, 1H, ring A H-6), 6.74 (dd, $J = 6.4, 2.5$ Hz, 1H, ring A H-5), 6.37 (m, 2H, -NH₂), 1.423 (s, 9H, CH₃ of *t*Bu), 1.421 (s, 9H, CH₃ of *t*Bu), 1.39 (s, 18H, 2x CH₃ of *t*Bu).

¹³C-NMR (176 MHz, acetone-*d*₆): δ /ppm = 162.9 (bpy C-Ar), 162.84 (bpy C-Ar), 162.83 (bpy C-Ar), 162.8 (bpy C-Ar), 159.0 (bpy C-Ar), 158.5 (bpy C-Ar), 158.2 (bpy C-Ar), 158.14 (bpy C-Ar), 158.08 (bpy C-Ar), 157.2 (bpy C-Ar), 156.8 (bpy C-Ar), 156.7 (bpy C-Ar), 152.3 (bpy C-Ar), 152.02 (bpy C-Ar), 151.96 (bpy C-Ar), 151.8 (bpy C-Ar), 150.8 (bpy C-Ar), 138.8 (bpy C-Ar), 128.1 (bpy C-Ar), 125.7 (bpy C-Ar), 125.6 (bpy C-Ar), 124.2 (bpy C-Ar), 122.32 (bpy C-Ar), 122.29 (bpy C-Ar), 122.26 (bpy C-Ar), 122.2 (bpy C-Ar), 113.32 (bpy C-Ar), 113.26 (bpy C-Ar), 110.1 (bpy C-Ar), 110.00 (bpy C-Ar), 36.21 (C_{quaternary} of *t*Bu), 36.18 (C_{quaternary} of *t*Bu), 30.52 (CH₃ of *t*Bu), 30.48 (CH₃ of *t*Bu).

¹⁹F-NMR (376 MHz, CD₃OD): δ /ppm = -74.2 (d, $J = 708$ Hz, PF₆⁻).

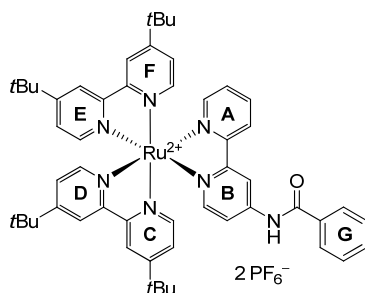
MS (+ ESI): m/z (%) = 404.6837 (28) [M - 2PF₆]²⁺ calcd. 404.6854, 808.3581 (100) [M - 2PF₆ - H]⁺ calcd. 808.3630, 954.3296 (47) [M - PF₆]⁺ calcd. 954.3355.

IR (solid): ν/cm^{-1} = 3397 (NH₂), 3090 (CH_{aromatic}), 2962, 2860 (CH_{aliphatic}), 1635, 1616 (NH₂), 1559 (C=C), 1482 (NH₂), 1452, 1415, 1373, 1249, 1134, 840 (P-F), 558.

UV/Vis ($c = 1 \cdot 10^{-5}$ M, MeCN): λ/nm ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 246 (43000 ± 2200), 288 (67900 ± 2000), 326 (13200 ± 300), 464 (13200 ± 400).

Luminescence ($c = 1 \cdot 10^{-6}$ M, excitation 450 nm, MeCN): $\lambda/\text{nm} = 634$.

[Ruthenium(4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine)₂(*N*-4-benzoylamide-2,2'-bipyridine)](PF₆)₂ (151**)**



The reaction was performed under an inert gas atmosphere. Bipyridine **123** (16.0 mg, 59.0 μmol) and complex **147** (40.0 mg, 54.0 μmol) were dissolved in EtOH/water mixture (75%, 2 mL) and purged for 20 min with argon. The mixture was stirred at 85 °C for 15 h. After cooling to r.t. the solvent was reduced and NH₄PF₆ (33.0 mg, 204 μmol , dissolved in water 1 mL) was added. The product precipitated and was filtered off and washed with water. Column chromatography (neutral aluminium oxide, 17 cm, MeCN) yielded 49.0 mg (41.0 μmol , 76%) of **151** as a red solid.

¹H-NMR (700 MHz, acetone-*d*₆): $\delta =$ 10.45 (s, 1H, -NH), 9.24–9.21 (m, 1H, ring A H-3), 8.87 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H, ring C, D, E, F H-3), 8.86 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H, ring C, D, E, F H-3), 8.85 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, ring C, D, E, F H-3), 8.85 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H, ring C, D, E, F H-3), 8.60 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, ring B H-6), 8.19 (dt, $J = 8.1, 1.4$ Hz, 1H, ring B H-5), 8.07–8.04 (m, 2H, ring G H-2, H-6), 8.02 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H, ring C, D, E, F H-6), 7.99 (dd, $J = 6.4, 2.3$ Hz, 1H, ring A H-5), 7.98 (dd, $J = 5.6, 0.8$ Hz, 1H, ring B H-3), 7.92 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H, ring C, D, E, F H-6), 7.86 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H, ring C, D, E, F H-6), 7.84 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H, ring A, B, C, D H-6), 7.81–7.78 (m, 1 H, ring F H-6), 7.65–7.62 (m, 1H, ring G H-4), 7.61 (dd, $J = 4.2, 2.0$ Hz, 1H, ring A, B, C, D H-5), 7.60 (dd, $J = 4.2, 2.0$ Hz, 1H, ring C, D, E, F H-5), 7.57–7.53 (m, 5 H, 2 x ring C, D, E, F H-5, ring G H-3, H-5, ring B H-4), 1.41 (d, $J = 0.4$ Hz, 18H, CH₃ of *t*Bu), 1.40 (d, $J = 1.4$ Hz, 18H, CH₃ of *t*Bu).

¹³C-NMR (176 MHz, acetone-*d*₆): $\delta =$ 167.6 (C-Ar), 163.2 (C-Ar), 163.12 (C-Ar), 163.11 (C-Ar), 158.3 (C-Ar), 158.1 (C-Ar), 158.01 (C-Ar), 157.98 (C-Ar), 152.5 (C-Ar), 152.4 (C-Ar), 152.1 (C-Ar), 152.0 (C-Ar), 151.9 (C-Ar), 151.8 (C-Ar), 148.6 (C-Ar), 148.5 (C-Ar), 138.7 (C-Ar), 134.6 (C-Ar), 134.5 (C-Ar), 133.6 (C-Ar), 129.6 (C-Ar), 128.7 (C-Ar), 128.70 (C-Ar), 128.65 (C-Ar), 125.78 (C-Ar), 125.77 (C-Ar), 125.72 (C-Ar), 125.71 (C-Ar), 124.8 (C-Ar), 122.6 (C-Ar), 122.5 (C-Ar), 118.23 (C-Ar), 118.16 (C-Ar), 114.9 (C-Ar), 114.8 (C-Ar), 36.2 (C_{quaternary} of *t*Bu), 30.6 (CH₃ of *t*Bu), 30.44(CH₃ of *t*Bu), 30.43 (CH₃ of *t*Bu).

¹⁹F-NMR (376 MHz, CD₃OD): $\delta/\text{ppm} = -74.0$ (d, $J = 709$ Hz, PF₆⁻).

MS (+ ESI): m/z (%) = 912.3933 (90) $[M - 2PF_6 - H]^+$ calcd. 912.3897, 1058.3651 (100) $[M - PF_6]^+$ calcd. 1058.3617.

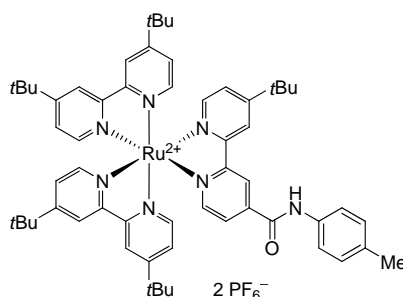
Elemental anal. for $C_{53}H_{61}F_{12}N_7OP_2Ru$: calcd.: C 52.91, H 5.11, N 8.15,
found.: C 52.51, H 5.32, N 8.30

IR (solid): ν/cm^{-1} = 3396 (NH), 3061 ($CH_{aromatic}$), 2964, 2899, 2873 ($CH_{aliphatic}$), 1679 (C(O)NH), 1669 (C-O), 1615, 1584 (C=C), 1513, 1481 (NH), 1439, 1414, 1369, 1333, 1280, 1252, 1232, 838 (P-F), 786, 747, 711 (Ar-H), 558.

UV/Vis ($c = 1 \cdot 10^{-5}$ M, MeCN): λ/nm ($\epsilon/M^{-1} cm^{-1}$) = 249 (61000 ± 7400), 289 (99500 ± 2600), 331 (16400 ± 200), 459 (14200 ± 400).

Luminescence ($c = 1 \cdot 10^{-6}$ M, excitation 450 nm, MeCN): $\lambda/nm = 622$.

[Ruthenium(4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine)₂(4'-*tert*-butyl-*N*-*p*-tolyl-2,2'-bipyridine-4-carboxamide)](PF₆)₂ (152**)**



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Complex **148** (32.0 mg, 29.8 μ mol), toluidine (6.40 mg, 59.6 μ mol), EDC (17.1 mg, 89.4 μ mol) and HOAt (12.2 mg, 89.4 μ mol) were dissolved in acetonitrile (1 mL) and Hünig's base (25.3 μ L, 149 μ mol) was added. The mixture was stirred at r.t. for 18 h. Dichloromethane (5 mL) was added and the mixture was washed with water (5 mL). The aqueous layer was extracted with dichloromethane (3x 10 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaCl (10 mL) and dried over Na_2SO_4 . Column chromatography (silica gel, 22 cm, 0.05 vol% aq. $KNO_3/MeCN/H_2O$ 0 vol% 50 mL, 1 vol% 100 mL, 2 vol% 200 mL, 3 vol% 300 mL, 5 vol% 200 mL, 10 vol% 100 mL, 20 vol% 200 mL) and filtration with dichloromethane to remove silica gel yielded 33.0 mg of a red solid. The solid was dissolved in MeOH (1 mL) and columned by an ion exchange resin (Amberlite 900, charged with PF_6^-) to yield 37.0 mg (29.1 μ mol, 98%) of **152** as a dark red solid.

¹H-NMR (700 MHz, acetone- d_6): δ/ppm = 9.83 (s, 1H, NH), 9.24 (s, 1H, bpy H-3), 8.98 (s, 1H, bpy H-3), 8.92–8.80 (m, 4H, bpy H-3), 8.11 (s, 1H, bpy H-6), 7.96 (s, 1H, bpy H-5), 7.90 (s, 1H, bpy H-6), 7.86 (d, $J = 5.9$ Hz, 1H, bpy H-6), 7.85 (d, $J = 5.9$ Hz, 1H, bpy H-6), 7.82 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H, bpy H-6), 7.80 (d, $J = 6.4$ Hz, 1H, bpy H-6), 7.70 (s, 2H, $H_{Tolyl-2}$, $H_{Tolyl-6}$),

7.65–7.51 (m, 5H, 5x bpy H-5), 7.20 (d, $J = 6.4$ Hz, 2H, $H_{\text{Tolyl-3}}$, $H_{\text{Tolyl-5}}$), 2.32 (s, 3H, PhCH_3), 1.429 (s, 9H, CH_3 of *t*Bu), 1.410 (s, 9H, CH_3 of *t*Bu), 1.406 (s, 9H, CH_3 of *t*Bu), 1.402 (s, 9H, 2x CH_3 of *t*Bu).

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, acetone- d_6): $\delta/\text{ppm} = 163.51$ (bpy C-2, C-4), 163.49 (bpy C-2, C-4), 163.48 (bpy C-2, C-4), 163.45 (bpy C-2, C-4), 163.42 (bpy C-2, C-4), 163.13 (OC(O)NH), 159.3 (bpy C-2, C-4), 158.02 (bpy C-2, C-4), 157.97 (bpy C-2, C-4), 157.89 (bpy C-2, C-4), 157.85 (bpy C-2, C-4), 157.6 (bpy C-2, C-4), 152.9 (bpy C-6), 152.2 (bpy C-6), 151.90 (bpy C-6), 151.86 (bpy C-6), 151.8 (2x bpy C-6), 144.3 (bpy C-Ar), 144.2 (bpy C-Ar), 137.0 (bpy C-Ar), 136.9 (bpy C-Ar), 135.0 ($C_{\text{Tolyl-4}}$), 130.2 ($C_{\text{Tolyl-3}}$, $C_{\text{Tolyl-5}}$), 126.2 (bpy C-5), 125.96 (bpy C-5), 125.94 (bpy C-5), 125.91 (bpy C-5), 125.86 (bpy C-5), 125.84 (bpy C-5), 123.2 (bpy C-3), 123.0 (bpy C-3), 122.58 (bpy C-3), 122.56 (bpy C-3), 122.54 (bpy C-3), 121.1 ($C_{\text{Tolyl-2}}$, $C_{\text{Tolyl-6}}$), 36.33 ($C_{\text{quaternary}}$ of *t*Bu), 36.27 ($C_{\text{quaternary}}$ of *t*Bu), 36.25 ($C_{\text{quaternary}}$ of *t*Bu), 36.24 ($C_{\text{quaternary}}$ of *t*Bu), 30.49 (CH_3 of *t*Bu), 30.45 (CH_3 of *t*Bu), 20.9 (PhCH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CD_3OD): $\delta/\text{ppm} = -72.2$ (d, $J = 708$ Hz, PF_6^-).

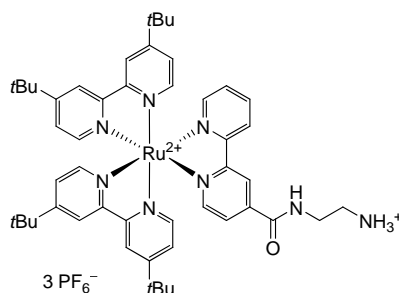
MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 491.7367 (100) [$\text{M} - 2\text{PF}_6$] $^{2+}$ calcd. 491.7382.

IR (solid): $\nu/\text{cm}^{-1} = 3383$, 3301 (NH), 2963, 2908, 2871 ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$), 1673 (OC(O)NH), 1614 (C=C), 1536 (NH), 1515, 1481, 1413, 1369 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1325, 1301, 1252 (C-O), 1204, 1107, 1162, 1029, 929, 831 (PF_6^-), 746, 737, 701, 669.

UV/Vis ($c = 1 \cdot 10^{-5}$ M, MeCN): λ/nm ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 288 (65700 ± 560), 323 (15300 ± 100), 442 (12200 ± 140), 463 (12700 ± 210).

Luminescence ($c = 1 \cdot 10^{-6}$ M, excitation 455 nm, MeCN): $\lambda/\text{nm} = 650$.

[Ruthenium(4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine) $_2$ (2-(2,2'-bipyridine-4-carboxamido)ethanaminium)](PF_6) $_3$ (153**)**



The reaction was performed under an inert gas atmosphere. Bipyridine **121** (39.0 mg, 0.11 mmol) and complex **147** (80.0 mg, 0.11 mmol) were dissolved in EtOH/water mixture (75%, 2 mL) and purged for 10 min with argon. The mixture was stirred at 85 °C for 17 h. After cooling to r.t. the solvent was reduced and NH_4PF_6 (54.0 mg, 0.33 mmol, dissolved in water, 1 mL) was added. The product precipitated and was filtered off and washed with water. Column chromatography (neutral aluminium

oxide, 10 cm, MeCN/H₂O 0 vol% 50 ml, 5 vol% 50 ml, 10 vol% 50 ml, 20 vol% 25 mL) yielded 112 mg (85.1 μmol, 77%) of **153** as a red solid.

¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD): δ/ppm = 8.96 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H, Ar-H), 8.69 (d, *J* = 6.6 Hz, 1H, Ar-H), 8.64–8.57 (m, 4H, Ar-H), 8.09–8.03 (m, 1H, Ar-H), 7.94 (d, *J* = 4.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.84–7.77 (m, 2H, Ar-H), 7.69–7.58 (m, 4H, Ar-H), 7.55–7.44 (m, 5H, Ar-H), 3.74 (t, *J* = 4.6 Hz, 2H, CH₂), 3.23 (t, *J* = 4.6 Hz, 2H, CH₂), 1.42 (s, 18H, CH₃ of *t*Bu), 1.41 (s, 18H, CH₃ of *t*Bu).

¹³C-NMR (176 MHz, CD₃OD): δ/ppm = 176.4 (OC(O)NH), 167.2 (C-Ar), 164.15 (C-Ar), 164.13 (C-Ar), 164.10 (C-Ar), 159.4 (C-Ar), 158.21 (C-Ar), 158.20 (C-Ar), 158.13 (C-Ar), 158.12 (C-Ar), 158.0 (C-Ar), 153.1 (C-Ar), 152.5 (C-Ar), 151.9 (C-Ar), 151.83 (C-Ar), 151.82 (C-Ar), 151.7 (C-Ar), 142.8 (C-Ar), 138.8 (C-Ar), 129.1 (C-Ar), 126.39 (C-Ar), 126.37 (C-Ar), 126.31 (C-Ar), 126.28 (C-Ar), 126.24 (C-Ar), 125.7 (C-Ar), 122.9 (C-Ar), 122.7 (C-Ar), 122.6 (C-Ar), 40.9 (CH₂), 39.1 (CH₂), 36.52 (C_{quaternary} of *t*Bu), 36.50 (C_{quaternary} of *t*Bu), 30.56 (CH₃ of *t*Bu), 30.52 (CH₃ of *t*Bu), 30.50 (CH₃ of *t*Bu).

¹⁹F-NMR (470 MHz, CD₃OD): δ/ppm = -73.2 (d, *J* = 710 Hz, PF₆⁻).

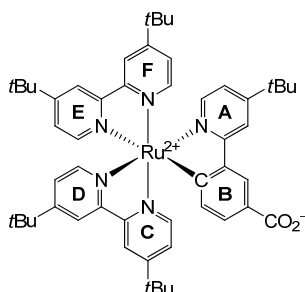
MS (+ ESI, MeOH): *m/z* (%) = 440.2022 (100) [M - 3PF₆ - H]²⁺ calcd. 440.2045.

IR (solid): ν/cm⁻¹ = 3397, 3220 (NH), 3056 (CH_{aromatic}), 2958, 2907, 2871 (CH_{aliphatic}), 1687, 1661, 1614 (C=C), 1540, 1481, 1435, 1412, 1367 (C(CH₃)₃), 1307, 1267, 1251 (C-O), 1198, 1130, 1159, 1123, 1073, 1026, 898, 850, 839 (PF₆⁻), 798, 763 (Ar-H), 748, 718, 698.

UV/Vis (*c* = 1 · 10⁻⁵ M, MeCN): λ/nm (ε/M⁻¹ cm⁻¹) = 288 (48600 ± 870), 440 (10200 ± 170), 454 (11900 ± 190).

9.2.10 Synthesis of Cyclometalated Bipyridylruthenium(II) Complexes

[Ruthenium(4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine)₂(3-(4'-*tert*-butylpyridin-2'-yl)benzoate)] (**157**)



The reaction was performed under an inert gas atmosphere. Compound **131c** (159 mg, 0.56 mmol) was dissolved in EtOH/water mixture (75%, 10 mL) and purged for 20 min with argon. Complex **147** (400 mg, 0.56 mmol) and NaOH (45.0 mg, 1.12 mmol) were added and the mixture was stirred at 85 °C for 25 h. After cooling the solvent was reduced *in vacuum*. Column chromatography (silica gel,

18 cm, 100 mg portion, 0.1 vol% NEt₃/0.1 vol% aq. KNO₃/MeCN/H₂O 0 vol% 400 ml, 5 vol% 600 ml, 7 vol% 1200 ml, 9 vol% 800 mL, 11 vol% 1000 mL) and precipitation from water yielded 237 mg (0.25 mmol, 45%) of **157** as a red solid.

¹H-NMR (700 MHz, CD₃OD): δ /ppm = 8.63 (d, J = 1.5 Hz, 1H, H-3 ring E), 8.54 (d, J = 1.8 Hz, 1H, H-3 ring B), 8.50 (d, J = 1.8 Hz, 1H, H-3 ring D), 8.48 (d, J = 1.7 Hz, 2H, H-3 ring C, H-3 ring F), 8.11 (d, J = 1.8 Hz, 1H, H-3 ring A), 7.90 (d, J = 6.1 Hz, 1H, H-6 ring B), 7.79 (d, J = 5.8 Hz, 1H, H-6 ring E), 7.63 (d, J = 5.9 Hz, 1H, H-6 ring C), 7.59 (d, J = 6.1 Hz, 1H, H-6 ring D), 7.55 (dd, J = 5.8, 1.8 Hz, 1H, H-5 ring E), 7.52 (d, J = 6.1 Hz, 1H, H-6 ring A), 7.37 (d, J = 7.7 Hz, 1H, H-6 ring F), 7.32 (dd, J = 6.0, 1.9 Hz, 1H, H-5 ring D), 7.30 (dd, J = 6.1, 2.0 Hz, 1H, H-5 ring C), 7.22 (dd, J = 6.1, 1.8 Hz, 1H, H-5 ring B), 7.09 (dd, J = 6.0, 1.6 Hz, 1H, H-5 ring A), 6.63 (s, 1H, H-5 ring F), 1.47 (s, 9H, CH₃ of *t*Bu), 1.44 (s, 9H, CH₃ of *t*Bu), 1.41 (s, 9H, CH₃ of *t*Bu), 1.40 (s, 9H, CH₃ of *t*Bu), 1.39 (s, 9H, CH₃ of *t*Bu).

¹³C-NMR¹³ (176 MHz, CD₃OD): δ /ppm = 170.5 (CO₂⁻), 166.3 (C-Ar), 161.1 (C-Ar), 160.0 (C-Ar), 159.8 (C-Ar), 158.8 (C-Ar), 157.5 (C-Ar), 157.0 (C-Ar), 156.7 (C-Ar), 155.0 (C-Ar), 153.4 (C-Ar), 149.4 (C-Ar), 149.35 (C-Ar), 149.33 (C-Ar), 149.1 (C-Ar), 148.1 (C-Ar), 146.3 (C-Ar), 135.4 (C-Ar), 127.7 (C-Ar), 124.1 (C-Ar), 123.52 (C-Ar), 123.45 (C-Ar), 123.37 (C-Ar), 123.31 (C-Ar), 122.5 (C-Ar), 120.2 (C-Ar), 120.1 (C-Ar), 119.8 (C-Ar), 119.7 (C-Ar), 115.4 (C-Ar), 35.1 (C_{quaternary} of *t*Bu), 34.9 (C_{quaternary} of *t*Bu), 34.8 (2 x C_{quaternary} of *t*Bu), 34.6 (C_{quaternary} of *t*Bu), 34.9 (C_{quaternary} of *t*Bu), 29.4 (CH₃ of *t*Bu), 29.33 (2 x CH₃ of *t*Bu), 29.30 (CH₃ of *t*Bu), 29.25 (CH₃ of *t*Bu), 28.4 (CH₃ of *t*Bu).

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 892.4132 (100) [M + H]⁺ calcd. 892.4098.

Elemental anal.¹⁴ for C₅₂H₆₃N₅O₂Ru₁: calcd.: C 70.08, H 7.13, N 7.86

found: C 63.09, H 7.17, N 7.95

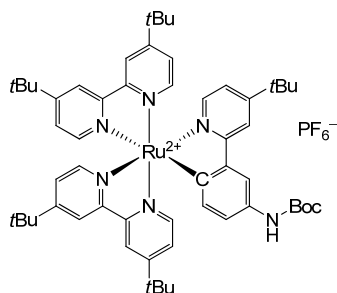
IR (solid): ν /cm⁻¹ = 2959, 2870 (CH_{aliphatic}), 2161, 2019, 1979, 1701 (CO₂⁻), 1665, 1610 (C=C), 1579, 1534, 1478, 1410, 1366 (CH of *t*Bu), 1249, 1202, 1123, 1015, 830, 772, 759, 745 (Ar-H), 718.

UV/Vis (c = 1 · 10⁻⁵ M, MeCN): λ /nm (ϵ /M⁻¹ cm⁻¹) = 288 (37300 ± 2000), 363 (20500 ± 200), 492 (10000 ± 200), 534 (10100 ± 200).

¹³ Two aromatic C atoms are missing possibly by overlay.

¹⁴ A better elemental anal. could not be obtained.

[Ruthenium(4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine)₂(*tert*-butyl 3-(4'-*tert*-butylpyridin-2'-yl)phenyl-carbamate)](PF₆) (158**)**



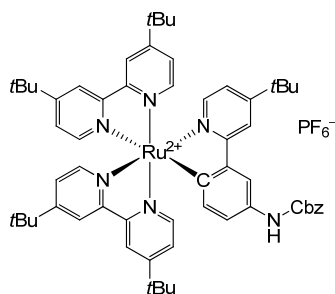
The reaction was performed under an inert gas atmosphere. Compound **132a** (46.0 mg, 0.14 mmol) was dissolved in EtOH/water mixture (75%, 5 mL) and purged for 20 min with argon. Complex **147** (100 mg, 0.14 mmol) and NaOH (11.0 mg, 0.28 mmol) were added and the mixture was stirred at 85 °C for 25 h. After cooling to r.t. the solvent was reduced and NH₄PF₆ (69.0 mg, 0.42 mmol, dissolved in water, 1 mL) was added. The product precipitated and was filtered off and washed with water. Column chromatography (basic aluminium oxide, 15 cm, dichloromethane/MeCN 0 vol%, 1 vol%, 2 vol%, 4 vol%, 8 vol%, 16 vol%, 100 vol%) yielded 85.0 mg (0.08 mmol, 57%) of **158** as a red solid.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 8.16 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H, H-Ar), 8.09 (dd, *J* = 6.5, 1.7 Hz, 2H, H-Ar), 8.02 (d, *J* = 6.1 Hz, 1H, H-Ar), 7.97 (d, *J* = 1.8 Hz, 2H, H-Ar), 7.67 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, H-Ar), 7.56 (d, *J* = 6.1 Hz, 1H, H-Ar), 7.41 (dd, *J* = 5.9, 1.9 Hz, 1H, H-Ar), 7.35 (d, *J* = 5.8 Hz, 1H, H-Ar), 7.30 (t, *J* = 6.2 Hz, 2H, H-Ar), 7.18 (dd, *J* = 6.1, 1.9 Hz, 1H, H-Ar), 7.13–7.03 (m, 3H, H-Ar), 6.84 (dd, *J* = 6.2, 2.0 Hz, 1H, H-Ar), 6.66 (s, 1H, NH), 1.38 (s, 18H, CH₃ of *t*Bu), 1.35 (s, 9H, CH₃ of *t*Bu), 1.34 (s, 9H, CH₃ of *t*Bu), 1.30 (s, 9H, CH₃ of *t*Bu), 1.21 (s, 9H, CH₃ of *t*Bu).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 179.0 (C=O₂*t*Bu), 167.1 (C-Ar), 161.3 (C-Ar), 159.4 (C-Ar), 159.2 (C-Ar), 158.8 (C-Ar), 157.9 (C-Ar), 157.7 (C-Ar), 157.0 (C-Ar), 156.2 (C-Ar), 154.9 (C-Ar), 154.7 (C-Ar), 153.5 (C-Ar), 150.1 (C-Ar), 149.5 (C-Ar), 149.1 (C-Ar), 147.6 (C-Ar), 147.4 (C-Ar), 146.4 (C-Ar), 125.1 (C-Ar), 124.24 (C-Ar), 124.18 (C-Ar), 123.4 (C-Ar), 122.2 (C-Ar), 121.4 (C-Ar), 119.9 (C-Ar), 119.8 (C-Ar), 119.4 (C-Ar), 119.2 (C-Ar), 119.1 (C-Ar), 119.0 (C-Ar), 115.9 (C-Ar), 35.4 (C_{quaternary} of *t*Bu), 35.3 (C_{quaternary} of *t*Bu), 35.1 (C_{quaternary} of *t*Bu), 35.0 (C_{quaternary} of *t*Bu), 34.9 (C_{quaternary} of *t*Bu), 30.4 (CH₃ of *t*Bu), 30.21 (CH₃ of *t*Bu), 30.16 (CH₃ of *t*Bu), 30.0 (CH₃ of *t*Bu), 28.4 (CH₃ of *t*Bu).

MS (+ ESI, MeOH): *m/z* (%) = 701.2689 (16) [**147** – Cl + N₂]⁺ calcd. 701.2752, 863.4341 (28) [M – PF₆ – Boc]⁺ calcd. 863.4309, 963.4871 (100) [M – PF₆]⁺ calcd. 963.4833.

[Ruthenium(4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine)₂(benzyl 3-(4'-*tert*-butylpyridin-2'-yl)phenyl-carbamate)](PF₆) (159)



The reaction was performed under an inert gas atmosphere. Compound **132b** (60.0 mg, 0.17 mmol) was dissolved in EtOH/water mixture (75%, 5 mL) and purged for 20 min with argon. Complex **147** (118 mg, 0.17 mmol) and NaOH (20.0 mg, 0.51 mmol) were added and the mixture was stirred at 85 °C for 25 h. After cooling to r.t. the solvent was reduced and NH₄PF₆ (111 mg, 0.68 mmol, dissolved in water, 1 mL) was added. The product precipitated and was filtered off and washed with water. Column chromatography (basic aluminium oxide, 15 cm, dichloromethane/MeCN 0 vol%, 1 vol%) yielded 114 mg (0.10 mmol, 59%) of **159** as a red solid.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 8.17 (d, J = 1.7 Hz, 2H, H-Ar), 8.10 (d, J = 1.9 Hz, 1H, H-Ar), 8.05 (d, J = 1.9 Hz, 2H, H-Ar), 8.04 (d, J = 6.1 Hz, 1H, H-Ar), 7.97 (d, J = 2.0 Hz, 1H, H-Ar), 7.80–7.73 (m, 1H, H-Ar), 7.68 (dd, J = 7.9, 0.8 Hz, 1H, H-Ar), 7.54 (d, J = 6.1 Hz, 1H, H-Ar), 7.44 (dd, J = 5.8, 1.8 Hz, 1H, H-Ar), 7.38 (d, J = 6.1 Hz, 1H, H-Ar), 7.34 (d, J = 5.8 Hz, 1H, H-Ar), 7.30–7.23 (m, 4H, H-Ar), 7.13 (dd, J = 6.1, 2.0 Hz, 2H, H-Ar), 7.10–7.04 (m, 3H, H-Ar), 7.02 (dd, J = 6.2, 2.0 Hz, 1H, H-Ar), 6.88 (dd, J = 6.2, 2.1 Hz, 1H, H-Ar), 6.78 (s, 1H, NH), 4.86 (d, J = 5.6 Hz, 2H, OCH₂Ph), 2.40 (s, 18H, CH₃ of 2x *t*Bu), 1.37 (s, 9H, CH₃ of *t*Bu), 1.35 (s, 9H, CH₃ of *t*Bu), 1.17 (s, 9H, CH₃ of *t*Bu).

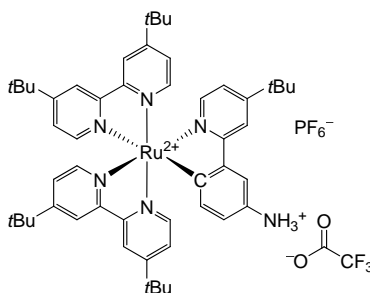
¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 167.1 (C=O₂Bn), 161.3 (C-Ar), 159.5 (C-Ar), 159.2 (C-Ar), 158.8 (C-Ar), 157.9 (C-Ar), 157.6 (C-Ar), 156.6 (C-Ar), 156.1 (C-Ar), 154.9 (C-Ar), 154.7 (C-Ar), 153.6 (C-Ar), 149.8 (C-Ar), 149.6 (C-Ar), 149.4 (C-Ar), 149.1 (C-Ar), 147.9 (C-Ar), 147.0 (C-Ar), 146.9 (C-Ar), 136.9 (C-Ar), 128.2 (C-Ar), 128.1 (C-Ar), 127.8 (C-Ar), 127.1 (C-Ar), 125.3 (C-Ar), 124.7 (C-Ar), 123.7 (C-Ar), 123.5 (C-Ar), 122.2 (C-Ar), 119.8 (C-Ar), 119.3 (C-Ar), 119.2 (C-Ar), 116.5 (C-Ar), 115.9 (C-Ar), 65.2 (OCH₂Ph), 35.3 (C_{quaternary} of *t*Bu), 35.07 (C_{quaternary} of *t*Bu), 35.04 (C_{quaternary} of *t*Bu), 34.9 (C_{quaternary} of *t*Bu), 34.8 (C_{quaternary} of *t*Bu), 30.35 (CH₃ of *t*Bu), 30.24 (CH₃ of *t*Bu), 30.17 (CH₃ of *t*Bu), 29.9 (CH₃ of *t*Bu), 29.6 (CH₃ of *t*Bu).

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 701.2644 (9) [**147** – Cl + N₂]⁺ calcd. 701.2752, 997.4741 (100) [M – PF₆]⁺ calcd. 997.4677.

IR (solid): ν /cm⁻¹ = 2955, 2912, 2869 (CH), 1728, 1605 (C=C), 1552, 1485, 1466 (CH₃), 1410, 1368 (CH of *t*Bu), 1253, 1200, 1125, 1056, 1008, 831 (P-F), 733 (Ar-H).

UV/Vis ($c = 1 \cdot 10^{-5}$ M, MeCN): λ/nm ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 288 (47100 ± 300), 360 (11500 ± 100), 481 (4500 ± 300).

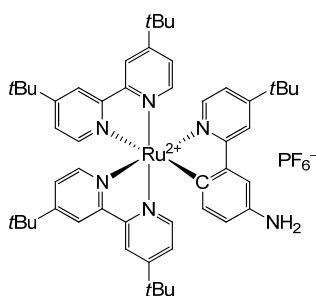
[Ruthenium(4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine)₂(3-(4'-*tert*-butylpyridine-2'-yl)-benzammonium)](PF₆)(CF₃CO₂) (156a**)**



Complex **160** (39.0 mg, 0.14 mmol) was dissolved in dichloromethane (3 mL) and trifluoroacetic acid (0.5 mL) was added. The mixture was stirred at r.t. for 30 min. Afterwards the solvent was removed *in vacuum* and redissolved in dichloromethane (3x 5 mL). The reaction yielded 55.0 mg of **156a** as a green solid.

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 751.2770 (100) [$\text{M} - \text{C}^{\wedge}\text{N}\text{-ligand} - \text{PF}_6 + \text{TFA} - \text{H}$]⁺ calcd. 751.2773, 977.4243 (13) [$\text{M} - \text{PF}_6 + \text{TFA}$]⁺ calcd. 977.4237.

[Ruthenium(4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine)₂(3-(4'-*tert*-butylpyridine-2'-yl)aniline)](PF₆) (156**)**



Procedure A: Pd on activated charcoal (10%) (11.7 mg, 0.11 μmol) was added to a solution of ruthenium complex **159** (130 mg, 0.11 mmol) in methanol (5 mL). The reaction mixture was degassed (3x vacuum/argon) and stirred at r.t. for 20 h under H₂-atmosphere (50 atm.) in an autoclave. The solution was filtered over celite and the solvent was removed *in vacuum*. The reaction yielded 130 mg (0.11 mmol, 100%) of a mixture as a dark red solid. No product was observed.

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 907.4667 (100) [M with NHCO₂H – PF₆]⁺ calcd. 907.4207, 997.4788 (75) [**159** – PF₆]⁺ calcd. 997.4677.

Procedure B: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. In the glove box ruthenium complex **159** (30.0 mg, 26.3 μmol) and MeSi_3I (5.3 μL , 39.5 μmol) were dissolved in dichloromethane (1 mL). The mixture was stirred at r.t. for 3 h. Afterwards the reaction was stopped by the addition of a MeOH/NEt_3 mixture (1:1, 2 mL) and the solvent was reduced *in vacuum*. NH_4PF_6 (12.9 mg, 78.9 μmol , dissolved in water, 1 mL) was added. The product precipitated and was filtered off and washed with water (5 mL). The reaction yielded 30.0 mg (26.3 μmol , 100%) of a mixture as a dark red solid. No product was observed.

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 793.2126 (100), 997.4808 (39) [**159** – PF_6]⁺ calcd. 997.4677.

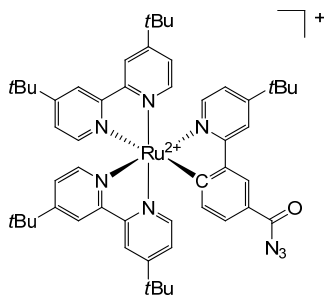
Procedure C: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Ruthenium complex **159** (60.0 mg, 52.5 μmol) was dissolved in THF (3 mL) and the mixture was purged for 15 min. with argon. PdCl_2 (1.0 mg, 5.64 μmol) and Et_3SiH (34.0 μL , 210 μmol) were added and the mixture was stirred at r.t. for 3 h. Afterwards the reaction was stopped by the addition of a MeOH/NEt_3 mixture (1:1, 2 mL) and the solvent was reduced *in vacuum*. NH_4PF_6 (12.9 mg, 78.9 μmol , dissolved in water, 1 mL) was added. The product precipitated and was filtered off and washed with water. The reaction yielded 30.0 mg (26.3 μmol , 100%) of a mixture as a dark red solid. No product was observed.

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 793.2126 (100), 997.4808 (39) [**159** – PF_6]⁺ calcd. 997.4677.

Procedure D: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Ruthenium complex **159** (30.0 mg, 34.0 μmol) was dissolved in MeCN (3 mL) and the mixture was purged for 15 min. with argon. Diphenylphosphonic azide (10.0 μL , 47.0 μmol) and NEt_3 (15.0 μL , 54.0 μmol) were added and the mixture was stirred at 90 °C for 3 h. Afterwards the mixture was added to a solution of aq. KOH (50%, 3 mL) and stirred for 1 h. The solvent was removed *in vacuum*, the crude mixture was redissolved in dichloromethane (5 mL) and washed with water (2x 5 mL). The organic layer was washed with sat. aq. NaCl (5 mL) and dried over Na_2SO_4 . No product was observed.

Procedure E: Complex **161** was transferred in an aq. solution of KOH (50.0 mg, 0.89 mmol, 5 mL) and stirred at r.t. for 10 min. The mixture was extracted with dichloromethane (2x 15 mL). The organic layer was washed with water (10 mL), sat. aq. NaCl (10 mL) and dried over Na_2SO_4 . No product **156** was observed.

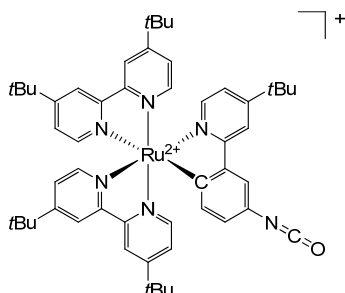
**[Ruthenium(4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine)₂(3-(4'-*tert*-butylpyridin-2'-yl)benzoyl azide)]⁺
(160)**



The reaction was performed under an inert gas atmosphere. Complex **157** (30.0 mg, 34.0 μmol), *N,N*-dicyclohexylcarbodiimide (18.0 mg, 87.0 μmol), hydroxybenzotriazole (12.0 mg, 89.0 μmol) and sodium azide (6.0 mg, 92.0 μmol) were dissolved in MeCN (6 mL). NEt_3 (30.0 μL , 216 μmol) and a small amount of HNEt_3Cl were added and the mixture was stirred at r.t. for 22 h.

MS (+ ESI, MeCN): m/z (%) = 889.4063 (80) $[\text{M}-\text{isocyanate}]^+$ calcd. 889.4101, 917.4123 (100) $[\text{M}]^+$ calcd. 917.4163.

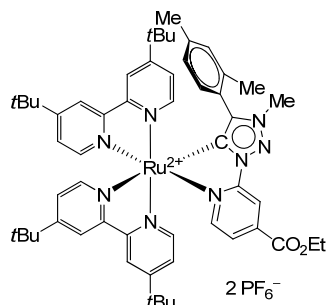
**[Ruthenium(4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine)₂(4-*tert*-butyl-2-(3'-isocyanatophenyl)pyridine)]⁺
(161)**



The reaction was performed under an inert gas atmosphere. Complex **160** was stirred at 90 $^\circ\text{C}$ for 3 h.

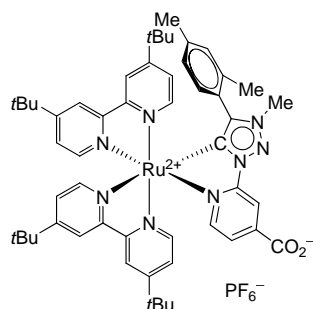
MS (+ ESI, MeCN): m/z (%) = 889.4063 (100) $[\text{M}]^+$ calcd. 889.4101.

9.2.11 Synthesis of Pyridyl-1,2,3-triazolylderuthenium(II) Complexes

[Ruthenium(4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine)₂(C[^]N)](PF₆)₂ (162)

Procedure A: The reaction was performed under an inert gas atmosphere. Triazole **145** (15.0 mg, 35.0 μmol) was dissolved in EtOH/water mixture (75%, 2 mL) and purged for 20 min with argon. Complex **147** (25.0 mg, 35.0 μmol) and NaOAc (4.4 mg, 53.0 μmol) were added and the mixture was stirred at 85 $^{\circ}\text{C}$ for 24 h. ESI-MS showed ligand exchange from chloride to acetate. NaOH (2.1 mg, 53.0 μmol) was added and the mixture was stirred at 85 $^{\circ}\text{C}$ for further 24 h. After cooling to r.t. no product was observed by ESI-MS.

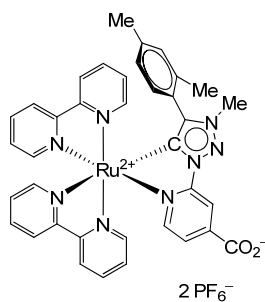
Procedure B: The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Triazole **145** (10.0 mg, 25.2 μmol) and complex **147** (17.8 mg, 25.2 μmol) were weighted in a vial and transferred into the glove box. In the glove box KO t Bu (4.2 mg, 37.8 μmol) and acetonitrile (1 mL) were added and the mixture was stirred at 80 $^{\circ}\text{C}$ for 17 h. After cooling to r.t. no product was observed by ESI-MS.

[Ruthenium(4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine)₂(C[^]N)](PF₆) (163)

The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Triazole **146** (30.0 mg, 75.7 μmol), silver(I) oxide (9.8 mg, 42.1 μmol) and Me₄NCl (8.3 mg, 75.7 μmol) were dissolved in dichloromethane (3 mL). The mixture was stirred at r.t. for 6 h in the dark. The solvent was removed *in vacuo*. Complex **147** (53.6 mg, 75.7 μmol) and acetonitrile (3 mL) were added and the mixture was stirred at 80 $^{\circ}\text{C}$ for 15 h. The crude product was filtered with acetonitrile over a pad of celite (0.5 cm). The solvent was reduced *in vacuo*. NH₄PF₆ (69.0 mg, 0.42 mmol, dissolved in water,

1 mL) was added. The product precipitated and was filtered off and washed with water to yield 76.0 mg (61.5 μmol , 81%) of a product mixture as dark red solid. The product decomposes in dichloromethane, methanol and acetonitrile.

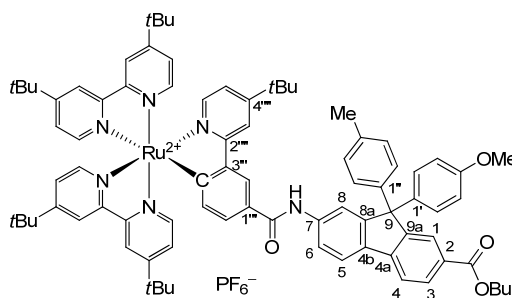
[Ruthenium(2,2'-bipyridine)₂(C[^]N)](PF₆)₂ (**164**)



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Triazole **146** (8.2 mg, 20.6 μmol), silver(I) oxide (2.6 mg, 11.4 μmol) and Me₄NCl (2.3 mg, 20.6 μmol) were dissolved in dichloromethane (2 mL). The mixture was stirred at r.t. for 6 h in the dark. The solvent was removed *in vacuo*. Complex **154** (10.0 mg, 20.6 μmol) and acetonitrile (3 mL) were added and the mixture was stirred at 80 °C for 14 h. The crude product was filtered with acetonitrile over a pad of celite (0.5 cm). The solvent was reduced *in vacuo* to yield 30.0 mg of crude product. No product was observed by ESI-MS. The product mixture decomposes in dichloromethane, methanol and acetonitrile.

9.2.12 Synthesis of Chromophor Donor Conjugates

[Ruthenium(4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine)₂(butyl 7-(3'''-(4''''-*tert*-butylpyridin-2''''-yl)-benzamido)-9-(4'-methoxyphenyl)-9-*p*-tolyl-9*H*-fluorene-2-carboxylate)](PF₆) (**165**)



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Complex **157** (100 mg, 0.11 mmol), fluorene **83** (105 mg, 0.22 mmol), EDC (42.0 mg, 0.22 mmol) and HOBt (30.0 mg, 0.22 mmol) were dissolved in acetonitrile (2 mL) and Hünig's base (94.0 μL , 0.55 mmol) was added. The mixture was stirred at r.t. for 47 h. Dichloromethane (20 mL) was added and the mixture was washed with water (2x 10 mL). The organic layer was washed with sat. aq. NaCl (20 mL)

and dried over Na_2SO_4 . Column chromatography (silica gel, deactivated, 21 cm, 0.1 vol% aq. KNO_3 /dichloromethane/MeCN 50 vol% 50 mL, 60 vol% 100 mL, 70 vol% 200 mL, 80 vol% 200 mL, 90 vol% 600 mL, 100 vol% 400 mL) and precipitation from ethanol with water yielded a dark red solid. The solid was redissolved in ethanol (2 mL) and NH_4PF_6 (54.0 mg, 0.33 mmol, dissolved in water, 1 mL) was added. The product precipitated and was filtered off and washed with water. Size exclusion chromatography (Sephadex LH-20, 27 cm, MeOH) yielded 106 mg (0.07 mmol, 64%) of **165** as a dark red solid.

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CD_3OD): $\delta/\text{ppm} = 8.61\text{--}8.56$ (m, 2H, H-Ar), 8.48 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H, H-Ar), 8.45 (s, 1H, H-Ar), 8.40 (s, 1H, H-Ar), 8.18 (s, 1H, H-Ar), 7.94 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, H-Ar), 7.91 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H, H-Ar), 7.89–7.87 (m, 1H, H-Ar), 7.82–7.66 (m, 2H, H-Ar), 7.70 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H, H-Ar), 7.64–7.55 (m, 4H, H-Ar), 7.53–7.49 (m, 2H, H-Ar), 7.37–7.33 (m, 1H, H-Ar), 7.29 (dd, $J = 6.4, 1.8$ Hz, 1H, H-Ar), 7.15 (d, $J = 5.9$ Hz, 1H, H-Ar), 7.05–7.00 (m, 2H, H-Ar), 6.92–6.83 (m, 4H, H-Ar), 6.71–6.63 (m, 3H, H-Ar), 6.48–6.41 (m, 2H, H-Ar), 4.23 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 3.51 (s, 1.6H, OCH_3), 3.44 (s, 1.4H, OCH_3), 2.06 (s, 1.5H, PhCH_3), 2.01 (s, 1.5H, PhCH_3), 1.69–1.65 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.42 (s, 9H, CH_3 of *t*Bu), 1.41–1.38 (s, 2H, $\gamma\text{-CH}_2$), 1.37 (s, 9H, CH_3 of *t*Bu), 1.29 (2 s, 9H, CH_3 of *t*Bu), 1.25 (2 s, 9H, CH_3 of *t*Bu), 1.21 (2 s, 9H, CH_3 of *t*Bu), 0.92 (m, 3H, CH_2CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CD_3OD): $\delta/\text{ppm} = 169.55$ (CO_2Bu), 169.50 (CO_2Bu), 168.1 (C(O)NH), 167.8 (C-Ar), 162.5 (C-Ar), 161.5 (C-Ar), 161.1 (C-Ar), 160.1 (C-Ar), 160.0 (C-Ar), 159.82 (C-Ar), 159.79 (C-Ar), 159.0 (C-Ar), 158.4 (C-Ar), 158.0 (C-Ar), 156.3 (C-Ar), 155.14 (C-Ar), 155.10 (C-Ar), 154.8 (C-Ar), 153.4 (C-Ar), 150.8 (C-Ar), 150.7 (C-Ar), 150.5 (C-Ar), 149.6 (C-Ar), 147.8 (C-Ar), 146.0 (C-Ar), 143.45 (C-Ar), 143.40 (C-Ar), 140.9 (C-Ar), 138.1 (C-Ar), 137.4 (C-Ar), 137.0 (C-Ar), 135.7 (C-Ar), 130.3 (C-Ar), 130.12 (C-Ar), 130.08 (C-Ar), 130.0 (C-Ar), 129.8 (C-Ar), 128.9 (C-Ar), 128.2 (C-Ar), 127.3 (C-Ar), 125.6 (C-Ar), 125.0 (C-Ar), 124.68 (C-Ar), 124.65 (C-Ar), 122.73 (C-Ar), 122.67 (C-Ar), 122.4 (C-Ar), 122.3 (C-Ar), 122.2 (C-Ar), 121.5 (C-Ar), 121.2 (C-Ar), 121.04 (C-Ar), 120.99 (C-Ar), 120.7 (C-Ar), 120.2 (C-Ar), 117.2 (C-Ar), 114.7 (C-Ar), 65.9 (C-9, $\alpha\text{-CH}_2$), 65.7 (C-9, $\alpha\text{-CH}_2$), 55.7 (OCH_3), 55.6 (OCH_3), 36.4 ($\text{C}_{\text{quaternary}}$ of *t*Bu), 36.2 ($\text{C}_{\text{quaternary}}$ of *t*Bu), 36.1 (2 x $\text{C}_{\text{quaternary}}$ of *t*Bu), 35.9 ($\text{C}_{\text{quaternary}}$ of *t*Bu), 31.9 ($\beta\text{-CH}_2$), 30.9 (CH_3 of *t*Bu), 30.72 (2 x CH_3 of *t*Bu), 30.67 (CH_3 of *t*Bu), 30.63 (CH_3 of *t*Bu), 21.09 (PhCH_3), 21.04 (PhCH_3), 20.3 ($\gamma\text{-CH}_2$), 14.1 (CH_2CH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (470 MHz, CD_3OD): $\delta/\text{ppm} = -74.3$ (d, $J = 707$ Hz, PF_6^-).

MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 1351.6328 (100) [$\text{M} - \text{PF}_6$] $^+$ calcd. 1351.6302.

Elemental anal.¹⁵ for $\text{C}_{84}\text{H}_{93}\text{F}_6\text{N}_6\text{O}_4\text{P}_1\text{Ru}_1$: calcd.: C 67.41, H 6.26, N 5.61,

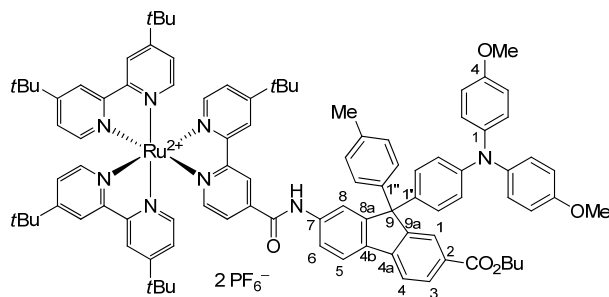
found: C 66.04, H 6.27, N 5.26

IR (solid): $\nu/\text{cm}^{-1} = 2959, 2869$ ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$), 1709 (C(O)NH), 1608 (C=C), 1580, 1531, 1509, 1467 (NH), 1411, 1367 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1277 (C-O), 1248 (C-O), 1238, 1180, 1117, 1019, 836 (PF_6^-), 784 (Ar-H), 755.

¹⁵ A better elemental anal. could not be obtained.

UV/Vis ($c = 3 \cdot 10^{-5}$ M, MeCN): λ/nm ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 288 (78000 ± 4400), 296 (79600 ± 3600), 339 (36900 ± 700), 363 (33900 ± 800), 487 (11000 ± 200), 534 (10400 ± 200).

[Ruthenium(4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine)₂(butyl 9-(4'-(bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)-7-(4'-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine-4-carboxamido)-9-*p*-tolyl-9*H*-fluorene-2-carboxylate)](PF₆)₂ (167)



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Complex **148** (41.0 mg, 39.5 μmol), fluorene **97** (40.0 mg, 59.3 μmol), EDC (22.8 mg, 119 μmol) and HOAt (16.2 mg, 119 μmol) were dissolved in acetonitrile (1 mL) and Hünig's base (33.7 μL , 198 μmol) was added. The mixture was stirred at r.t. for 24 h. Dichloromethane (5 mL) was added and the mixture was washed with water (5 mL). The aqueous layer was extracted with dichloromethane (3x 10 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaCl solution (10 mL) and dried over Na₂SO₄. Column chromatography (silica gel, 26 cm, 0.05 vol% aq. KNO₃/MeCN/H₂O 0 vol% 100 mL, 1 vol% 300 mL, 2 vol% 400 mL, 3 vol% 400 mL, 5 vol% 200 mL, 10 vol% 200 mL, 20 vol% 200 mL) and filtration with dichloromethane to remove silica gel yielded 33 mg of a red solid. The solid was dissolved in MeOH (1 mL) and columned by an ion exchange resin (Amberlite 900, charged with PF₆⁻) to yield 35.0 mg (19.0 μmol , 48%) of **167** as a dark red solid.

¹H-NMR¹⁶ (700 MHz, CD₃OD): δ/ppm = 9.14 (d, $J = 6.7$ Hz, 1H, bpy H-3), 8.71 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, bpy H-3), 8.69–8.63 (m, 4H, bpy H-3), 8.00 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H, H_{Flu}-3), 7.96 (s, 1H, H_{Flu}-1), 7.94 (d, $J = 5.9$ Hz, 1H, bpy H-6), 7.89 (s, 1H, H_{Flu}-8), 7.86 (, $J = 8.2$ Hz, 1H, H_{Flu}-5), 7.84 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, H_{Flu}-4), 7.85–7.82 (m, 1H, bpy H-5), 7.74 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H, H_{Flu}-6), 7.669 (d, $J = 5.8$ Hz, 1H, bpy H-5), 7.664 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H, bpy H-5), 7.657 (d, $J = 6.2$ Hz, 1H, bpy H-5), 7.644 (d, $J = 6.2$ Hz, 1H, bpy H-5), 7.617 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H, bpy H-5), 7.615 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H, bpy H-5), 7.54 (dd, $J = 6.2, 2.1$ Hz, 1H, bpy H-5), 7.53 (dd, $J = 6.2, 1.9$ Hz, 1H, bpy H-5), 7.52 (dd, $J = 5.8, 2.1$ Hz, 1H, bpy H-5), 7.48–7.44 (m, 1H, 2x bpy H-5), 7.01 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, H-2'', H-6''), 6.93 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, H-2', H-6'), 6.91 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, H-3'', H-5''), 6.87 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, H-2, H-6), 6.86 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, H-2, H-6), 6.73 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, H-3, H-5), 6.72 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, H-3, H-5), 6.63 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, H-3', H-5'), 4.26 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, α -CH₂), 3.69 (s, 3H, OCH₃), 3.68 (s, 3H, OCH₃), 2.20 (s, 3H, PhCH₃), 1.71 (dt, $J = 14.6, 7.5$ Hz, 2H, β -CH₂), 1.43 (s, 9H, CH₃ of *t*Bu), 1.42 (s, 9H, CH₃ of *t*Bu), 1.41 (s, 9H, CH₃ of *t*Bu), 1.391 (s, 9H, CH₃ of *t*Bu), 1.386 (s, 9H, CH₃ of *t*Bu), 1.31 (dt, $J = 13.1, 6.6$ Hz, γ -CH₂), 0.95 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H, CH₂CH₃).

¹⁶ Some signals belong to two diastereomers. It is not possible to assign the signals.

$^{13}\text{C-NMR}^{17}$ (176 MHz, CD_3OD): $\delta/\text{ppm} = 168.1$ ($\text{C}_{\text{O}_2\text{Bu}}$), 164.4 (bpy C-Ar), 164.29 (bpy C-Ar), 164.27 (bpy C-Ar), 164.23 (bpy C-Ar), 164.21 (bpy C-Ar), 164.15 (bpy C-Ar), 159.78 (bpy C-Ar), 159.77 (bpy C-Ar), 158.32 (bpy C-Ar), 158.30 (bpy C-Ar), 158.26 (bpy C-Ar), 158.25 (bpy C-Ar), 158.2 (bpy C-Ar), 158.1 (bpy C-Ar), 157.7 (bpy C-Ar), 157.5 (C-4), 155.3 (C-Ar, $\text{OC}(\text{O})\text{NH}$), 153.44 (C-Ar, $\text{OC}(\text{O})\text{NH}$), 153.43 (C-Ar, $\text{OC}(\text{O})\text{NH}$), 153.1 (bpy C-6), 151.94 (2x bpy C-6), 151.90 (bpy C-6), 151.89 (bpy C-6), 151.8 (bpy C-6), 149.1 (C-Ar), 145.7 (C-Ar), 143.9 (C_{Flu}), 143.8 (C_{Flu}), 143.4 (C-1''), 142.12 (C-1), 142.11 (C-1), 139.86 (bpy C-Ar), 139.84 (bpy C-Ar), 137.74 (C-4''), 137.69 (C-4''), 137.0 (C_{Flu}), 130.9 (C-Ar), 130.8 (C-Ar), 130.4 (C_{Flu}), 130.3 (C-Ar), 130.1 (C-2', C-6'), 129.7 (C-3'', C-5''), 129.0 (C-2'', C-6''), 128.2 (C_{Flu}), 127.6 (C-2, C-6), 126.8 (bpy C-5), 126.4 (2x bpy C-5), 126.32 (2x bpy C-5), 126.27 (bpy C-5), 123.18 (C_{Flu}), 123.16 (C_{Flu}), 122.71 (2x bpy C-3), 122.68 (3x bpy C-3), 121.94 (C_{Flu}), 121.92 (C_{Flu}), 121.22 (C-3', C-5'), 121.21 (C-3', C-5'), 121.0 (C_{Flu}), 120.04 (C_{Flu}), 120.02 (C_{Flu}), 115.8 (C-3, C-5), 66.03 ($\text{C}_{\text{Flu-9}}$), 65.95 ($\alpha\text{-CH}_2$), 55.9 (OCH_3), 36.60 ($\text{C}_{\text{quaternary}}$ of *t*Bu), 36.58 ($\text{C}_{\text{quaternary}}$ of *t*Bu), 31.9 ($\beta\text{-CH}_2$), 30.63 (CH_3 of *t*Bu), 30.56 (CH_3 of *t*Bu), 21.0 (PhCH_3), 20.3 ($\gamma\text{-CH}_2$), 14.1 (CH_2CH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CD_3OD): $\delta/\text{ppm} = -74.1$ (d, $J = 709$ Hz, PF_6^-).

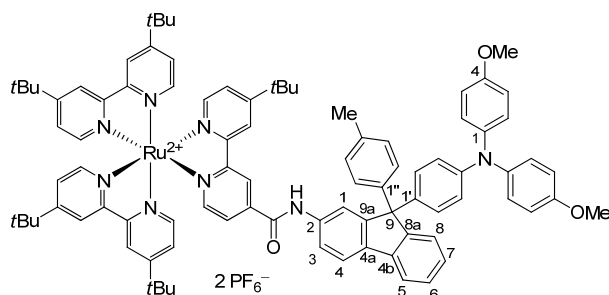
MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 775.3638 (100) [$\text{M} - 2\text{PF}_6$] $^{2+}$ calcd. 775.3587.

IR (solid): $\nu/\text{cm}^{-1} = 3377$ (NH), 3088 ($\text{CH}_{\text{aromatic}}$), 2959, 2925, 2872 ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$), 1713 (CO_2Bu), 1683 ($\text{C}(\text{O})\text{NH}$), 1614 (C=C), 1540 (NH), 1504, 1481, 1467, 1414, 1368 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1354, 1318, 1266, 1240 (C-O), 1203, 1181, 1162, 1118, 1090, 1031, 834 (PF_6^-), 784 (Ar-H), 757, 737, 699, 680.

UV/Vis ($c = 1 \cdot 10^{-5}$ M, MeCN): λ/nm ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 289 (86500 ± 750), 447 (14000 ± 200), 465 (14500 ± 250).

Luminescence ($c = 1 \cdot 10^{-6}$ M, excitation 460 nm, MeCN): $\lambda/\text{nm} = 654$.

[Ruthenium(4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine) $_2$ (*N*-(9-(4'-(bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)-9-*p*-tolyl-9*H*-fluoren-2-yl)-4'-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine-4-carboxamide)](PF_6) $_2$ (168)



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Complex **148** (36.0 mg, 34.8 μmol), fluorene **98** (28.0 mg, 48.7 μmol), EDC (20.0 mg, 104 μmol) and HOAt

¹⁷ Some signals belong to two diastereomers. It is not possible to assign the signals.

(14.2 mg, 104 μmol) were dissolved in acetonitrile (1 mL) and Hünig's base (30.0 μL , 174 μmol) was added. The mixture was stirred at r.t. for 24 h. Dichloromethane (10 mL) was added and the mixture was washed with water (10 mL). The aqueous layer was extracted with dichloromethane (3x 10 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaCl (10 mL) and dried over Na_2SO_4 . Column chromatography (silica gel, 27 cm, 0.1 vol% aq. $\text{KNO}_3/\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$ 0 vol% 150 mL, 1 vol% 300 mL, 2 vol% 300 mL, 3 vol% 400 mL, 5 vol% 200 mL, 20 vol% 200 mL) and filtration with dichloromethane to remove silica gel yielded 30.0 mg of a red solid. The solid was dissolved in MeOH (1 mL) and columned by an ion exchange resin (Amberlite 900, charged with PF_6^-) to yield 35.0 mg (20.1 μmol , 58%) of **168** as a dark red solid.

$^1\text{H-NMR}^{18}$ (700 MHz, CD_3OD): δ/ppm = 9.14 (s, 1H, bpy H-3), 8.73 (s, 1H, bpy H-3), 8.69–8.65 (m, 4H, 4 x bpy H-3), 7.94 (d, J = 6.6 Hz, 1H, bpy H-6), 7.84 (d, J = 6.6 Hz, 1H, bpy H-5), 7.83 (s, 1H, H_{Flu}), 7.79 (d, J = 7.7 Hz, 1H, H_{Flu}), 7.76 (d, J = 7.9 Hz, 1H, H_{Flu}), 7.71 (d, J = 7.4 Hz, 1H, H_{Flu}), 7.70–7.58 (m, 5H, 5 x bpy H-6), 7.57–7.54 (m, 1H, bpy H-5), 7.53 (dd, J = 6.2, 2.0 Hz, 1H, bpy H-5), 7.52 (dd, J = 6.0, 2.0 Hz, 1H, bpy H-5), 7.50–7.46 (m, 2H, 2 x bpy H-5), 7.331 (d, J = 7.2 Hz, 1H, H_{Flu}), 7.325 (t, J = 7.2 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{Flu-2}}$, $\text{H}_{\text{Flu-3}}$), 7.21 (d, J = 7.2 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{Flu-2}}$, $\text{H}_{\text{Flu-3}}$), 7.04 (d, J = 7.9 Hz, 2H, H-2'', H-6''), 6.96 (d, J = 8.2 Hz, 2H, H-3'', H-5''), 6.94 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H-2', H-6'), 6.89 (d, J = 8.9 Hz, 4H, H-2, H-6), 6.76 (d, J = 8.9 Hz, 4H, H-3, H-5), 6.66 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H-3', H-5'), 3.71 (s, 3H, OCH_3), 3.70 (s, 3H, OCH_3), 2.22 (s, 3H, PhCH_3), 1.44 (s, 9H, CH_3 of *t*Bu), 1.43 (s, 9H, CH_3 of *t*Bu), 1.42 (s, 9H, CH_3 of *t*Bu), 1.41 (s, 9H, CH_3 of *t*Bu), 1.40 (s, 9H, CH_3 of *t*Bu).

$^{13}\text{C-NMR}^{19}$ (176 MHz, CD_3OD): δ/ppm = 164.4 (bpy C-Ar), 164.32 (bpy C-Ar), 164.26 (bpy C-Ar), 164.2 (bpy C-Ar), 159.8 (bpy C-Ar), 158.32 (C-Ar), 158.28 (C-Ar), 158.264 (C-Ar), 158.258 (C-Ar), 158.1 (C-Ar), 157.8 (C-Ar), 157.4 (C-4), 154.2 (C-Ar, $\text{OC}(\text{O})\text{NH}$), 153.2 (C-Ar, $\text{OC}(\text{O})\text{NH}$), 153.1 (bpy C-6), 151.94 (3x bpy C-6), 151.89 (bpy C-6), 151.8 (bpy C-6), 148.9 (C-Ar), 144.2 (C-Ar), 144.0 (C-Ar), 142.3 (C-1), 140.8 (C-Ar), 138.7 (C-Ar), 138.61 (C-Ar), 138.57 (C-Ar), 137.4 (C-Ar), 129.9 (C-2', C-6'), 129.8 (C-3'', C-5''), 129.1 (C-2'', C-6''), 128.6 ($\text{C}_{\text{Flu-2}}$, $\text{C}_{\text{Flu-3}}$), 128.5 ($\text{C}_{\text{Flu-2}}$, $\text{C}_{\text{Flu-3}}$), 127.5 (C-2, C-6), 127.3 (C_{Flu}), 126.7 (bpy C-5), 126.38 (C_{Flu}), 126.36 (bpy C-5), 126.32 (2x bpy C-5), 126.2 (bpy C-5), 123.2 (bpy C-3), 122.72 (2x bpy C-3), 122.70 (2x bpy C-3), 121.8 (C_{Flu}), 121.5 (C_{Flu}), 121.32 (C-Ar), 121.31 (C-3', C-5'), 121.0 (C_{Flu}), 120.2 (C_{Flu}), 116.2 (C-Ar), 115.7 (C-3, C-5), 115.54 (C-Ar), 66.0 ($\text{C}_{\text{Flu-9}}$), 55.9 (OCH_3), 36.62 ($\text{C}_{\text{quaternary}}$ of *t*Bu), 36.61 (3x $\text{C}_{\text{quaternary}}$ of *t*Bu), 36.59 ($\text{C}_{\text{quaternary}}$ of *t*Bu), 30.63 (CH_3 of *t*Bu), 30.56 (4x CH_3 of *t*Bu), 21.0 (PhCH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CD_3OD): δ/ppm = -74.4 (d, J = 709 Hz, PF_6^-).

IR (solid): ν/cm^{-1} = 3384, 3108 (NH), 3055 ($\text{CH}_{\text{aromatic}}$), 2958, 2925, 2854 ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$), 1733 1683 (C(O)NH), 1614 (C=C), 1540 (NH), 1504, 1482, 1465, 1415, 1368 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1316, 1242 (C-O), 1180, 1163, 1128, 1031, 834 (PF_6^-), 780 (Ar-H), 749.

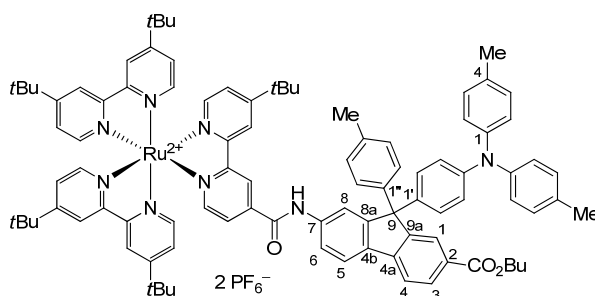
¹⁸ The signals for the methoxy groups are split into two signals due to the diastereomers.

¹⁹ Some signals belong to two diastereomers. It is not possible to assign the signals.

UV/Vis ($c = 1 \cdot 10^{-5}$ M, MeCN): λ/nm ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 288 (95200 \pm 750), 442 (13600 \pm 200), 465 (14300 \pm 300).

Luminescence ($c = 1 \cdot 10^{-6}$ M, excitation 460 nm, MeCN): $\lambda/\text{nm} = 649$.

[Ruthenium(4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine)₂(butyl 7-(4'-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine-4-carboxamido)-9-(4'-(di-*p*-tolylamino)phenyl)-9-*p*-tolyl-9*H*-fluorene-2-carboxylate)](PF₆)₂ (169**)**



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Complex **148** (48.0 mg, 46.2 μmol), fluorene **99** (44.5 mg, 69.3 μmol), EDC (26.6 mg, 139 μmol) and HOAt (18.9 mg, 139 μmol) were dissolved in acetonitrile (1.5 mL) and Hünig's base (39.0 μL , 231 μmol) was added. The mixture was stirred at r.t. for 24 h. Dichloromethane (10 mL) was added and the mixture was washed with water (5 mL). The aqueous layer was extracted with dichloromethane (2x 10 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaCl (10 mL) and dried over Na₂SO₄. Column chromatography (silica gel, 24 cm, 0.05 vol% aq. KNO₃/MeCN/H₂O 0 vol% 100 mL, 1 vol% 300 mL, 2 vol% 800 mL, 3 vol% 200 mL, 5 vol% 200 mL, 10 vol% 200 mL, 20 vol% 200 mL) and filtration with dichloromethane to remove silica gel yielded 42.0 mg of a red solid. The solid was dissolved in MeOH (1 mL) and columned by an ion exchange resin (Amberlite 900, charged with PF₆⁻) to yield 45.0 mg (24.9 μmol , 54%) of **169** as a dark red solid.

¹H-NMR²⁰ (700 MHz, CD₃OD): $\delta/\text{ppm} =$ 9.14 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H, bpy H-3), 8.71 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H, bpy H-3), 8.70–8.60 (m, 4H, bpy H-3), 8.00 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H, H_{Flu}-3), 7.95 (s, 1H, H_{Flu}-1), 7.94 (d, $J = 6.4$ Hz, 1H, bpy H-6), 7.92–7.88 (m, 1H, H_{Flu}-8), 7.88–7.80 (m, 3H, H_{Flu}-5, H_{Flu}-4, bpy H-5), 7.76–7.73 (m, 1H, H_{Flu}-6), 7.70–7.58 (m, 5H, 5 x bpy H-6), 7.54–7.47 (m, 3H, 3 x bpy H-5), 7.46–7.40 (m, 2H, 2 x bpy H-5), 7.01 (d, $J = 8.4$ Hz, H-2'', H-6''), 6.99–6.82 (m, 8H, H-2, H-6, H-3', H-5', H-3'', H-5''), 6.78 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H, H-3, H-5), 6.71 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, H-2', H-6'), 4.24 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, α -CH₂), 2.199 (s, 6H, PhCH₃), 2.196 (s, 6H, PhCH₃), 2.185 (s, 3H, PhCH₃), 1.72–1.66 (m, 2H, β -CH₂), 1.424 (s, 9H, CH₃ of *t*Bu), 1.419 (s, 9H, CH₃ of *t*Bu), 1.404 (s, 9H, CH₃ of *t*Bu), 1.376 (s, 18H, 2x CH₃ of *t*Bu), 1.34–1.28 (m, 2H, γ -CH₂), 0.94 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, CH₂CH₃).

¹³C-NMR²¹ (176 MHz, CD₃OD): $\delta/\text{ppm} =$ 168.0 (C=O₂Bu), 164.4 (bpy C-Ar), 164.28 (bpy C-Ar), 164.25 (bpy C-Ar), 164.21 (bpy C-Ar), 164.19 (bpy C-Ar), 164.1 (bpy C-Ar), 159.8 (C-Ar), 158.32

²⁰ The signals for the methyl groups of the triarylamine are split into two signals due to the diastereomers.

²¹ Some signals belong to two diastereomers. It is not possible to assign the signals.

(bpy C-Ar), 158.30 (bpy C-Ar), 158.242 (bpy C-Ar), 158.236 (bpy C-Ar), 158.21 (bpy C-Ar), 158.1 (bpy C-Ar), 157.8 (C-Ar, OC(O)NH), 155.2 (C-Ar, OC(O)NH), 153.32 (C_{Flu}), 153.31 (bpy C-6), 153.1 (bpy C-6), 152.0 (2x bpy C-6), 151.89 (bpy C-6), 151.88 (bpy C-6), 151.8 (C-Ar), 148.5 (C-Ar), 146.5 (C-1), 145.7 (C-Ar), 143.84 (bpy C-Ar), 143.83 (bpy C-Ar), 143.3 (C-Ar), 139.90 (C-Ar), 139.88 (C-Ar), 139.0 (C-Ar), 137.8 (C-4''), 137.0 (C_{Flu}), 133.8 (C-4), 130.9 (C-2, C-6), 130.5 (C_{Flu}), 130.3 (C_{Flu}), 130.1 (C-3', C-5', C-3'', C-5''), 129.8 (C-3', C-5', C-3'', C-5''), 129.0 (C-2'', C-6''), 128.2 (C_{Flu}), 126.8(bpy C-5), 126.42 (bpy C-5), 126.39 (bpy C-5), 126.32 (2x bpy C-5), 126.27 (bpy C-5), 125.7 (C-3, C-5), 123.18 (C_{Flu}), 123.17 (C_{Flu}), 123.10 (C-2', C-6'), 122.71 (C_{Flu}, 3x bpy C-3), 122.70 (3x bpy C-3), 122.00 (C_{Flu}), 121.96 (C_{Flu}), 121.0 (C_{Flu}), 120.01 (C_{Flu}), 119.98 (C_{Flu}), 66.02 (C_{Flu}-9, α -CH₂), 65.99 (C_{Flu}-9, α -CH₂), 36.6 (C_{quaternary} of *t*Bu), 31.9 (β -CH₂), 30.64 (CH₃ of *t*Bu), 30.56 (4 x CH₃ of *t*Bu), 20.9 (PhCH₃), 20.3 (γ -CH₂), 14.1 (CH₂CH₃).

¹⁹F-NMR (376 MHz, CD₃OD): δ /ppm = -74.0 (d, J = 709 Hz, PF₆⁻).

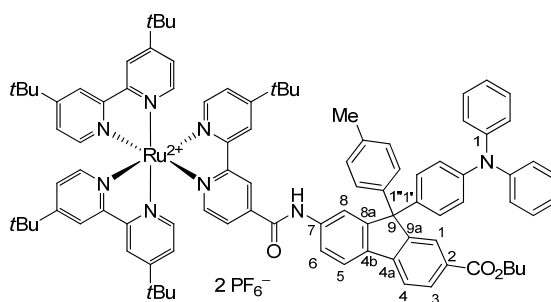
MS (+ ESI, MeOH): m/z (%) = 759.3680 (100) [M - 2PF₆]²⁺ calcd. 759.3637.

IR (solid): ν /cm⁻¹ = 3377 (NH), 3026 (CH_{aromatic}), 2959, 2924, 2853 (CH_{aliphatic}), 1715 (CO₂Bu), 1684 (C(O)NH), 1653, 1614 (C=C), 1540 (NH), 1505, 1481, 1467, 1415, 1368 (C(CH₃)₃), 132, 1274, 1240 (C-O), 1203, 1184, 1157, 1117, 1089, 1021, 929, 835 (PF₆⁻), 783 (Ar-H), 757, 739.

UV/Vis (c = 1 · 10⁻⁵ M, MeCN): λ /nm (ϵ /M⁻¹ cm⁻¹) = 289 (99100 ± 2100), 442 (13900 ± 200), 465 (15000 ± 260).

Luminescence (c = 1 · 10⁻⁶ M, excitation 460 nm, MeCN): λ /nm = 654.

[Ruthenium(4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine)₂(butyl 7-(4'-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine-4-carboxamido)-9-(4'-(diphenylamino)phenyl)-9-*p*-tolyl-9*H*-fluorene-2-carboxylate)](PF₆)₂ (170)



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Complex **148** (50.0 mg, 48.0 μ mol), fluorene **100** (44.0 mg, 72.0 μ mol), EDC (27.6 mg, 144 μ mol) and HOAt (19.6 mg, 144 μ mol) were dissolved in acetonitrile (1.5 mL) and Hünig's base (42.0 μ L, 240 μ mol) was added. The mixture was stirred at r.t. for 24 h. Dichloromethane (15 mL) was added and the mixture was washed with water (10 mL). The aqueous layer was extracted with dichloromethane (2x 10 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaCl solution (10 mL) and dried over Na₂SO₄. Column chromatography (silica gel, 25 cm, 0.05 vol% aq. KNO₃/MeCN/H₂O 0 vol%

100 mL, 1 vol% 200 mL, 3 vol% 800 mL, 5 vol% 100 mL) and filtration with dichloromethane to remove silica gel yielded 41.0 mg of a red solid. The solid was dissolved in MeOH (1 mL) and columned by an ion exchange resin (Amberlite 900, charged with PF_6^-) to yield 45.0 mg (24.5 μmol , 53%) of **170** as a dark red solid.

$^1\text{H-NMR}^{22}$ (700 MHz, CD_3OD): δ/ppm = 9.16 (s, 1H, bpy H-3), 8.72 (s, 1H, bpy H-3), 8.70-8.67 (m, 4H, bpy H-3), 8.03 (dd, J = 8.0, 1.4 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{Flu-3}}$), 8.00 (s, 1H, $\text{H}_{\text{Flu-1}}$), 7.97 (d, J = 5.9 Hz, 1H, bpy H-6), 7.95 (s, 1H, $\text{H}_{\text{Flu-8}}$), 7.93 (s, 1H, $\text{H}_{\text{Flu-8}}$), 7.90-7.83 (m, 3H, $\text{H}_{\text{Flu-4}}$, $\text{H}_{\text{Flu-5}}$, bpy H-5), 7.78 (d, J = 8.3 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{Flu-6}}$), 7.72-7.66 (m, 4H, bpy H-6), 7.64 (d, J = 6.1 Hz, 1H, bpy H-6), 7.57-7.52 (m, 3H, bpy H-5), 7.50-7.45 (m, 2H, bpy H-5), 7.19-7.14 (m, 4H, H-Ph), 7.07-7.01 (m, 4H, H-2', H-6', H-2'', H-6''), 6.96-6.92 (m, 8H, H-Ph, H-3'', H-5''), 6.80 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H-3', H-5'), 4.28 (t, J = 6.5 Hz, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2.21 (s, 3H, PhCH_3), 1.72 (dt, J = 14.3, 6.7 Hz, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.50-1.38 (m, 47H, CH_3 of *t*Bu, $\gamma\text{-CH}_2$), 0.97 (t, J = 7.4 Hz, 3H, CH_2CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}^{22}$ (176 MHz, CD_3OD): δ/ppm = 168.0 ($\text{C}_{\text{O}_2\text{Bu}}$), 164.46 (C-Ar), 164.44 (C-Ar), 164.3 (C-Ar), 164.23 (C-Ar), 164.19 (C-Ar), 164.17 (C-Ar), 164.1 (C-Ar), 159.8 (C-Ar), 158.29 (C-Ar), 158.23 (C-Ar), 158.20 (C-Ar), 158.1 (OC(O)NH), 157.7 (bpy C-Ar), 155.1 (C_{Flu}), 153.21 (C_{Flu}), 153.15 (2x bpy C-6), 151.93 (2x bpy C-6), 151.89 (2x bpy C-6), 151.8 (C-Ph), 149.0 (C-Ph), 148.1 (C-1'), 145.7 (C_{Flu}), 143.8 (bpy C-Ar), 143.2 (C-1''), 140.1 (C-4'), 139.9 (bpy C-Ar), 137.8 (C-4''), 137.0 (C_{Flu}), 130.5 ($\text{C}_{\text{Flu-3}}$), 130.4 (C-Ph), 130.3 (bpy C-Ar), 130.1 (C-4''), 130.0 (C-3'', C-5''), 129.0 (C-2', C-6'), 128.2 ($\text{C}_{\text{Flu-1}}$), 126.8 (bpy C-5), 126.43 (bpy C-5), 126.39 (bpy C-5), 126.32 (2x bpy C-5), 126.27 (bpy C-5), 125.5 (C-Ph), 124.31 (C-2'', C-6''), 124.29 (C-3', C-5'), 124.2 (C-Ph), 123.2 (bpy C-3), 122.74 ($\text{C}_{\text{Flu-4}}$, $\text{C}_{\text{Flu-5}}$), 122.70 (3x bpy C-3), 122.67 (2x bpy C-3), 122.1 ($\text{C}_{\text{Flu-6}}$), 122.0 ($\text{C}_{\text{Flu-6}}$), 121.1 ($\text{C}_{\text{Flu-4}}$, $\text{C}_{\text{Flu-5}}$), 120.0 ($\text{C}_{\text{Flu-8}}$), 66.04 ($\text{C}_{\text{Flu-9}}$), 66.02 ($\alpha\text{-CH}_2$), 36.6 ($\text{C}_{\text{quaternary}}$ of *t*Bu), 31.9 ($\beta\text{-CH}_2$), 30.6 (CH_3 of *t*Bu), 30.571 (CH_3 of *t*Bu), 30.565 (CH_3 of *t*Bu), 21.0 ($\gamma\text{-CH}_2$), 20.3 (PhCH_3), 14.1 (CH_2CH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CD_3OD): δ/ppm = -74.0 (d, J = 708 Hz, PF_6^-).

MS (+ ESI, MeOH): m/z = 745.3461 [$\text{M} - 2\text{PF}_6$] $^{2+}$ calcd. 745.3476, 1635.6563 [$\text{M} - \text{PF}_6$] $^+$ calcd. 1635.6609

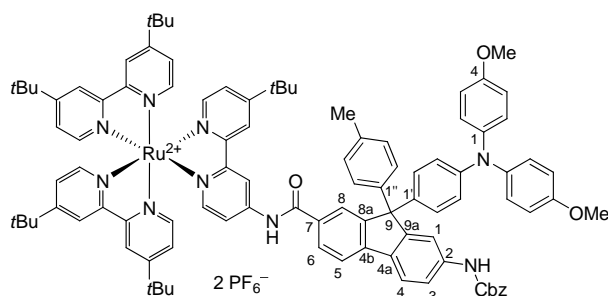
IR (solid): ν/cm^{-1} = 3370 (NH), 3083 ($\text{CH}_{\text{aromatic}}$), 2961 ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$), 2872, 1711 (CO_2Bu), 1683, 1541 (NH), 1505, 1491, 1469, 1416, 1368 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1271, 1240, 1130, 1089, 1021, 929, 831 (PF_6^-), 755, 737, 698.

UV/Vis ($c = 1 \cdot 10^{-5}$ M, MeCN): λ/nm ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 290 (103000 ± 10000), 448 (14100 ± 800), 472 (15800 ± 500).

Luminescence ($c = 1 \cdot 10^{-6}$ M, excitation 460 nm, MeCN): λ/nm = 652.

²² Some signals belong to two diastereomers. It is not possible to assign the signals.

[Ruthenium(4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine)₂(benzyl 9-(4'-(bis(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)-7-(4'-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin-4-ylcarbamoyl)-9-*p*-tolyl-9*H*-fluoren-2-ylcarbamate)](PF₆)₂ (171**)**



The reaction was performed under an inert gas atmosphere. Bipyridine **124** (12.0 mg, 12.5 μmol) and complex **147** (13.3 mg, 18.5 μmol) were dissolved in EtOH/water mixture (75%, 3 mL) and purged for 15 min with argon. The mixture was stirred at 85 °C for 15 h. The solvent was removed *in vacuum*. Column chromatography (silica gel, 20 cm, 0.05 vol% aq. KNO₃/MeCN/H₂O 0 vol% 150 ml, 1 vol% 400 ml, 3 vol% 400 ml, 5 vol% 400 mL) and filtration with dichloromethane yielded 17 mg of **171** as a red solid. The solid was dissolved in MeOH (1 mL) and columned by an ion exchange resin (Amberlite 900, charged with PF₆⁻) to yield 16.0 mg (8.47 μmol , 68%) of **171** as a dark red solid.

¹H-NMR (500 MHz, acetone-*d*₆): δ /ppm = 10.32 (s, 1H, bpy NH), 9.09 (d, J = 2.1 Hz, 1H, bpy H-3), 8.94 (s, 1H, Cbz NH), 8.88–8.83 (m, 4H, bpy H-3), 8.52 (s, 1H, bpy H-3), c1H, H_{Flu}-3), 8.04 (s, 1H, H_{Flu}-1), 8.00 (d, J = 6.7 Hz, 1H, bpy H-6), 7.98 (d, J = 7.9 Hz, 1H, H_{Flu}-4), 7.92 (d, J = 8.3 Hz, 1H, H_{Flu}-5), 7.87 (d J = 6.8, 2.1 Hz, 1H, bpy H-6), 7.85 (d, J = 6.0 Hz, 1H, bpy H-5), 7.821 (d, J = 5.9 Hz, 1H, bpy H-6), 7.817 (d, J = 6.1 Hz, 1H, bpy H-6), 7.80 (d, J = 6.1 Hz, 1H, bpy H-6), 7.80–7.77 (m, 2H, bpy H-6, H_{Flu}-8), 7.65 (d, J = 8.5 Hz, 1H, H_{Flu}-6), 7.61 (dd, J = 6.3, 2.0 Hz, 1H, bpy H-5), 7.59 (dd, J = 6.1, 2.0 Hz, 1H, bpy H-5), 7.58–7.54 (m, 2H, bpy H-5), 7.54 (dd, J = 6.1, 2.2 Hz, 1H, bpy H-5), 7.43–7.32 (m, 5H, H_{Cbz}-2, H_{Cbz}-3, H_{Cbz}-4, H_{Cbz}-5, H_{Cbz}-6), 7.11–7.07 (m, 4H, H-2'', H-3'', H-5'', H-6''), 7.04–7.00 (m, 6H, H-2, H-6, H2', H-6'), 6.88–6.84 (m, 4H, H-3, H-5), 6.76–6.71 (m, 2H, H-3', H-5'), 5.16 (s, 2H, OCH₂Ph), 3.75 (s, 6H, OCH₃), 2.26 (s, 3H, PhCH₃), 1.41 (s, 9H, CH₃ of *t*Bu), 1.41 (s, 9H, CH₃ of *t*Bu), 1.40 (s, 18H, CH₃ of *t*Bu), 1.39 (s, 9H, CH₃ of *t*Bu).

¹³C-NMR (126 MHz, acetone-*d*₆): δ /ppm = 169.5 (bpy OC(O)NH), 167.4 (C_{Flu}), 163.2(2x bpy C-5), 163.11 (2x bpy C-5), 163.08 (bpy C-5), 158.5 (bpy C-2), 158.2 (bpy C-2), 158.10 (bpy C-2), 158.07 (bpy C-2), 158.06 (bpy C-2), 158.0 (bpy C-2), 157.3 (C-4), 154.9 (Cbz, OC(O)NH), 154.2 (C_{Flu}), 153.1 (C_{Flu}), 152.47 (bpy C-6), 152.46 (bpy C-6), 152.10 (bpy C-6), 152.09 (bpy C-6), 152.0 (bpy C-6), 151.9 (bpy C-6), 151.78 (bpy C-6), 151.76 (bpy C-6), 148.7 (C-1'), 148.6(bpy C-Ar), 145.6 (C_{Flu}), 143.4 (C-1''), 141.4 (C-1), 141.3 (C_{Flu}), 137.7 (C_{Cbz}-1), 137.3 (C-4''), 137.0 (C-4'), 133.9 (bpy C-Ar), 132.6 (C_{Flu}), 129.9 (C-3'', C-5''), 129.5 (C-2', C-6'), 129.3 (C_{Cbz}-2, C_{Cbz}-3, C_{Cbz}-5, C_{Cbz}-6), 128.91 (C_{Cbz}-2, C_{Cbz}-3, C_{Cbz}-5, C_{Cbz}-6), 128.89 (C_{Cbz}-4), 128.8 (C-2'', C-6''), 128.4 (C_{Flu}-3), 127.8 (C-2, C-6), 126.5 (C_{Flu}-1), 126.1 (bpy C-5), 125.74 (3x bpy C-5), 125.72 (bpy C-5), 122.69 (C_{Flu}-5), 122.68 (C_{Flu}-5), 122.50 (bpy C-3), 122.47 (bpy C-3), 122.45 (bpy C-3), 122.44 (bpy C-3), 121.8 (bpy C-3), 120.6 (C_{Flu}-4), 120.0 (C-3', C-5'), 118.9 (C_{Flu}-6), 118.30 (bpy C-5), 118.29 (bpy C-5), 116.9 (C_{Flu}-8),

115.6 (C-3, C-5), 115.0 (bpy C-3), 67.1 (OCH₂Ph), 65.6 (C_{Flu}-9), 55.7 (OCH₃), 36.23 (2x C_{quaternary} of *t*Bu), 36.22 (C_{quaternary} of *t*Bu), 36.20 (C_{quaternary} of *t*Bu), 36.17 (C_{quaternary} of *t*Bu), 30.6 (CH₃ of *t*Bu), 30.46 (2x CH₃ of *t*Bu), 30.45 (CH₃ of *t*Bu), 30.4 (CH₃ of *t*Bu), 20.9 (PhCH₃).

¹⁹F-NMR (376 MHz, acetone-d₆): δ/ppm = -72.2 (d, *J* = 708 Hz, PF₆⁻).

MS (+ ESI, MeOH): *m/z* (%) = 799.8553 [M - 2PF₆]²⁺ calcd. 799.38563.

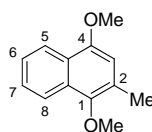
IR (film): ν/cm⁻¹ = 3566, 3385 (NH), 2956, 2923, 2853 (CH_{aliphatic}), 1734 (OC(O)NH), 1614 (C=C), 1540 (NH), 1506, 1467 (CH₃), 1415, 1368 (C(CH₃)₃), 1241 (C-O), 1156, 1114, 1061, 837 (PF₆⁻), 740.

UV/Vis (*c* = 1 · 10⁻⁵ M, MeCN): λ/nm (ε/M⁻¹ cm⁻¹) = 289 (79200 ± 1400), 331 (38600 ± 400), 439 (12100 ± 100), 461 (13100 ± 130).

Luminescence (*c* = 1 · 10⁻⁶ M, excitation 450 nm, MeCN): λ/nm = 621.

9.2.13 Synthesis of Ruthenium(II) Naphthoquinone Conjugate

1,4-Dimethoxy-2-methylnaphthalene (179)



2-Methylnaphthalene-1,4-dione (3.00 g, 19.0 mmol) was dissolved in hot ethanol (80 mL) and cooled to 0 °C. Tin(II) chloride (14.4 g, 75.9 mmol, dissolved in conc. aq. HCl, 15.0 mL) was slowly added. The mixture was stirred for 3 min and water (200 mL) was added. The aqueous layer was extracted with ethyl acetate (3x 50 mL) and the combined organic layers were dried over MgSO₄. Under argon atmosphere the light red solid was suspended in dimethylsulfate (25.0 mL, 265 mmol) and cooled to 0 °C. Then aq. KOH (43.0 g, 720 mmol, 80.0 mL) was slowly added. The suspension was heated up to 80 °C for 1 h and water (200 mL) was added. The aqueous layer was extracted with diethyl ether (3x 150 mL) and the combined organic layers were washed with 2 M aq. NaOH (100 mL) and dried over MgSO₄ to yield 2.29 g (11.3 mmol, 60%) of **179** as brown oil.

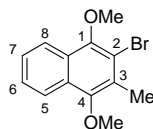
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 8.19 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, H-6), 8.03 (d, *J* = 8.4, 1H, H-7), 7.57–7.46 (m, 1H, H-8), 7.48–7.37 (m, 1H, H-5), 6.60 (s, 1H, H-3), 3.97 (s, 3H, OCH₃), 3.86 (s, 3H, OCH₃), 2.45 (s, 3H, ArCH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 151.7 (C-Ar), 147.1 (C-Ar), 128.8 (C-Ar), 126.6 (C-Ar), 125.7 (C-Ar), 125.3 (C-Ar), 124.7 (C-Ar), 122.3 (C-Ar), 121.6 (C-Ar), 106.9 (C-Ar), 61.3 (OCH₃), 55.7 (OCH₃), 16.4 (ArCH₃).

MS (+ ESI, MeOH): *m/z* = 203.1046 [M + H]⁺ calcd. 203.1067, 225.0877 [M + Na]⁺ calcd. 225.0886.

NMR data are in agreement with the reported values.^[237]

2-Bromo-1,4-dimethoxy-3-methylnaphthalene (**180**)



Naphthalene **179** (1.00 g, 4.94 mmol) was dissolved in dichloromethane (5 mL) and cooled to 0 °C. Bromine (0.25 mL, 4.49 mmol, dissolved in dichloromethane, 1 mL) was slowly added. The mixture was stirred for 5 min and 0 °C and water (10 mL) was added. The organic layer was washed with 1 M aq. NaOH (20 mL) and water (20 mL) and dried over MgSO₄ to yield 1.24 g (4.41 mmol, 90%) of **180** as a red solid.

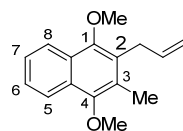
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 8.15–7.98 (m, 2H, H-Ar), 7.67–7.37 (m, 2H, H-Ar), 3.97 (s, 3H, OCH₃), 3.88 (s, 3H, OCH₃), 2.54 (s, 3H, ArCH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 150.6 (C-Ar), 150.0 (C-Ar), 127.9 (C-Ar), 127.7 (C-Ar), 127.4 (C-Ar), 126.7 (C-Ar), 126.3 (C-Ar), 122.5 (C-Ar), 122.5 (C-Ar), 117.4 (C-Ar), 61.8 (OCH₃), 61.4 (OCH₃), 16.8 (ArCH₃).

MS (+ ESI, MeOH): m/z = 302.9973 [M + Na]⁺ calcd. 302.9991, 318.9872 [M + K]⁺ calcd. 318.9731.

NMR data are in agreement with the reported values.^[237]

2-Allyl-1,4-dimethoxy-3-methylnaphthalene (**172**)



The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Naphthalene **180** (100 mg, 0.36 mmol) was dissolved in diethyl ether (10 mL) and cooled to 0 °C. *n*-Butyllithium (0.16 mL, 0.40 mmol, 2.5 M in hexane) was slowly added and the mixture was stirred at 0 °C for 30 min. CuBr · SMe₂ (7.40 mg, 36.0 μmol) was added and the mixture was stirred at 0 °C for 2 h. Allyl bromide (0.10 mL, 1.16 mmol) was added and the mixture was stirred at r.t. for 2 h. 0.5 M aq. HCl (10 mL) was added and the aqueous layer was extracted with diethyl ether (3x 10 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaHCO₃ (20 mL) and water (20 mL) and dried over MgSO₄. Column chromatography (silica gel, 23 cm, hexane/ethyl acetate 0 vol% 50 mL, 1 vol% 300 mL, 3 vol% 200 mL, 5 vol% 100 mL) yielded 27.4 mg (0.11 mmol, 31%) of **172** as a yellow oil.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 8.15–7.95 (m, 2H, H-Ar), 7.54–7.42 (m, 2H, H-Ar), 6.05 (ddt, J = 22.6, 10.6, 5.5 Hz, 1H, allyl-H-2), 5.05 (dd, J = 10.2, 1.8 Hz, 1H, allyl-H-3), 4.91 (dd, J = 17.2,

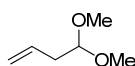
1.8 Hz, 1H, allyl-H-3), 3.91 (s, 3H, OCH₃), 3.88 (s, 3H, OCH₃), 3.64 (dt, $J = 5.4, 1.8$ Hz, 2H, allyl-H-1), 2.39 (s, 3H, ArCH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 150.3 (C-1, C-4), 150.3 (C-1, C-4), 136.7 (C-2), 128.6 (C-Ar), 127.9 (C-Ar), 127.4 (C-Ar), 127.1 (C-Ar), 125.7 (C-Ar), 125.4 (C-Ar), 122.5 (C-Ar), 122.3 (C-Ar), 115.4 (allyl-C-3), 62.5 (OCH₃), 61.5 (OCH₃), 31.4 (allyl-C-1), 12.4 (ArCH₃).

MS (+ ESI, MeOH): $m/z = 243.1360$ [M + H]⁺ calcd. 243.1380, 265.1194 [M + Na]⁺ calcd. 265.1199.

IR (solid): $\nu/\text{cm}^{-1} = 3073$ (Ar-H), 2976, 2934, 2842 (C-H), 1732, 1661, 1636, 1592 (C=C), 1456, 1376, 1352, 1292, 1266, 1193, 1096, 1076, 1057, 1014, 970, 914, 770 (Ar-H).

4,4-Dimethoxybut-1-ene (173)



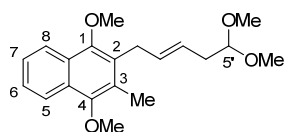
The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Al-powder (2.70 g, 100 mmol) was suspended in diethyl ether (60 mL) and a tip of a spatula HgCl₂ was added. Allyl bromide (8.60 mL, 100.0 mmol) was added at r.t. and the mixture was stirred at r.t. overnight. Additionally, diethyl ether (150 mL) was added and the mixture was cooled to -78 °C. Trimethyl orthoformate (5.40 mL, 50.0 mmol) was added and the mixture was stirred for further 15 min at -78 °C. Water (75 mL) was added and the mixture was warmed to r.t. and stirred at r.t. for 2 h. The mixture was filtered over a pad of celite and the aqueous layer was extracted with diethyl ether (3x 40 mL). The combined organic layers were washed with 2 M NaOH (30 mL) and water (30 mL) and dried over Na₂SO₄. Diethyl ether was removed under reduced pressure at 40 °C and the crude product was purified by vacuum distillation (b.p. 46 °C at 100 mbar) to yield 3.66 g (31.6 mmol, 63%) of **173** as a colorless liquid.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 5.90–5.62 (m, 1H, H-2), 5.20–4.96 (m, 2H, H-1), 4.39 (t, $J = 5.8$ Hz, 1H, H-4), 3.31 (d, $J = 1.4$ Hz, 6H, OCH₃), 2.36 (tt, $J = 7.2, 1.3$ Hz, 2H, H-3).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 133.2 (C-2), 117.6 (C-1), 104.0 (C-4), 53.0 (OCH₃), 37.5 (C-3).

MS (+ ESI, MeOH): $m/z = 139.0716$ [M + Na]⁺ calcd. 139.0730.

NMR data are in agreement with the reported values. ^[167]

(E)-2-(5',5'-Dimethoxypent-2'-en-1'-yl)-1,4-dimethoxy-3-methylnaphthalene (174)


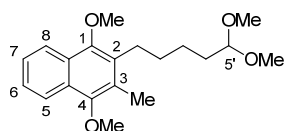
The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. 4,4-Dimethoxybut-1-en **173** (227 mg, 1.96 mmol) and naphthalene **172** (95.0 mg, 0.39 mmol) were dissolved in degassed dichloromethane (4 mL) and 2nd generation Grubbs catalyst (16.6 mg, 19.6 μ mol) was added. The mixture was stirred at 40 °C for 6 h. Once again 2nd generation Grubbs catalyst (16.6 mg, 19.6 μ mol) was added and the mixture was stirred at 40 °C overnight. The solvent was removed *in vacuum* and the crude product was purified by column chromatography (silica gel, 23 cm, toluene/ethyl acetate 0 vol% 100 mL, 5 vol% 200 mL, 10 vol% 200 mL, 15 vol% 200 mL) yielded 77.7 mg (0.24 mmol, 60%) of **174** as a yellow oil.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 8.12–8.02 (m, 2H, H-Ar), 7.51–7.44 (m, 2H, H-Ar), 5.72 (dt, J = 15.4, 5.7 Hz, 1H, H-2'), 5.40–5.28 (m, 1H, H-3'), 4.33 (t, J = 5.8 Hz, 1H, H-5'), 3.90 (s, 3H, ArOCH₃), 3.88 (s, 3H, ArOCH₃), 3.61 (dd, J = 5.7, 1.6 Hz, 2H, H-1'), 3.29 (s, 6H, 5'OCH₃), 2.40 (s, 3H, ArCH₃), 2.36–2.30 (m, 1H, H-4').

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 150.2 (C-4), 150.1 (C-1), 131.2 (C-2'), 129.1 (C-3), 127.8 (C-Ar), 127.3 (C-Ar), 127.1 (C-2), 125.6 (C-Ar), 125.5 (C-3'), 125.4 (C-Ar), 122.4 (C-Ar), 122.2 (C-Ar), 104.3 (C-5'), 62.5 (ArOCH₃), 61.4 (ArOCH₃), 52.9 (5'-OCH₃), 36.2 (C-4'), 30.4 (C-1'), 12.4 (ArCH₃).

MS (+ ESI, MeOH): m/z = 353.2095 [M + Na]⁺ calcd. 353.1723.

IR (solid): ν /cm⁻¹ = 3069 (Ar-H), 2987 2935, 2834 (C-H), 1591 (C=C), 1456, 1375, 1352, 1267, 1194, 1124, 1097, 1069, 1014, 970, 772 (Ar-H), 690.

2-(5',5'-Dimethoxypent-1'-yl)-1,4-dimethoxy-3-methylnaphthalene (181)


Pd on activated charcoal (10%) (25.0 mg, 24.0 μ mol) was added to a solution of olefin **174** (77.7 mg, 0.24 mmol) in methanol (3 mL). The reaction mixture was degassed (3x vacuum/argon) and stirred at r.t. for 1.5 h under H₂-atmosphere (1 atm.). The solution was filtered over celite and the solvent was removed *in vacuum* to yield 78.0 mg (0.24 μ mol, 98%) of **181** as brown oil.

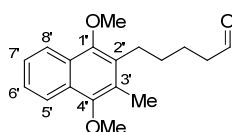
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 8.06–8.00 (m, 2H, H-7, H-6), 7.44 (dt, J = 6.4, 3.4 Hz, 2H, H-5, H-8), 4.39 (t, J = 5.7 Hz, 1H, H-5'), 3.89 (s, 3H, ArOCH₃), 3.86 (s, 3H, ArOCH₃), 3.33 (s, 6H,

5'-OCH₃), 2.84–2.76 (m, 2H, H-1'), 2.41 (s, 3H, ArCH₃), 1.72–1.66 (m, 2H, H-4'), 1.62–1.57 (m, 2H, H-2'), 1.56–1.50 (m, 2H, H-3').

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 150.2 (C-4), 149.8 (C-1), 131.7 (C-2), 127.4 (C-Ar), 127.2 (C-Ar), 126.4 (C-3), 125.4 (C-Ar), 125.3 (C-Ar), 122.3 (C-Ar), 122.2 (C-Ar), 104.7 (C-5'), 62.2 (ArOCH₃), 61.3 (ArOCH₃), 52.8 (5'-OCH₃), 32.4 (C-4'), 30.2 (C-2'), 27.4 (C-1'), 25.2 (C-3'), 12.3 (ArCH₃).

MS (+ ESI, MeOH): *m/z* = 355.1895 [M + Na]⁺ calcd. 355.1880.

5-(1',4'-Dimethoxy-3'-methylnaphthalen-2'-yl)pentanal (175)



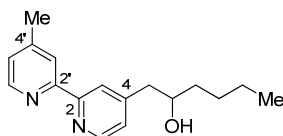
Acetal **181** (78.0 mg, 0.23 mmol) was dissolved in chloroform (6 mL) and cooled to 0 °C. Then aq. trifluoroacetic acid (50 vol%, 3 mL) was slowly added and the mixture was stirred at 0 °C for 1.5 h. Sat. aq. NaHCO₃ was added until no gas evolution was visible and the solution became slightly basic. The aqueous layer was extracted with dichloromethane (3x 20 mL). The combined organic layers were washed with water (20 mL) and dried over Na₂SO₄ to yield 65.8 mg (0.23 mmol, 98%) of **175** as yellow oil.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 9.84–9.74 (m, 1H, H-1), 8.07–8.00 (m, 2H, H-6', H-7'), 7.48–7.43 (m, 2H, H-5', H-8'), 3.90 (s, 3H, OCH₃), 3.87 (s, 3H, OCH₃), 2.86–2.80 (m, 2H, H-5), 2.51 (td, *J* = 7.4, 1.8 Hz, 2H, H-2), 2.41 (s, 3H, ArCH₃), 1.84–1.74 (m, 2H, H-3, H-4), 1.66–1.58 (m, 2H, H-3, H-4).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 202.8 (C-1), 150.3 (C-1', C-4'), 150.0 (C-1', C-4'), 131.2 (C-2'), 127.6 (C-Ar), 127.3 (C-Ar), 126.4 (C-Ar), 125.6 (C-Ar), 125.5 (C-Ar), 122.4 (C-Ar), 122.3 (C-Ar), 61.4 (OCH₃), 43.9 (C-2), 29.8 (C-3), 27.2 (C-5), 22.5 (C-4), 12.5 (ArCH₃).

MS (+ ESI, MeOH): *m/z* = 309.1461 [M + Na]⁺ calcd. 309.1461.

1-(4'-Methyl-2,2'-bipyridin-4-yl)hexan-2-ol (182)



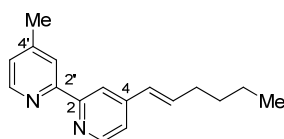
The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Diisopropylamine (0.15 mL, 1.11 mmol) was dissolved in THF (5 mL) and cooled to –78 °C. *n*-Butyllithium (0.40 mL,

0.99 mmol, 2.5 M in hexane) was slowly added and the mixture was stirred at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 5 min, at r.t. for 10 min and cooled again down to $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridine (184 mg, 1.00 mmol, dissolved in THF, 5 mL) was added and the mixture was stirred at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 5 min, at r.t. for 2 h and cooled again down to $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pentanal (0.11 mL, 1.00 mmol, dissolved in THF, 2 mL) was slowly added and the mixture was stirred at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 5 min and at r.t. for 1 h. Sat. aq. NH_4Cl (20 mL) was added and the aqueous layer was extracted with dichloromethane (3x 20 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaCl (15 mL) and dried over Na_2SO_4 . Column chromatography (silica gel, deactivated, 21 cm, dichloromethane/methanol (with $\sim 7\text{ N NH}_3$) 0 vol% 100 mL, 1 vol% 200 mL, 2 vol% 400 mL, 2 vol% 300 mL) yielded 186 mg (0.69 mmol, 69%) of **182** as a light yellow oil.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 8.52 (m, 2H, bpy H-6, H-6'), 8.34–8.18 (m, 2H, bpy H-3, H-3'), 7.23–7.08 (m, 2H, bpy H-5, H-5'), 3.94 (m, 1H, H-2), 3.68–3.53 (m, 2H, H-1), 2.89 (dd, $J = 13.6, 4.0\text{ Hz}$, 1H, H-3), 2.76 (dd, $J = 13.8, 8.4\text{ Hz}$, 1H, H-3), 1.57–1.50 (m, 2H, H-4), 1.36–1.30 (m, 2H, H-5), 0.89 (t, $J = 7.1\text{ Hz}$, 3H, CH_2CH_3).

MS (+ ESI, MeOH): $m/z = 271.1815$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ calcd. 271.1805.

(E)-4-(Hex-1-enyl)-4'-methyl-2,2'-bipyridine (**183**)

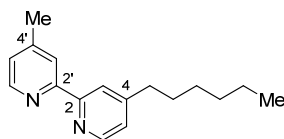


The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Alcohol **182** (41.0 mg, 0.15 mmol) was dissolved in toluene (5 mL) and *p*-toluenesulfonic acid monohydrate (28.8 mg, 0.15 mmol) was added. The mixture was stirred at $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 18 h. After cooling to r.t. toluene was removed *in vacuo*. The crude product was dissolved in dichloromethane (10 mL) and washed with water (3x 10 mL) and dried over Na_2SO_4 to yield 34.7 mg (0.14 mmol, 91%) of **183** as a light yellow oil.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 8.55 (m, 2H, bpy H-6, H-6'), 8.33 (s, 1H, bpy H-3'), 8.23 (s, 1H, bpy H-6), 7.24–7.21 (m, 1H, bpy H-5'), 7.16 (d, $J = 5.0\text{ Hz}$, 1H, bpy H-5), 6.63 (dt, $J = 15.8, 7.0\text{ Hz}$, 1H, H-2), 6.42 (d, $J = 15.8\text{ Hz}$, 1H, H-1), 2.45 (s, 3H, bpy CH_3), 2.27 (qd, $J = 7.1, 1.4\text{ Hz}$, 2H, H-3), 1.52–1.45 (m, 2H, H-4), 1.38 (dq, $J = 14.3, 7.2\text{ Hz}$, 2H, H-5), 0.93 (t, $J = 7.3\text{ Hz}$, 3H, CH_2CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 149.0 (bpy, C-Ar), 137.2 (C-2), 127.9 (C-1), 125.0 (bpy, C-Ar), 124.5 (bpy, C-Ar), 123.3 (bpy, C-Ar), 123.1 (bpy, C-Ar), 122.3 (bpy, C-Ar), 120.9 (bpy, C-Ar), 118.3 (bpy, C-Ar), 32.9 (C-3), 31.2 (C-4), 22.4 (C-5), 21.4 (bpy, CH_3), 14.1 (C-6).

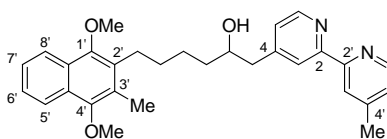
MS (+ ESI, MeOH): $m/z = 253.1974$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ calcd. 253.1699.

4-Hexyl-4'-methyl-2,2'-bipyridine (184)

Pd on activated charcoal (10%) (15.0 mg, 14.0 μmol) was added to a solution of olefin **183** (36.5 mg, 0.14 mmol) in methanol (3 mL). The reaction mixture was degassed (3x vacuum/argon) and stirred at r.t. for 1 h under H_2 -atmosphere (1 atm.). The solution was filtered over celite and the solvent was removed *in vacuum* to yield 36.0 mg (0.14 mmol, quant.) of **184** as a light yellow oil.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 8.59–8.46 (m, 2H, bpy H-Ar), 8.22 (d, J = 9.2 Hz, 2H, bpy H-Ar), 7.20–6.74 (m, 2H, bpy H-Ar), 2.42 (s, 3H, ArCH_3), 1.91–0.97 (m, 8H, CH_2), 0.91–0.81 (m, CH_2CH_3).

MS (+ ESI, MeOH): m/z = 255.2084 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ calcd. 255.1861.

6-(1',4'-Dimethoxy-3'-methylnaphthalen-2'-yl)-1-(4'-methyl-2,2'-bipyridin-4-yl)hexan-2-ol (176)

The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Diisopropylamine (0.10 mL, 0.66 mmol) was dissolved in THF (3 mL) and cooled to $-78\text{ }^\circ\text{C}$. *n*-Butyllithium (0.23 mL, 0.58 mmol, 2.5 M in hexane) was slowly added and the mixture was stirred at $-78\text{ }^\circ\text{C}$ for 5 min, at r.t. for 10 min and cooled again down to $-78\text{ }^\circ\text{C}$. 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridine (111 mg, 0.60 mmol, dissolved in THF, 3 mL) was added and the mixture was stirred at $-78\text{ }^\circ\text{C}$ for 5 min, at r.t. for 2 h and cooled again down to $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Aldehyde **175** (57.0 mg, 0.20 mmol, dissolved in THF, 2 mL) was slowly added and the mixture was stirred at $-78\text{ }^\circ\text{C}$ for 5 min and at r.t. for 1 h. Sat. aq. NH_4Cl (10 mL) was added and the aqueous layer was extracted with THF (3x 15 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaCl (10 mL) and dried over Na_2SO_4 . Column chromatography (silica gel, deactivated, 21 cm, dichloromethane/methanol (with $\sim 7\text{ N NH}_3$) 0 vol% 100 mL, 1 vol% 100 mL, 2 vol% 200 mL) yielded 56.0 mg (0.12 mmol, 60%) of **176** as a light yellow oil.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 8.57–8.47 (m, 2H, bpy, H-6, bpy, H-6'), 8.26 (s, 1H, bpy, H-3'), 8.21 (s, 1H, bpy, H-3), 8.09–7.95 (m, 2H, H-6', H-7'), 7.49–7.35 (m, 2H, H-5', H-8'), 7.18–7.09 (m, 2H, bpy H-5, bpy H-5'), 3.96 (s, 1H, H-2), 3.86 (s, 3H, OCH_3), 3.84 (s, 3H, OCH_3), 2.88 (dd, J = 13.6, 4.1 Hz, 1H, H-1), 2.83–2.74 (m, 3H, H-6, H-1), 2.42 (s, 3H, bpy CH_3), 2.38 (s, 3H, ArCH_3), .66–1.54 (m, 3H, H-4-H, H-3) 1.54–1.49 (m, 1H, H-3).

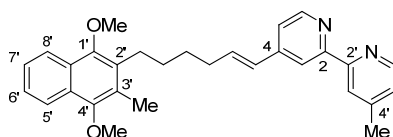
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 150.2 (C-1', C-4'), 149.9 (C-1', C-4'), 149.1 (bpy C-6'), 148.9 (bpy C-6), 142.3 (bpy C-Ar), 131.6 (bpy C-Ar), 127.5 (C-Ar), 127.2 (C-Ar), 126.5 (C-Ar), 125.43

(C-Ar), 125.38 (C-5', C-8'), 125.1 (bpy C-5'), 124.9 (bpy C-5), 122.3 (C-6', C-7'), 122.2 (bpy C-3, C-3'), 71.9 (C-2), 62.2 (OCH₃), 61.4 (OCH₃), 43.7 (C-3), 37.1 (C-4), 30.2 (C-5), 27.3 (C-6), 26.0 (C-1), 21.3 (bpy CH₃), 12.4 (ArCH₃).

MS (+ ESI, MeOH): $m/z = 471.2646$ [M + H]⁺ calcd. 471.2642, 493.2461 [M + Na]⁺ calcd. 493.2462.

IR (solid): $\nu/\text{cm}^{-1} = 3367$ (-OH), 3059 (Ar-H), 2932, 2857 (C-H), 1595 (C=C), 1554, 1456, 1376, 1352, 1268, 1194, 1146, 1096, 1053, 1028, 1013, 970, 903, 823, 772 (Ar-H), 732, 689, 670 cm^{-1} .

(E)-4-(6-(1',4'-Dimethoxy-3'-methylnaphthalen-2'-yl)hex-1-enyl)-4'-methyl-2,2'-bipyridine(185)



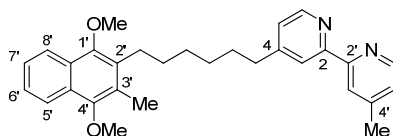
The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Alcohol **176** (33.9 mg, 72.0 μmol) was dissolved in toluene (5 mL) and *p*-toluenesulfonic acid monohydrate (13.7 mg, 72.0 μmol) was added. The mixture was stirred at 120 °C for 22 h. After cooling to r.t. toluene was removed *in vacuo*. The crude product was dissolved in dichloromethane (20 mL) and washed with sat. aq. NaHCO₃ (25 mL), sat. aq. NaCl (15 mL) and dried over Na₂SO₄. Column chromatography (silica gel, deactivated, 18 cm, hexane/dichloromethane 50 vol% 50 mL, 60 vol% 50 mL, 70 vol% 50 mL, 80 vol% 50 mL, 90 vol% 100 mL, 100 vol% 100 mL) yielded 22.8 mg (50.4 μmol , 70%) of **185** as a light yellow oil.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta/\text{ppm} = 8.56$ (s, 2H, bpy H-Ar), 8.35 (s, 1H, bpy H-Ar), 8.24 (s, 1H, bpy H-Ar), 8.07–8.00 (m, 2H, H-6', H-7'), 7.45 (dd, $J = 6.4, 3.3$ Hz, 2H, H-5', H-8'), 7.18 (m, 2H, bpy H-Ar), 6.65 (dd, $J = 14.7, 6.6$ Hz, 1H, H-2), 6.43 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H, H-1), 3.90 (s, 3H, OCH₃), 3.86 (s, 3H, OCH₃), 2.89–2.80 (m, 2H, H-6), 2.44 (s, 3H, bpy CH₃), 2.41 (s, 3H, ArCH₃), 2.38–2.29 (m, 2H, H-3), 1.71–1.60 (s, 4H, H-4, H-5).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): $\delta/\text{ppm} = 156.3$ (bpy C-Ar), 155.8 (bpy C-Ar), 150.3 (C-1', C-4'), 150.0 (C-1', C-4'), 149.3 (bpy C-Ar), 148.9 (bpy C-Ar), 146.6 (bpy C-Ar), 136.7 (C-2), 131.6 (bpy C-Ar), 128.2 (C-1), 127.5 (C-Ar), 127.3 (C-Ar), 126.5 (C-Ar), 125.5 (C-Ar), 125.4 (C-5', C-8'), 124.9 (bpy C-Ar), 122.4 (C-6', C-7'), 122.3 (bpy C-Ar), 120.9 (bpy C-Ar), 118.3 (bpy C-Ar), 62.3 (OCH₃), 61.4 (OCH₃), 33.2 (C-3), 30.0 (C-4, C-5), 29.4 (C-4, C-5), 27.3 (C-6), 21.4 (bpy CH₃), 12.5 (ArCH₃).

MS (+ ESI, MeOH): $m/z = 453.2551$ [M + H]⁺ calcd. 453.2537, 475.2365 [M + Na]⁺ calcd. 475.2356.

IR (solid): $\nu/\text{cm}^{-1} = 3060$ (Ar-H), 2925, 2856 (C-H), 1727, 1657, 1595 (C=C), 1555, 1457, 1375, 1353, 1291, 1097, 992, 970, 827, 771 (Ar-H), 717 cm^{-1} .

4-(6-(1',4'-Dimethoxy-3'-methylnaphthalen-2'-yl)hexyl)-4'-methyl-2,2'-bipyridine (186)


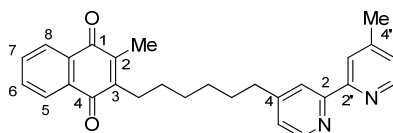
Pd on activated charcoal (10%) (14.0 mg, 13.2 μmol) was added to a solution of olefin **185** (25.0 mg, 56.0 μmol) in ethanol (5 mL). The reaction mixture was degassed (3x vacuum/argon) and stirred at r.t. for 67 h under H_2 -atmosphere (1 atm.). The solution was filtered over celite and the solvent was removed *in vacuo*. Column chromatography (silica gel, deactivated, 24 cm, dichloromethane 200 mL) yielded 15.7 mg (34.8 μmol , 76%) of **186** as a light yellow oil.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 8.54 (d, J = 5.2 Hz, 1H, bpy H-6, H-6'), 8.53 (d, J = 5.2 Hz, 1H, bpy H-6, H-6'), 8.22 (s, 2H, bpy H-3, H-3'), 8.02 (ddd, J = 13.3, 6.8, 3.3 Hz, 2H, H-6', H-7'), 7.44 (dd, J = 6.4, 3.3 Hz, 2H, H-5', H-8'), 7.12 (d, J = 4.4 Hz, 2H, bpy H-5, H-5'), 3.88 (s, 3H, 1-OCH₃), 3.85 (s, 3H, 4-OCH₃), 2.83–2.74 (m, 2H, H-6), 2.74–2.66 (m, 2H, H-1), 2.43 (s, 3H, bpy CH₃), 2.39 (s, 3H, ArCH₃), 1.72 (dt, J = 15.1, 7.7 Hz, 2H, H-2), 1.58–1.42 (m, 6H, H-5, H-4, H-3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 156.2 (bpy C-2, C-2'), 153.0 (bpy C-4), 150.2 (C-4'), 149.9 (C-1'), 149.11 (bpy C-6, C-6'), 149.05 (bpy C-6, C-6'), 148.3 (bpy C-4'), 131.9 (C-2', C-3'), 127.5 (C-4a, C-8a), 127.3 (C-4a, C-8a), 126.6 (C-2', C-3'), 125.41 (C-5', C-8'), 125.36 (C-5', C-8'), 124.8 (bpy C-5'), 124.1 (bpy C-5), 122.4 (C-6', C-7'), 122.3 (C-6', C-7'), 122.2 (bpy C-3'), 121.5 (bpy C-3), 62.3 (1-OCH₃), 61.4 (4-OCH₃), 35.7 (C-1), 30.5 (C-5), 30.4 (C-2), 30.0 (C-3), 29.3 (C-4), 27.5 (C-6), 21.3 (bpy CH₃), 12.4 (ArCH₃).

MS (+ ESI, MeOH): m/z = 455.2701 [$\text{M} + \text{H}$]⁺ calcd. 455.2693, 477.2523 [$\text{M} + \text{Na}$]⁺ calcd. 477.2512.

IR (solid): ν/cm^{-1} = 3053 (Ar-H), 2926, 2854 (C-H), 1655, 1594 (C=C), 1553, 1497, 1456, 1375, 1352, 1261, 1193, 1174, 1153, 1094, 1050, 1027, 1014, 992, 971, 907, 864, 821, 803, 769 (Ar-H), 730, 688, 670 cm^{-1} .

2-Methyl-3-(6-(4'-methyl-2,2'-bipyridin-4-yl)hexyl)naphthalene-1,4-dione (177)


Naphthalene **186** (19.0 mg, 41.6 μmol) was dissolved in MeCN/water (4 mL, 3:1) and cooled to 0 °C. Ceric ammonium nitrate (72.0 mg, 131 μmol , dissolved in MeCN/water, 2mL, 1:1) was slowly added and the mixture was stirred at 0 °C for 30 min and at r.t. for further 15 min. Water (10 mL) and dichloromethane (20 mL) were added. The aqueous layer was extracted with dichloromethane (20 mL) and the combined organic layers were washed with water (10 mL), sat. aq. NaCl (15 mL) and dried over Na_2SO_4 . Column chromatography (silica gel, deactivated, 18 cm, hexane/dichloromethane

50 vol% 50 mL, 60 vol% 50 mL, 70 vol% 50 mL, 80 vol% 50 mL, 100 vol% 50 mL) yielded 9.0 mg (21.2 μmol , 51%) of **177** as a light yellow oil.

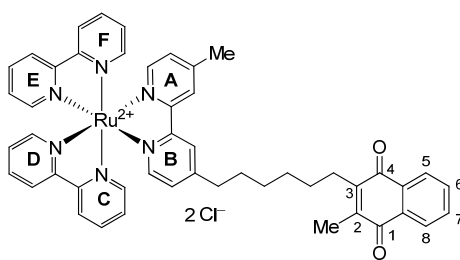
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 8.48 (d, J = 7.9 Hz, 1H, bpy H-6, H-6'), 8.47 (d, J = 7.7 Hz, 1H, bpy H-6, H-6'), 8.11 (s, 2H, bpy H-3, H-3'), 8.05–7.95 (m, 2H, H-6, H-7), 7.64 (dd, J = 5.8, 3.3 Hz, 2H, H-5, H-8), 7.15–7.10 (m, 2H, bpy H-5, H-5'), 2.72–2.64 (m, 2H, H-6'), 2.63–2.51 (m, 2H, H-1'), 2.41 (s, 3H, bpy CH_3), 2.12 (s, 3H, ArCH_3), 1.66 (dt, J = 14.9, 7.8 Hz, 2H, H-5'), 1.45–1.33 (m, 6H, H-2', H-3', H-4').

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 185.6 (C-1, C-4), 184.9 (C-1, C-4), 153.7 (2x bpy C-Ar), 149.1 (2x bpy C-Ar), 148.70 (bpy C-6, C-6'), 148.67 (bpy C-6, C-6'), 147.5 (C-2, C-3), 143.3 (C-2, C-3), 133.48 (C-5, C-8), 133.45 (C-5, C-8), 132.19 (C-4a, C-8a), 132.16 (C-4a, C-8a), 126.3 (C-6, C-7), 126.2 (C-6, C-7), 125.0 (bpy C-5'), 124.3 (bpy C-5), 122.6 (bpy C-3'), 121.8 (bpy C-3), 35.5 (C-6'), 30.2 (C-5'), 29.8 (C-2'), 29.1 (C-3', C-4'), 28.6 (C-3', C-4'), 27.1 (C-1'), 21.3 (bpy CH_3), 12.7 (ArCH_3).

MS (+ ESI, MeOH): m/z = 425.2236 $[\text{M} + \text{H}]^+$ calcd. 425.2224.

IR (solid): ν/cm^{-1} = 3094, 3055 ($\text{CH}_{\text{aromatic}}$), 2925, 2854 ($\text{CH}_{\text{aliphatic}}$), 1659 (C=O), 1595 (C=C), 1574, 1555, 1490, 1456, 1442, 1376, 1324, 1288, 1262, 1200, 1091, 1063, 992, 930, 828, 715, 692, 670 cm^{-1} .

[Ruthenium(2,2'-bipyridine)₂(2-methyl-3-(6-(4'-methyl-2,2'-bipyridin-4-yl)hexyl)naphthalene-1,4-dione)](Cl)₂ (178**)**



The reaction was performed under an inert gas atmosphere. Bipyridine **177** (9.0 mg, 21.2 μmol) and complex **154** (15.4 mg, 31.8 μmol) were dissolved in EtOH/water mixture (75%, 2 mL) and purged for 15 min with argon. The mixture was stirred at 85 °C for 18 h. The solvent was removed *in vacuum*. Size exclusion chromatography (Sephadex LH-20, 29 cm, MeOH) yielded 16.0 mg (17.6 μmol , 83%) of **178** as a red solid.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD): δ/ppm = 8.73–8.69 (m, 4H, ring C, D, E, F H-3), 8.64 (s, 1H, ring A H-3), 8.61 (s, 1H, ring B H-3), 8.14–8.09 (m, 4H, ring C, D, E, F H-4), 8.07–8.01 (m, 1H, H-6, H-7), 8.00–7.93 (m, 1H, H-6, H-7), 7.85–7.80 (m, 4H, ring C, D, E, F H-6), 7.80–7.70 (m, 2H, H-5, H-8), 7.65 (d, J = 5.8 Hz, 1H, ring B H-6), 7.61 (d, J = 5.8 Hz, 1H, ring A H-6), 7.51–7.46 (m, 4H, ring C, D, E, F H-5), 7.36 (dd, J = 5.8, 1.6 Hz, 1H, ring B H-5), 7.34 (dd, J = 5.8, 1.8 Hz, 1H, ring A H-5),

2.94–2.81 (m, 2H, H-6'), 2.74–2.59 (m, 2H, H-1'), 2.58 (s, 3H, ring A CH₃), 2.15 (s, 3H, ArCH₃), 1.83–1.69 (m, 2H, H-5'), 1.65–1.31 (m, 6H, H-2', H-3', H-4').

¹³C-NMR (126 MHz, CD₃OD): δ/ppm = 186.3 (C-1), 185.9 (C-4), 158.64 (ring C, D, E, F C-2), 158.63 (ring C, D, E, F C-2), 158.58 (ring C, D, E, F 2x C-2), 158.2 (ring B C-2), 158.1 (ring A C-4), 156.5 (ring B C-4), 152.64 (ring C, D, E, F C-6), 152.62 (ring C, D, E, F C-6), 152.54 (ring C, D, E, F C-6), 152.51 (ring C, D, E, F C-6), 152.1 (ring A C-2), 151.9 (ring B C-6), 151.7 (ring A C-6'), 148.4 (C-2, C-3), 144.5 (C-2, C-3), 139.05 (ring C, D, E, F 2x C-4), 139.04 (ring C, D, E, F 2x C-4), 134.71 (C-5, C-8), 134.66 (C-5, C-8), 133.5 (C-4a, C-8a), 133.4 (C-4a, C-8a), 129.7 (ring A C-5), 129.0 (ring B C-5), 128.9 (ring C, D, E, F 2x C-5), 128.8 (ring C, D, E, F 2x C-5), 127.1 (C-6, C-7), 127.0 (C-6, C-7), 126.4 (ring A C-3'), 125.7 (ring B C-3), 125.59 (ring C, D, E, F 2x C-3), 125.57 (ring C, D, E, F 2x C-3), 36.2 (C-6'), 31.0 (C-5'), 30.5 (C-2'), 29.9 (C-3', C-4'), 29.4 (C-3', C-4'), 27.6 (C-1'), 21.2 (ring A CH₃), 12.7 (ArCH₃).

MS (+ ESI, MeOH): *m/z* = 419.1285 [M – 2Cl]²⁺ calcd. 419.1279.

IR (film): ν/cm^{-1} = 3359 (H₂O), 3065, 3011 (CH_{aliphatic}), 2959, 2923, 2853 (CH_{aliphatic}), 1728 (C=O), 1658, 1616, 1600 (C=C), 1462 (CH₃), 1444, 1420, 1376, 1338, 1294, 1259, 1197, 1055, 1016, 864, 773 (Ar-H), 730, 695, 660.

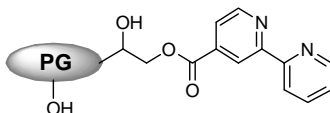
UV/Vis (*c* = 1 · 10⁻⁵ M, MeCN): λ/nm ($\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 287 (63500 ± 1200), 435 (10400 ± 100), 453 (11400 ± 100).

Luminescence (*c* = 1 · 10⁻⁶ M, excitation 440 nm, MeCN): λ/nm = 619.

9.3 Part II

9.3.1 Synthesis of Polymer Bipyridine Conjugates²³

hPG-2,2'-bipyridine-4-carboxylic acid hPG_{8.8kDa}(bpy)_{0.15} (**188**)



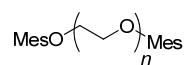
The reaction was performed under an inert gas atmosphere and exclusion of water. Bipyridine **119c** (561 mg, 2.80 mmol), hPG_{8.8kDa}-OH **187**²⁴ (1.00 g, 14.0 mmol OH-groups), EDC (698 mg, 3.64 mmol) and HOBt (492 mg, 3.64 mmol) were dissolved in DMF (10 mL). The mixture was stirred at r.t. for 48 h. Purification was done by ultrafiltration (MeOH, membrane with MWCO 1 kDa) to yield 1.03 g (78%, 2.15 mmol ligand/g hPG) hPG_{8.8kDa}(bpy)_{0.15} **188** as pink oil.

¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD): δ /ppm = 8.80 (m, H-Ar), 8.65 (m, H-Ar), 8.34 (m, H-Ar) 7.91 (m, H-Ar), 7.43 (m, H-Ar), 4.81 (s, OH), 3.87–3.52 (m, hPG backbone), 0.83 (s, hPG-starter).

¹³C-NMR (101 MHz, CD₃OD): δ /ppm = 166.6 (C=O), 158.4 (C-2, C-2'), 156.4 (C-2,C-2'), 151.8 (C-6), 150.8 (C-6'), 140.3 (C-4), 139.2 (C-4'), 126.1 (C-5'), 124.5 (C-5), 123.0 (C-3'), 121.8 (C-3), 81.7–63.1 (hPG backbone).

IR (film): ν /cm⁻¹ = 3371 (-OH), 2873 (C-H), 1727 (C=O), 1653, 1586, 1558, 1459, 1396, 1304, 1257, 1067 (C-O), 929, 866, 800, 762, 659.

PEG-dimesylate (**190a**) and (**190b**)



PEG (30.0 g, 40.0 mmol OH-groups, M_n = 1.5 kDa) was melted in high vacuum to remove traces of water. After cooling to r.t. it was dissolved in anhydrous dichloromethane (300 mL) under argon atmosphere. Dry triethylamine (11.1 mL, 80.0 mmol) was added while stirring the mixture and cooling with an ice bath, followed by dropwise addition of mesyl chloride (4.64 mL, 60.0 mmol). The reaction was allowed to proceed overnight under argon. For better handling, the reaction mixture was then divided into two halves and each half was added to a separating funnel containing dichloromethane (600 mL) and brine (75 mL). The organic layers were washed with brine (2x 75 mL), recombined, dried over MgSO₄ and concentrated *in vacuo*. The residue was precipitated in diethyl ether (250 mL)

²³ PEG-dimesylate **190a**, **b**, PEG-diamine **191a**, **b**, PEG-(bpy)₂ **192**, **193a**, **b** were prepared by Torsten Rossow (Seiffert research group, Freie Universität Berlin).

²⁴ hPG_{8.8kDa}-OH **187** was prepared by Florian Paulus (Haag research group, Freie Universität Berlin); M_w = 12.8 kDa, M_n = 8.8 kDa.

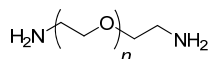
while stirring vigorously for 2 h, filtered and washed again with diethyl ether to remove traces of excess amine and sulfonyl chloride. Drying in high vacuum yielded 29.7 g (17.9 mmol, 90%) of **190a** as a white solid.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ/ppm = 4.31 (m, 4H, SO₂OCH₂), 3.60–3.39 (m, 135H, PEG backbone), 3.17 (s, 6H, CH₃SO₂).

PEG-dimesylate **190b** was prepared analogously with PEG (37.8 g, 12.6 mmol OH-groups, *M_n* = 6.0 kDa), triethylamine (8.70 mL, 63.0 mmol) and mesyl chloride (4.64 mL, 60.0 mmol) in dichloromethane (300 mL) yielding 34.3 g (5.62 mmol, 89%) of **190b** as a white solid.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ/ppm = 4.31 (m, 4H, SO₂OCH₂), 3.62–3.39 (m, 549H, PEG backbone), 3.17 (s, 6H, CH₃SO₂).

PEG-diamine (**191a**) and (**191b**)

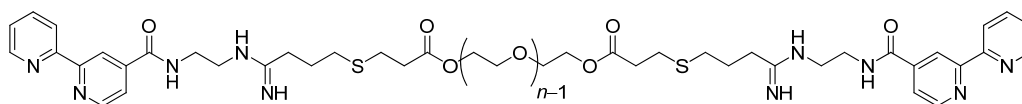


PEG-dimesylate **190a** (27.8 g, 37.1 mmol OMes-groups, *M_n* = 1.5 kDa) was added to a 25-% aqueous ammonia solution (150 mL) and stirred for 4 days at r.t. in a sealed flask. Ammonia was evaporated in high vacuum and the pH of the aqueous solution was raised to 13 through the dropwise addition of 1 N NaOH. The solution was extracted with dichloromethane (3x 100 mL). The organic layers were combined and concentrated *in vacuum*. The product was precipitated in diethyl ether while stirring vigorously for 2 h, filtered and washed again with diethyl ether. Drying in high vacuum yielded product **191a** as a white solid 20.5 g (13.7 mmol, 74%).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ/ppm = 3.60–3.39 (m, 135H, PEG backbone), 2.64 (t, *J* = 4.4 Hz, 4H, CH₂CH₂NH₂) ppm.

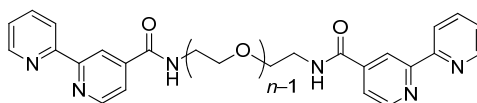
PEG-diamine **191b** was prepared analogously with PEG-dimesylate **190a** (30.0 g, 10.0 mmol OMes-groups, *M_n* = 6.0 kDa) and 25-% aqueous ammonia solution (150 mL) yielding 28.8 g (4.80 mmol, 96%) of **191b** as a white solid.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ/ppm = 3.62–3.39 (m, 543H, PEG backbone), 2.61 (t, *J* = 4.4 Hz, 4H, CH₂CH₂NH₂) ppm.

PEG_{6.0kDa}(bpy)₂ (192)

PEG-diacrylate **189** (2.00 g, 0.67 mmol acrylate-groups, $M_n = 6.0$ kDa), bipyridine **122** (356 mg, 1.78 mmol) were dissolved in phosphate buffered saline (35 mL, with 5 mM EDTA). Iminothiolane hydrochloride (151 mg, 1.10 mmol) was added and the reaction mixture was stirred at r.t. overnight. Purification was done by dialysis (water) and freeze drying to yield 2.20 g (0.34 mmol, quant.) of **192** as a white solid.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ /ppm = 9.88 (s, 2H, NH), 8.81–8.75 (m, 4H, H-Ar), 8.71–8.66 (m, 2H, H-Ar), 8.37 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, H-Ar), 7.98–7.89 (m, 4H, H-Ar), 7.49–7.42 (m, 2H, H-Ar), 4.08 (t, $J = 4.6$ Hz, 4H, CH₂NHCNH), 4.05–3.30 (m, 545 H, PEG backbone), 3.30–3.27 (m, 4H, CH₂NHC(O)), 2.87 (s, 2H, SCH₂CH₂C(O)O), 2.66–2.58 (m, 6H, SCH₂CH₂C(O)O, SCH₂CH₂C(O)O), 2.55–2.49 (m, 4H, NHCH₂CH₂CH₂S), 2.43–2.35 (m, 4H, NHCH₂CH₂CH₂S), 1.87–1.68 (m, 4H, NHCH₂CH₂CH₂S).

PEG_{1.5kDa}(bpy)₂ (193a) and PEG_{6.0kDa}(bpy)₂ (193b)

PEG-diamine **191a** (5.00 g, 6.70 mmol NH₂-groups, $M_n = 1.5$ kDa) was melted in high vacuum to remove traces of water. After cooling to r.t. the PEG was dissolved in anhydrous DMF (30 mL) under argon atmosphere. Bipyridine **119c** (2.00 g, 10.0 mmol), dry triethylamine (4.16 mL, 30.0 mmol), HOBt (1.49 g, 11.0 mmol) and EDC (2.11 g, 11.0 mmol) were added and the reaction mixture was stirred at r.t. overnight. DMF was evaporated; the residue was dissolved in dichloromethane and washed with water (3x). The organic phase was dried over MgSO₄ and then precipitated in cold diethyl ether to yield 3.75 g (2.50 mmol, 75%) of **193a** as a white solid.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ /ppm = 9.00 (t, 2H, $J = 5.5$ Hz, NH), 8.82 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H, H-Ar), 8.78 (s, 2H, H-Ar), 8.74–8.72 (m, 2H, H-Ar), 8.41 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, H-Ar), 7.98 (dt, $J = 7.7$, 1.8 Hz, 2H, H-Ar), 7.81 (dd, $J = 5.1$, 1.8 Hz, 2H, H-Ar), 7.50 (ddd, $J = 7.5$, 4.7, 1.2 Hz, 2H, H-Ar), 3.60–3.39 (m, 135 H, PEG backbone).

PEG_{6.0kDa}(bpy)₂ **193b** was prepared analogously with PEG-diamine **191b** (10.0 g, 3.34 mmol NH₂-groups, $M_n = 6.0$ kDa), bipyridine **119c** (1.00 g, 5.00 mmol), dry triethylamine (2.10 mL, 15.0 mmol), HOBt (724 mg, 5.34 mmol) and EDC (1.02 g, 5.34 mmol) in DMF (20 mL) yielding 9.72 g (1.52 mmol, 91%) of **193b** as a white solid.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ /ppm = 9.00 (t, J = 5.2 Hz, 2H, NH), 8.82 (d, J = 5.0 Hz, 2H, H-Ar), 8.78 (s, 2H, H-Ar), 8.83–8.72 (m, 2H, H-Ar), 8.42 (d, J = 7.9 Hz, 2H, H-Ar), 7.98 (dt, J = 7.7, 1.8 Hz, 2H, H-Ar), 7.82 (dd, J = 5.0, 1.7 Hz, 2H, H-Ar), 7.50 (ddd, J = 7.5, 4.8, 1.2 Hz, 2H, H-Ar), 3.62–3.39 (m, 543 H, PEG backbone).

9.3.2 Synthesis of Hydrogels

Hydrogel (194) with hPG_{8.8kDa}(bpy)_{0.15} (188) and FeCl₂ · 4 H₂O

hPG_{8.8kDa}(bpy)_{0.15} **188** (20.0 mg, 43.0 μ mol ligand) was dissolved in aq. hydrochloric acid (100 μ L, pH 2.7) and FeCl₂ · 4 H₂O solution (100 μ L, 0.33 mmol, 3.3 M in water) was added to the polymer solution. A solid hydrogel was formed.

Preparation for UV/Vis characterization: In a volumetric flask (10 mL) a stock solution of hPG_{8.8kDa}(bpy)_{0.15} **188** ($c(\text{ligand}) = 0.01$ M) was prepared from hPG_{8.8kDa}(bpy)_{0.15} **188** (46.5 mg, 0.10 mmol ligand) and hydrochloric acid (0.20 ml, 1 M in water) in water. In a second volumetric flask (10 mL) a stock solution of iron(II) chloride ($c(\text{Fe}^{2+}) = 0.1$ M) was prepared from iron(II) chloride tetrahydrate (199 mg, 1.00 mmol) in water. The iron(II) chloride solution was added to the polymer solution. Complexation was done with a Fe²⁺/ligand ratio of 1:1, 1:2 and 1:3 according to the data in Table 9.4.

Table 9.4: Conditions for the complexation of hPG_{8.8kDa}(bpy)_{0.15} **188** and iron(II) chloride tetrahydrate (total volume 10 mL, filled up with water).

Entry	Ratio (Fe ²⁺ /ligand)	Volume (ligand) [mL]	Volume (Fe ²⁺) [μ L]
1	0:1	1.00	0.00
2	1:3	1.00	33.0
3	1:2	1.00	50.0
4	1:1	1.00	100

Hydrogel (195) with PEG_{6.0kDa}(bpy)₂ (198) and FeCl₂ · 4 H₂O

As an example for 100 mg/mL polymer: PEG_{6.0kDa}(bpy)₂ **192** (10.0 mg, 2.94 μ mol bipyridine) was dissolved in water (80 μ L). FeCl₂ · 4 H₂O solution (20 μ L, 0.88 mg, 4.41 μ mol) was added to the polymer solution and vortexed (1500 rpm, 1 sec). The gel was formed immediately. The gel formation was carried out at a ratio of 1.5:1 (metal/ligand).

Hydrogel (196) with PEG_{6.0kDa}(bpy)₂ (192), hPG_{8.8kDa}(bpy)_{0.15} (188) and FeCl₂ · 4 H₂O

The synthesis of hydrogel **196** was done according to the procedure of hydrogel **195**. PEG_{6.0kDa}(bpy)₂ **192** (10.0 mg, 2.94 μmol bipyridine) and hPG_{8.8kDa}(bpy)_{0.15} **188** (10.0 mg, 8.33 μmol bipyridine) were dissolved in water (190 μL). FeCl₂ · 4 H₂O solution (10 μL, 2.24 mg, 11.3 μmol) was added to the polymer solution and vortexed (1500 rpm, 1 sec). The gel was formed immediately. Additionally gel formation was carried out at a ratio of 1:2 (linear/hyperbranched, w/w).

Hydrogel (197b) with PEG_{6.0kDa}(bpy)₂ (193b) and FeCl₂ · 4 H₂O

The synthesis of hydrogel **197b** was done according to the procedure of hydrogel **195** with PEG_{6.0kDa}(bpy)₂ **193b** (10.0 mg, 3.13 μmol bipyridine). The gels were formed at a ratio 1:1 and 1:3 (metal/ligand).

9.3.3 Stability Experiments

Swelling Experiment with Hydrogel (195) and (197b)

Hydrogel **195** and **197b** were prepared according to the procedure in chapter 9.3.2 with a volume of 100 μL and a polymer concentration of 100 mg/mL. Water (20 μL per steps/30 min) was added. The gel starts swelling. Below a concentration of 50 mg/mL (hydrogel **195**) or 40 mg/mL (hydrogel **197b**) the gel started to dissolve.

Stability Experiments with Hydrogel (194)

hPG_{8.8kDa}(bpy)_{0.15} **188** (16.5 mg, 35.5 μmol bipyridine) was dissolved in aq. hydrochloric acid (100 μL, pH 2.7) and FeCl₂ · 4 H₂O solution (100 μL, 0.33 mmol, 3.3 M in water) was added to the polymer solution. A solid hydrogel was formed. The hydrogel was washed with water until the liquid phase was colorless. Again water (1.5 mL) and the reagents were added (Table 9.5, entry 1–4). The degradation of the hydrogel was evaluated by the vial inversion method after 24 h.

Table 9.5: Results of stability experiment of hydrogel **194** prepared with a polymer concentration of 80 mg/mL.

Entry	Reagent ^a	Stability ^b
1	FeCl ₂ 4 H ₂ O solution ^a	Yes
2	H ₂ O ^b	No
3	(Na) ₄ EDTA _{aq.} ^b	No
4	2,2'-bipyridine _{aq.} ^b	No

[a] 1 equiv. regarding to Fe²⁺, [b] addition of an excess.

Stability Experiments with Hydrogel (195)

Hydrogel **195** was prepared according to the procedure in chapter 9.3.2. A solution of reagent (50 μL , Table 9.6, entry 1–12) was added to hydrogel **195** (50 μL , concentration 100 mg/mL). The degradation of the hydrogel was evaluated by the vial inversion method after 120 min, 360 min and 24 h.

Table 9.6: Results of stability experiments of hydrogel **195** prepared with a polymer concentration of 100 mg/mL.

Entry	Reagent ^a	Stability ^b
1	H ₂ O, pH 3.1 (with 1 M HCl)	Yes
2	H ₂ O, pH 11.1 (with 2 M NaOH)	Yes
3	H ₂ O ₂ 5% (v/v)	No
4	Ce(SO ₄) ₂ · 4 H ₂ O solution ^c	No
5	(Na) ₄ EDTA _{aq.} ^c	No
6	2,2'-bipyridine _{aq.} ^c	No
7	buffered NaH ₂ PO ₄ solution 10 mM, pH 7.4	Yes
8	FeCl ₂ · 4 H ₂ O solution ^c	Yes
9	Fe(bpy) ₃ Cl ₂ · x H ₂ O solution ^c	No
10	H ₂ O	Yes
11	Cell culture medium	Yes
12 ^d	–	Yes

[a] Addition of 50 μL , [b] stability after 24 h, [c] 1 equiv. regarding to Fe²⁺, [d] test sample without reagent.

Stability Experiments with Hydrogel (197b)

Hydrogel **197b** was prepared according to the procedure in chapter 9.3.2. A solution of reagent (50 μL , Table 9.7, entry 1–6) was added to the hydrogel **197b** (50 μL , concentration 100 mg/mL). The degradation of the hydrogel was evaluated by the vial inversion method after 120 min, 360 min and 24 h.

Table 9.7: Results of stability experiments of hydrogel **197b** prepared with a polymer concentration of 100 mg/mL.

Entry	Metal/ligand ratio	Reagent ^a	Stability ^b
1	1:3	(Na) ₄ EDTA _{aq.} 1 equiv.	No
2	1:1	(Na) ₄ EDTA _{aq.} 3 equiv.	No
3	1:3	2,2'-bipyridine _{aq.} 1 equiv.	No
4	1:1	2,2'-bipyridine _{aq.} 1 equiv.	No
5	1:3	2,2'-bipyridine _{aq.} 3 equiv.	No
6	1:1	2,2'-bipyridine _{aq.} 3 equiv.	No

[a] Addition of 50 μL , [b] stability after 24 h.

9.3.4 Microfluidic Devices²⁵

In order to fabricate cell-laden microgels, microfluidic devices with a channel geometry as sketched in Figure 9.1 were produced via soft lithography^[216] by pouring poly(dimethylsiloxane) (PDMS) along with cross linker (Sylgard 184 elastomer kit, Dow Corning, base : cross linker = 10 : 1) onto a silicon wafer patterned with SU-8 photoresist (MicroChem Corp. Newton, MA, USA). After solidifying of the PDMS matrix for 2 h at 65 °C, devices were fabricated by oxygen plasma bonding of the PDMS replicas onto glass slides. Electrodes for the picoinjection units were made by liquid-soldering.^[238] For this purpose, empty microchannels in the shape of the electrodes were included in the device design. Then, the device was heated to 85 °C, and low-melting liquid solder was injected into the electrode channels. Cooling the device back to r.t. solidifies the solder, producing metallic electrodes in the shape of the templating electrode channels. To render the devices hydrophobic, and hence, suitable for water-in-oil emulsification, they were treated with Aquapel® (PPG, Pittsburgh, PA, USA), a commercial windshield treatment. For this purpose, Aquapel® was injected into the channels, allowed to sit for ~3 min, and then removed by air-drying. The microchannels used in this work had a rectangular cross-section with a uniform height of 130 µm. The channel width at the first cross-junction, at the second cross-junction, and at the picoinjection unit was 100 µm. The channel width of the zig-zag geometry behind the picoinjector was 110 µm, and the outlet channel had a width of 150 µm, as denoted in Figure 9.1.

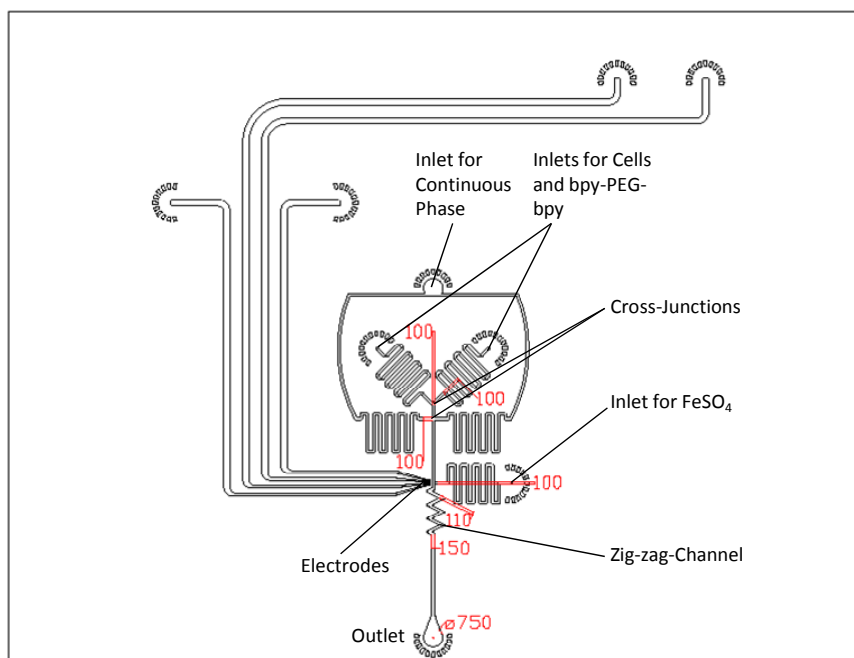


Figure 9.1: Sketch of the microfluidic channels used to form cell-laden microgels. The red numbers denote the channel width in µm. All channels had a uniform height of 130 µm. (Reprinted with permission of WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA)^[183]

²⁵ Microfluidic devices for cell-laden microgels were made by Torsten Rossow.

9.3.5 Preparation of Cell-Laden PEG Microgels²⁶

To fabricate cell-laden microgels, the microfluidic device with a channel geometry as sketched in Figure 9.1 was used. Separate solutions of PEG_{1.5kDa}(bpy)₂ **197a** or PEG_{6.0kDa}(bpy)₂ **197b** precursors in 1X PBS and iron(II) sulfate heptahydrate in water, with concentrations as summarized in Table 7.4 (chapter 7.2.2) were fed to the inlets. All fluids were supplied to the microfluidic device using analytical plastic syringes and polyethylene tubing (Scientific Commodities, Lake Havasu City, AZ, USA). The flow rates are adjustable by syringe pumps (New Era). To monitor the droplet formation, all devices were operated on an inverted optical microscope equipped with a digital camera (Sony XCD-V60). The cell solution and the PEG(bpy)₂ precursor solution were injected through two separate inlets. Varying the flow rates of the two phases adjusts their respective volume fractions in the laminar co-flowing stream that forms downstream of the first cross-junction. Subsequent flow focusing by the continuous phase, a mixture of paraffin oil (98 wt.%) and a modified polyether-polysiloxane surfactant (ABIL EM 90, Evonik Industries, Germany, 2 wt.%), induces droplet formation. A few millimeters downstream (2.6 mm), picoliter-scale volumes (400 pL) of the aqueous iron(II) sulfate solution were injected into these droplets by the spatially controlled destabilization of the droplet interfaces in an electric field ($\sim 8 \text{ MV m}^{-1}$). As a result, immediate droplet gelation occurred. To homogenize the resulting microgel particles, they were flown through a zigzag-channel^[239] right behind the picoinjection unit, as shown in Figure 9.1. Typical volume flow rates of the PEG phase, the cell phase, the iron(II) sulfate phase, and the continuous oil phase were 10:10:10:200 $\mu\text{L h}^{-1}$. The resultant cell-laden microgel particles were transferred into cell medium by the following procedure: first, the supernatant organic phase was removed by depipetting. Then, the remaining sediment microgels were suspended in cell medium, densified by centrifugation at 1000 RCF, and finally re-suspended in fresh cell medium. This procedure was repeated three times.

9.3.6 Degradation of Cell-Laden PEG Microgels in a Microfluidic Device²⁷

In order to evaluate the stability of the cell-laden microgels experiments are carried out to degrade the microparticles in presence of stimuli initiating degradation. For these investigations a microfluidic device with channel geometry was prepared and applied as sketched in Figure 9.2. For their preparation the soft lithography procedure was used as described above. In this case the microchannels had a rectangular cross-section with a uniform height of 300 μm and a channel width of 750 μm (first cross-junction). A wide basin channel was patterned downstream with a channel width of 5.5 mm. A suspension of microgels was injected into the inlet without a filter. These microgels can distribute through the basin channel, but eventually stick to the PDMS surface. The second inlet, which contains a filter, was fed with either plain 1X PBS or with a 0.1 M solution of (Na)₂EDTA in 1X PBS that was

²⁶ Preparation of cell-laden PEG microgels was done by Torsten Rossow.

²⁷ Degradation of cell-laden PEG microgels in a microfluidic device was done by Torsten Rossow.

continuously pumped through the device at a flow rate of $100 \mu\text{L h}^{-1}$. The resulting microgel degradation was observed with an optical microscope.

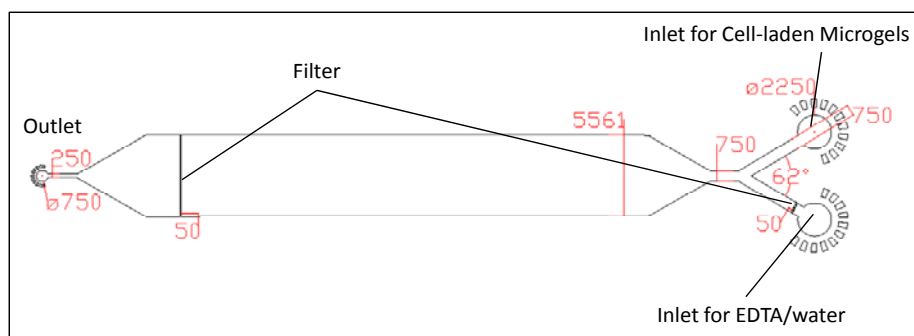


Figure 9.2: Sketch of the microchannel device used to degrade the cell-laden microgels. The red numbers denote the channel width in μm . All channels had a uniform height of $300 \mu\text{m}$. (Reprinted with permission of WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA)^[183]

9.3.7 Shear Rheology²⁸

Rheological studies on macroscopic hydrogels were performed with a stress-controlled rheometer with plate–plate geometry (Rheometrics Fluids Spectrometer II, plate diameter 25 mm). Each $\text{PEG}_{1.5\text{kDa}}(\text{bpy})_2$ **197a** or $\text{PEG}_{6.0\text{kDa}}(\text{bpy})_2$ **197b** polymer solution was spread in the middle of the lower plate of the rheometer at 25°C , and the upper plate was lowered to distribute the polymer solution evenly on the entire plate. Then, the upper plate was lifted and the iron(II) sulfate solution was added on the lower plate, entailing rapid gelation of the sample. The upper plate was lowered again and each sample was monitored at constant shear amplitude and frequency ($\gamma = 0.01$, $\omega = 0.1 \text{ Hz}$) for 30 min to assure equilibration. Then, a frequency sweep was recorded at constant shear amplitude ($\gamma = 0.01$, $\omega = 10\text{--}0.01 \text{ Hz}$) at 25°C for each sample, as compiled in Figure 9.3.

Rheological studies on the precursor polymer solutions were performed with a stress-controlled Anton Paar Physica MCR 301 rheometer with cone–plate geometry (cone angle 1° , cone diameter 50 mm). The $\text{PEG}(\text{bpy})_2$ polymer solutions were evenly distributed in the middle of the lower plate of the rheometer at 25°C , and the upper cone geometry was lowered. For the first 15 minutes, each sample was monitored at a constant shear amplitude and frequency ($\gamma = 0.01$, $\omega = 1 \text{ Hz}$) to assure equilibration. Then, an amplitude sweep was recorded at 25° ($\gamma = 0.001\text{--}1$, $\omega = 1 \text{ Hz}$).

²⁸ Shear rheology was done by Torsten Rossow.

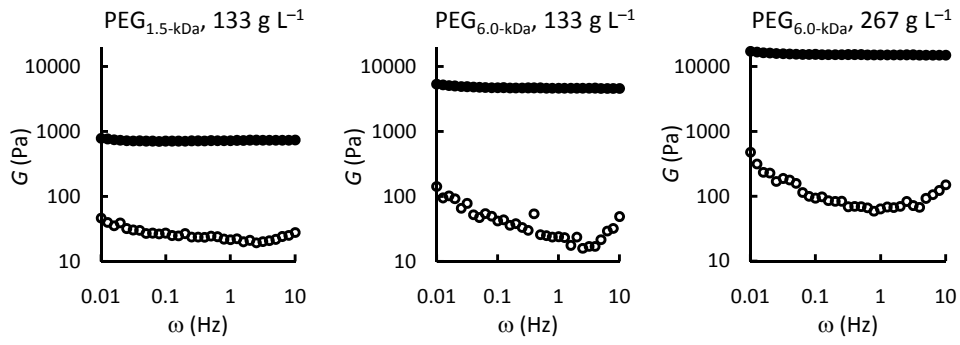


Figure 9.3: Frequency-dependent elastic (full symbols, G') and viscous (open symbols, G'') parts of the complex shear modulus of macroscopic PEG hydrogels with compositions similar to those of the cell-laden microgel samples in this work. (Reprinted with permission of WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA)^[183]

10 Bibliographie

- [1] a) J. H. Alstrum-Acevedo, M. K. Brennaman, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6802–6827; b) L. Sun, L. Hammarström, B. Åkermark, S. Styring, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 36–49; c) A. Magnuson, M. Anderlund, O. Johansson, P. Lindblad, R. Lomoth, T. Polivka, S. Ott, K. Stensjö, S. Styring, V. Sundström, L. Hammarström, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1899–1909; d) S. Rau, D. Walther, J. G. Vos, *Dalton Trans.* **2007**, 915–919.
- [2] a) M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435–461; b) M. P. O'Neil, M. P. Niemczyk, W. A. Svec, D. Gosztola, G. L. Gaines, M. R. Wasielewski, *Science* **1992**, *257*, 63–65; c) T. A. Moore, D. Gust, P. Mathis, J.-C. Mialocq, C. Chachaty, R. V. Bensasson, E. J. Land, D. Doizi, P. A. Liddell, W. R. Lehman, G. A. Nemeth, A. L. Moore, *Nature* **1984**, *307*, 630–632; d) J. M. Tour, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 537–554; e) N. L. Bill, M. Ishida, S. Bähring, J. M. Lim, S. Lee, C. M. Davis, V. M. Lynch, K. A. Nielsen, J. O. Jeppesen, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, D. Kim, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10852–10862; f) M. Natali, R. Argazzi, C. Chiorboli, E. Iengo, F. Scandola, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9261–9271.
- [3] a) A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85–277; b) T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 163–170; c) E. H. Yonemoto, R. L. Riley, Y. I. Kim, S. J. Atherton, R. H. Schmehl, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8081–8087; d) E. H. Yonemoto, G. B. Saupe, R. H. Schmehl, S. M. Hubig, R. L. Riley, B. L. Iverson, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4786–4795; e) K. A. Opperman, S. L. Mecklenburg, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5295–5301; f) L. A. Kelly, M. A. J. Rodgers, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 13132–13140; g) K. A. Maxwell, M. Sykora, J. M. DeSimone, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1999**, *39*, 71–75; h) P. K. L. Fu, P. M. Bradley, D. van Loyen, H. Dürr, S. H. Bossmann, C. Turro, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3808–3810; i) V. Schild, D. van Loyen, H. Dürr, H. Bouas-Laurent, C. Turro, M. Wörner, M. Raj Pokhrel, S. H. Bossmann, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 9149–9158; j) O. Johansson, M. Borgström, R. Lomoth, M. Palmblad, J. Bergquist, L. Hammarström, L. Sun, B. Åkermark, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2908–2918; k) M. Borgström, O. Johansson, R. Lomoth, H. B. Baudin, S. Wallin, L. Sun, B. Åkermark, L. Hammarström, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5173–5184; l) M. H. V. Huynh, D. M. Dattelbaum, T. J. Meyer, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 457–483; m) M. Falkenström, O. Johansson, L. Hammarström, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 741–750; n) G. Ajayakumar, K. R. Gopidas, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2008**, *7*, 826–833; o) Y. Shiina, S. Oishi, H. Ishida, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 1249–1252; p) S. L. Mecklenburg, B. M. Peek, B. W. Erickson, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8540–8542; q) S. L. Mecklenburg, B. M. Peek, J. R. Schoonover, D. G. McCafferty, C. G. Wall, B. W. Erickson, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5479–5495.
- [4] a) J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stephenson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 102–113; b) S. Pullen, H. Fei, A. Orthaber, S. M. Cohen, S. Ott, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16997–17003; c) P. Farràs, S. Maji, J. Benet-Buchholz, A. Llobet, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7162–7172; d) M. R. Norris, J. J. Concepcion, Z. Fang, J. L. Templeton, T. J. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13580–13583.
- [5] a) P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, K. R. Dress, E. Ishow, C. J. Kleverlaan, O. Kocian, J. A. Preece, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Venturi, S. Wenger, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3558–3574; b) S. Sun, R. Zhang, S. Andersson, J. Pan, B. Åkermark, L. Sun, *Chem. Commun.* **2006**, 4195–4197; c) E. R. Kay, D. A. Leigh, *Nature* **2006**, *440*, 286–287; d) V. Balzani, M. Clemente-Leon, A. Credi, B. Ferrer, M. Venturi, A. H. Flood, J. F. Stoddart, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 1178–1183; e) H. Li, A. C. Fahrenbach, A. Coskun, Z. Zhu, G. Barin, Y.-L. Zhao, Y. Y. Botros, J.-P. Sauvage, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6782–6788.
- [6] a) D. Polyansky, D. Cabelli, J. T. Muckerman, E. Fujita, T. Koizumi, T. Fukushima, T. Wada, K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4169–4172; b) C. Herrero, B. Lassalle-Kaiser, W.

- Leibl, A. W. Rutherford, A. Aukauloo, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 456–468; c) H. Ohtsu, K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9792–9795.
- [7] a) V. Bulovic, G. Gu, P. E. Burrows, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Nature* **1996**, *380*, 29; b) J. Brooks, Y. Babayan, S. Lamansky, P. I. Djurovich, I. Tsyba, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3055–3066; c) H. Yersin, W. J. Finkenzeller, in *Highly Efficient OLED's with Phosphorescent Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**, pp. 1–97; d) H. Xiang, J. Cheng, X. Ma, X. Zhou, J. J. Chruma, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6128–6185; e) P.-T. Chou, Y. Chi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3319–3332.
- [8] a) B. O'Regan, M. Gratzel, *Nature* **1991**, *353*, 737–740; b) M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1788–1798; c) A. Reynal, E. Palomares, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4509–4526; d) C. Dragonetti, A. Colombo, M. Magni, P. Mussini, F. Nisic, D. Roberto, R. Ugo, A. Valore, A. Valsecchi, P. Salvatori, M. G. Lobello, F. D. Angelis, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10723–10725; e) J. R. Swierk, T. E. Mallouk, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2357–2387; f) B. Schulze, D. G. Brown, K. C. D. Robson, C. Friebe, M. Jäger, E. Birkner, C. P. Berlinguette, U. S. Schubert, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14171–14180; g) C. Stangel, K. Ladomenou, G. Charalambidis, M. K. Panda, T. Lazarides, A. G. Coutsolelos, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 1275–1286.
- [9] a) R. Zhang, Z. Ye, G. Wang, W. Zhang, J. Yuan, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6884–6891; b) H. Chen, X. Li, Y. Wu, W. Gao, R. Bai, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13292–13297; c) R. Zhang, Z. Ye, B. Song, Z. Dai, X. An, J. Yuan, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10325–10331.
- [10] a) Y. K. Yan, M. Melchart, A. Habtemariam, P. J. Sadler, *Chem. Commun.* **2005**, 4764–4776; b) R. Lincoln, L. Kohler, S. Monro, H. Yin, M. Stephenson, R. Zong, A. Chouai, C. Dorsey, R. Hennigar, R. P. Thummel, S. A. McFarland, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17161–17175; c) R.-R. Ye, Z.-F. Ke, C.-P. Tan, L. He, L.-N. Ji, Z.-W. Mao, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10160–10169; d) S. Le Gac, M. Surin, E. Defrancq, C. Moucheron, A. Kirsch-De Mesmaeker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 208–216.
- [11] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemie, Vol. 6*, Spektrum Verlag, München, **2007**.
- [12] a) M. P. O'Neil, M. P. Niemczyk, W. A. Svec, D. Gosztola, G. L. Gaines, M. R. Wasielewski, *Science* **1992**, *257*, 63–65; b) G. Kodis, P. A. Liddell, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Phys. Org. Chem.* **2004**, *17*, 724–734.
- [13] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966–978.
- [14] C. T. Lin, W. Boettcher, M. Chou, C. Creutz, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6536–6544.
- [15] a) S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, V. Shklover, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5251–5259; b) D. A. Freedman, J. K. Evju, M. K. Pomije, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5711–5715; c) L. Spiccia, G. B. Deacon, C. M. Kepert, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1329–1341; d) S. Rau, B. Schäfer, A. Grüßing, S. Schebesta, K. Lamm, J. Vieth, H. Görls, D. Walther, M. Rudolph, U. W. Grummt, E. Birkner, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 4496–4503.
- [16] H. D. Gafney, A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8238–8239.
- [17] K. Kalyanasundaram, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *46*, 159–244.
- [18] J. Van Houten, R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4853–4858.
- [19] a) G. A. Crosby, J. N. Demas, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2841–2847; b) D. P. Rillema, C. B. Blanton, R. J. Shaver, D. C. Jackman, M. Boldaji, S. Bundy, L. A. Worl, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1600–1606.
- [20] R. C. Young, T. J. Meyer, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 286–287.
- [21] N. E. Tokel, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2862–2863.
- [22] a) R. F. Keene, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 185–194; b) W. R. Browne, C. M. O'Connor, C. Villani, J. G. Vos, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5461–5464.
- [23] J. Hankache, O. S. Wenger, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10145–10147.
- [24] J. A. Treadway, P. Chen, T. J. Rutherford, F. R. Keene, T. J. Meyer, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 6824–6826.
- [25] J. P. Sauvage, J. P. Collin, J. C. Chambron, S. Guillerez, C. Coudret, V. Balzani, F. Barigelletti, L. De Cola, L. Flamigni, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 993–1019.

- [26] Y. Liu, R. Hammitt, D. A. Lutterman, R. P. Thummel, C. Turro, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6011–6021.
- [27] a) J. P. Collin, S. Guillerez, J. P. Sauvage, F. Barigelletti, L. De Cola, L. Flamigni, V. Balzani, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4230–4238; b) S. Chakraborty, T. J. Wadas, H. Hester, R. Schmehl, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6865–6878; c) K. Heinze, K. Hempel, M. Beckmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2040–2050; d) E. C. Constable, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 246–253; e) P. Jarosz, K. Lotito, J. Schneider, D. Kumaresan, R. Schmehl, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2420–2428; f) K. L. Mulfort, D. M. Tiede, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 14572–14581; g) J. Dietrich, A. Wünsche von Leupoldt, M. Grabolle, U. Resch-Genger, K. Heinze, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 3009–3019.
- [28] K. C. D. Robson, B. D. Koivisto, A. Yella, B. Spornova, M. K. Nazeeruddin, T. Baumgartner, M. Grätzel, C. P. Berlinguette, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5494–5508.
- [29] C.-C. Chou, K.-L. Wu, Y. Chi, W.-P. Hu, S. J. Yu, G.-H. Lee, C.-L. Lin, P.-T. Chou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2054–2058.
- [30] A. Breivogel, M. Meister, C. Förster, F. Laquai, K. Heinze, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13745–13760.
- [31] a) M. Abrahamsson, M. Jäger, T. Österman, L. Eriksson, P. Persson, H.-C. Becker, O. Johansson, L. Hammarström, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12616–12617; b) M. Jäger, L. Eriksson, J. Bergquist, O. Johansson, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 10227–10230.
- [32] M. Jäger, R. J. Kumar, H. Görls, J. Bergquist, O. Johansson, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3228–3238.
- [33] R. J. Kumar, S. Karlsson, D. Streich, A. Rolandini Jensen, M. Jäger, H.-C. Becker, J. Bergquist, O. Johansson, L. Hammarström, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2830–2842.
- [34] K. F. Donnelly, A. Petronilho, M. Albrecht, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1145–1159.
- [35] P. Mathew, A. Neels, M. Albrecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13534–13535.
- [36] D. G. Brown, N. Sangantrakun, B. Schulze, U. S. Schubert, C. P. Berlinguette, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12354–12357.
- [37] D. G. Brown, P. A. Schauer, J. Borau-Garcia, B. R. Fancy, C. P. Berlinguette, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1692–1695.
- [38] W.-W. Yang, L. Wang, Y.-W. Zhong, J. Yao, *Organometallics* **2011**, *30*, 2236–2240.
- [39] a) B. He, O. S. Wenger, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4335–4342; b) J. Hankache, M. Niemi, H. Lemmetyinen, O. S. Wenger, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6333–6344.
- [40] O. Johansson, H. Wolpher, M. Borgström, L. Hammarström, J. Bergquist, L. Sun, B. Åkermark, *Chem. Commun.* **2004**, 194–195.
- [41] a) H. Berglund-Baudin, L. Sun, R. Davidov, M. Sundahl, S. Styring, B. Åkermark, M. Almgren, L. Hammarström, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 2512–2518; b) L. Hammarström, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2003**, *7*, 666–673; c) J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemie, Vol. 6*, Spektrum Verlag, München, **2007**.
- [42] M. D. Kärkäs, E. V. Johnston, O. Verho, B. Åkermark, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 100–111.
- [43] a) P. Huang, A. Magnuson, R. Lomoth, M. Abrahamsson, M. Tamm, L. Sun, B. van Rotterdam, J. Park, L. Hammarström, B. Åkermark, S. Styring, *J. Inorg. Biochem.* **2002**, *91*, 159–172; b) M. Borgström, N. Shaikh, O. Johansson, M. F. Anderlund, S. Styring, B. Åkermark, A. Magnuson, L. Hammarström, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17504–17515.
- [44] a) M. Sykora, K. A. Maxwell, J. M. DeSimone, T. J. Meyer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2000**, *97*, 7687–7691; b) A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 269–277; c) S. A. Trammell, J. Yang, M. Sykora, C. N. Fleming, F. Odobel, T. J. Meyer, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8895–8904; d) M. Sykora, J. C. Yang, T. J. Meyer, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1499–1504; e) Y. Gao, X. Ding, J. Liu, L. Wang, Z. Lu, L. Li, L. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4219–4222; f) W. Song, A. Ito, R. A. Binstead, K. Hanson, H. Luo, M. K. Brennaman, J. J. Concepcion, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11587–11594.
- [45] a) S. Karlsson, J. Boixel, Y. Pellegrin, E. Blart, H.-C. Becker, F. Odobel, L. Hammarström, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17977–17979; b) S. Karlsson, J. Boixel, Y. Pellegrin, E. Blart, H.-C. Becker, F. Odobel, L. Hammarström, *Faraday Discuss.* **2012**, *155*, 233–252.

- [46] a) T. Irebo, O. Johansson, L. Hammarström, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9194–9195; b) M.-T. Zhang, T. Irebo, O. Johansson, L. Hammarström, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13224–13227.
- [47] J. W. Tucker, C. R. J. Stephenson, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1617–1622.
- [48] H. Cano-Yelo, A. Deronzier, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1984**, 1093–1098.
- [49] a) S. Rau, B. Schäfer, D. Gleich, E. Anders, M. Rudolph, M. Friedrich, H. Görls, W. Henry, J. G. Vos, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6361–6364; b) J. J. Concepcion, J. W. Jurss, J. L. Templeton, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16462–16463; c) W. Chen, F. N. Rein, R. C. Rocha, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9852–9855; d) X. Sala, I. Romero, M. Rodríguez, L. Escriche, A. Llobet, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2882–2893; e) M. Ogawa, B. Balan, G. Ajayakumar, S. Masaoka, H.-B. Kraatz, M. Muramatsu, S. Ito, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, K. Sakai, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4421–4434; f) P. Guillo, O. Hamelin, P. Batat, G. Jonusauskas, N. D. McClenaghan, S. Ménage, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2222–2230; g) L. Tong, A. K. Inge, L. Duan, L. Wang, X. Zou, L. Sun, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2505–2518; h) D. P. Hari, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4734–4743; i) Y. Yasu, T. Koike, M. Akita, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2136–2139; j) S. Cai, S. Zhang, Y. Zhao, D. Z. Wang, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2660–2663; k) S. Neudeck, S. Maji, I. López, S. Meyer, F. Meyer, A. Llobet, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 24–27.
- [50] D. A. Nicewicz, D. W. C. MacMillan, *Science* **2008**, *322*, 77–80.
- [51] a) D. A. Nagib, M. E. Scott, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10875–10877; b) A. E. Allen, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4986–4987.
- [52] C. Dai, J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stephenson, *Nature Chem.* **2011**, *3*, 140–145.
- [53] S. Fukuzumi, T. Kishi, H. Kotani, Y.-M. Lee, W. Nam, *Nature Chem.* **2011**, *3*, 38–41.
- [54] K. Sekizawa, K. Maeda, K. Domen, K. Koike, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4596–4599.
- [55] F. Avenier, C. Herrero, W. Leibl, A. Desbois, R. Guillot, J.-P. Mahy, A. Aukauloo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3634–3637.
- [56] D. Chao, W.-F. Fu, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3872–3874.
- [57] Y. Sano, A. Onoda, T. Hayashi, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8229–8231.
- [58] a) H. B. Gray, J. R. Winkler, *Annu. Rev. Biochem.* **1996**, *65*, 537–561; b) H. B. Gray, J. R. Winkler, *Pure Appl. Chem.* **1992**, *64*, 1257–1262.
- [59] a) G. McLendon, R. Hake, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 481–490; b) J. R. Winkler, H. B. Gray, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 369–379; c) C. E. Immoos, A. J. Di Bilio, M. S. Cohen, W. Van der Veer, H. B. Gray, P. J. Farmer, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3593–3596; d) D. B. Langley, D. E. Brown, L. E. Cheruzel, S. M. Contakes, A. P. Duff, K. M. Hilmer, D. M. Dooley, H. B. Gray, J. M. Guss, H. C. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8069–8078.
- [60] a) A. R. Dunn, I. J. Dmochowski, A. M. Bilwes, H. B. Gray, B. R. Crane, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2001**, *98*, 12420–12425; b) A. R. Dunn, I. J. Dmochowski, J. R. Winkler, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12450–12456; c) M. R. Hartings, I. V. Kurnikov, A. R. Dunn, J. R. Winkler, H. B. Gray, M. A. Ratner, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 248–253.
- [61] J. J. Wilker, I. J. Dmochowski, J. H. Dawson, J. R. Winkler, H. B. Gray, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 89–92.
- [62] H. Takashima, M. Fukuda, F. Nakagaki, T. Ogata, K. Tsukahara, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 2625–2635.
- [63] J. G. Rohan, Y. R. Citron, A. C. Durrell, L. E. Cheruzel, H. B. Gray, R. H. Grubbs, M. Humayun, K. L. Engisch, V. Pikov, R. H. Chow, *ACS Chem. Neurosci.* **2013**, *4*, 585–593.
- [64] a) A. Das, J. Hugenholtz, H. Van Halbeek, L. G. Ljungdahl, *J. Bacteriol.* **1989**, *171*, 5823–5829; b) M. G. Madej, H. R. Nasiri, N. S. Hilgendorff, H. Schwalbe, G. Unden, C. R. D. Lancaster, *Biochemistry* **2006**, *45*, 15049–15055; c) F. Baymann, W. Nitschke, *Photosynth. Res.* **2010**, *104*, 177–187; d) Y. Gao, B. Meyer, L. Sokolova, K. Zwicker, M. Karas, B. Brutschy, G. Peng, H. Michel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, *109*, 3275–3280.
- [65] S. F. Hastings, P. Heathcote, W. J. Ingledew, S. E. J. Rigby, *Eur. J. Biochem.* **2000**, *267*, 5638–5645.

- [66] J. Abramson, S. Riistama, G. Larsson, A. Jasaitis, M. Svensson-Ek, L. Laakkonen, A. Puustinen, S. Iwata, M. Wikstrom, *Nat. Struct. Mol. Biol.* **2000**, *7*, 910–917.
- [67] G. T. Babcock, M. Wikstrom, *Nature* **1992**, *356*, 301–309.
- [68] T. Nilsson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1992**, *89*, 6497–6501.
- [69] L. M. Geren, J. R. Beasley, B. R. Fine, A. J. Saunders, S. Hibdon, G. J. Pielak, B. Durham, F. Millett, *J. Biol. Chem.* **1995**, *270*, 2466–2472.
- [70] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- [71] L.-C. Campeau, P. Thansandote, K. Fagnou, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1857–1860.
- [72] H. A. Chiong, Q.-N. Pham, O. Daugulis, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9879–9884.
- [73] H.-J. Cristau, Y. Beziat, C. E. Niangoran, H. Christol, *Synthesis* **1987**, 648–651.
- [74] C. A. Fleckenstein, R. Kadyrov, H. Plenio, *Org. Proc. Res. Dev.* **2008**, *12*, 475–479.
- [75] F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 456–463.
- [76] O. A. Kucherak, P. Didier, Y. Mely, A. S. Klymchenko, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 616–620.
- [77] a) J. Yin, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1101–1104; b) A. Klapars, X. Huang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7421–7428.
- [78] E. E. Bunel, L. Valle, J. M. Manriquez, *Organometallics* **1985**, *4*, 1680–1682.
- [79] S. Guo, I. Balog, R. Hauptmann, M. Nowotny, J. J. Schneider, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1027–1035.
- [80] a) J. W. Johnson, P. M. Treichel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 688–689; b) T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, C. P. Lillya, P. A. Dobosh, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3396–3411.
- [81] K. Jonas, P. Klusmann, R. Goddard, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50b*, 394–404.
- [82] U. Siemeling, U. Vorfeld, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1998**, *17*, 483–484.
- [83] Y. Ohki, T. Hatanaka, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17174–17186.
- [84] R. H. Herber, I. Nowik, Y. Matsuo, M. Toganoh, Y. Kuninobu, E. Nakamura, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5629–5635.
- [85] Y. Matsuo, K. Tahara, T. Fujita, E. Nakamura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6239–6241.
- [86] a) A. K. Diallo, J. Ruiz, D. Astruc, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2635–2637; b) A. K. Diallo, J. Ruiz, D. Astruc, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1913–1920; c) A. C. Sander, J. Ruiz, D. Astruc, *Organometallics* **2010**, *29*, 5722–5724.
- [87] I. U. Khand, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 2257–2260.
- [88] A. K. Diallo, J. Ruiz, D. Astruc, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2635–2637.
- [89] D. Spickermann, Ph D thesis, Universität-GH Essen (Essen), **2000**.
- [90] A. T. Casey, A. M. Vecchio, *Appl. Organomet. Chem.* **1990**, *4*, 513–522.
- [91] a) F. Pammer, Y. Sun, M. Pagels, D. Weismann, H. Sitzmann, W. R. Thiel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3271–3274; b) F. Pammer, Y. Sun, D. Weismann, H. Sitzmann, W. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1265–1270.
- [92] K.-T. Wong, Z.-J. Wang, Y.-Y. Chien, C.-L. Wang, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2285–2288.
- [93] L. Qin, H. Cui, D. Zou, J. Li, Y. Wu, Z. Zhu, Y. Wu, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 4445–4448.
- [94] S. Bhagwanth, A. G. Waterson, G. M. Adjabeng, K. R. Hornberger, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4634–4637.
- [95] W. Mägerlein, M. Beller, A. F. Indolese, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *156*, 213–221.
- [96] A. Brennfürer, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4114–4133.
- [97] J. M. Thompson, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2667–2674.
- [98] C. F. J. Barnard, *Organometallics* **2008**, *27*, 5402–5422.
- [99] a) C. Lambert, G. Nöll, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8434–8442; b) T. D. Selby, K.-Y. Kim, S. C. Blackstock, *Chem. Mat.* **2002**, *14*, 1685–1690; c) Y. Hirao, A. Ito, K. Tanaka, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 2951–2956.
- [100] a) E. Bellmann, S. E. Shaheen, S. Thayumanavan, S. Barlow, R. H. Grubbs, S. R. Marder, B. Kippelen, N. Peyghambarian, *Chem. Mat.* **1998**, *10*, 1668–1676; b) B. A. Kamino, T. P. Bender, R. A. Klenkler, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1002–1006; c) K. Hu, K. C. Robson, E.

- E. Beauvilliers, E. Schott, X. Zarate, R. Arratia-Perez, C. P. Berlinguette, G. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1034–1046.
- [101] X. Wu, A. P. Davis, P. C. Lambert, L. K. Steffen, O. Toy, A. J. Fry, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 2408–2414.
- [102] J. F. Hartwig, M. Kawatsura, S. I. Hauck, K. H. Shaughnessy, L. M. Alcazar-Roman, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5575–5580.
- [103] M. Watanabe, M. Nishiyama, T. Yamamoto, Y. Koie, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 481–483.
- [104] S.-K. Chiu, Y.-C. Chung, G.-S. Liou, Y. O. Su, *J. Chin. Chem. Soc.* **2012**, *59*, 331–337.
- [105] O. Yurchenko, D. Freytag, L. zur Borg, R. Zentel, J. Heinze, S. Ludwigs, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *116*, 30–39.
- [106] A. Desbene-Monvernay, P.-C. Lacaze, J.-E. Dubois, *J. Electroanal. Chem.* **1981**, *129*, 229–241.
- [107] J. R. Martinelli, D. A. Watson, D. M. M. Freckmann, T. E. Barder, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7102–7107.
- [108] T. Hatakeyama, R. Imayoshi, Y. Yoshimoto, S. K. Ghorai, M. Jin, H. Takaya, K. Norisuye, Y. Sohrin, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20262–20265.
- [109] C. Chen, Y.-F. Li, L.-M. Yang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *269*, 158–162.
- [110] a) S. Urgaonkar, M. Nagarajan, J. G. Verkade, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 815–818; b) S. Urgaonkar, J. G. Verkade, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 9135–9142.
- [111] a) M. C. Harris, X. Huang, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2885–2888; b) Q. Shen, T. Ogata, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6586–6596.
- [112] S. Duric, C. C. Tzschucke, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2310–2313.
- [113] a) F. Kröhnke, *Synthesis* **1976**, 1–24; b) K. Billingsley, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3358–3366; c) M. Hapke, L. Brandt, A. Lutzen, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2782–2797; d) L. Ackermann, H. K. Potukuchi, A. R. Kapdi, C. Schulzke, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3300–3303.
- [114] a) S. I. Gorelsky, D. Lapointe, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10848–10849; b) H.-Y. Sun, S. I. Gorelsky, D. R. Stuart, L.-C. Campeau, K. Fagnou, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8180–8189.
- [115] Y. Tan, F. Barrios-Landeros, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3683–3686.
- [116] T. Kaminski, P. Gros, Y. Fort, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3855–3860.
- [117] S. Duric, F. D. Sypaseuth, S. Hoof, E. Svensson, C. C. Tzschucke, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 17456–17463.
- [118] R. Albrecht, Master thesis, Freie Universität (Berlin), **2010**.
- [119] F. E. M. El-Baih, H. H. El-Talasi, A. A. Hijazi, *Asian J. Chem.* **2004**, *16*, 1345–1352.
- [120] a) F. Palacios, C. Alonso, D. Aparicio, G. Rubiales, J. M. de los Santos, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 523–575; b) F. Palacios, C. Alonso, D. Aparicio, G. Rubiales, J. ú. s. M. de los Santos, *Organic Azides: Syntheses and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd., **2010**.
- [121] F. P. Cossío, I. Ganboa, C. Palomo, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3041–3044.
- [122] C. Jiang, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 630–637.
- [123] T. H. Ngo, H. Berndt, D. Lentz, H.-U. Reissig, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 9676–9683.
- [124] M. Valli, E. G. Peviani, A. Porta, A. D'Alfonso, G. Zanon, G. Vidari, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 4332–4336.
- [125] a) J. H. Boyer, J. Hamer, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 951–954; b) J. S. Yadav, B. V. S. Reddy, U. V. S. Reddy, K. Praneeth, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4742–4745.
- [126] a) E. Beckmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1886**, *19*, 988–993; b) N. An, B.-X. Tian, H.-J. Pi, L. A. Eriksson, W.-P. Deng, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 4297–4302.
- [127] I. T. Crosby, J. K. Shin, B. Capuano, *Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, 211–226.
- [128] a) P. A. S. Smith, J. P. Horwitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 3718–3722; b) N. Gálvez, M. Moreno-Mañas, R. M. Sebastián, A. Vallribera, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1609–1616.
- [129] a) L. J. Gooßen, K. Ghosh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3458–3460; b) L. J. Gooßen, K. Ghosh, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3254–3267.
- [130] H. Vorbrüggen, K. Krolkiewicz, *Synthesis* **1979**, 34–35.

- [131] K. Nishiyama, T. Yamaguchi, *Synthesis* **1988**, 106–108.
- [132] T. D. Tran, N. B. Pham, G. Fechner, J. N. A. Hooper, R. J. Quinn, *J. Nat. Prod.* **2013**, *76*, 516–523.
- [133] C. Ramalingan, Y.-T. Park, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4536–4538.
- [134] M. Hashimoto, Y. Obora, S. Sakaguchi, Y. Ishii, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2894–2897.
- [135] N. C. Ganguly, P. Mondal, *Synthesis* **2010**, 3705–3709.
- [136] a) L.-C. Campeau, K. Fagnou, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1058–1068; b) L.-C. Campeau, D. R. Stuart, J.-P. Leclerc, M. Bertrand-Laperle, E. Villemure, H.-Y. Sun, S. Lasserre, N. Guimond, M. Lecavallier, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3291–3306; c) L. Ackermann, R. Vicente, A. R. Kapdi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9792–9826.
- [137] a) L.-C. Campeau, S. Rousseaux, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18020–18021; b) J.-P. Leclerc, K. Fagnou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7781–7786.
- [138] a) S. U. Son, K. H. Park, Y.-S. Lee, B. Y. Kim, C. H. Choi, M. S. Lah, Y. H. Jang, D.-J. Jang, Y. K. Chung, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6896–6898; b) B. Schulze, D. Escudero, C. Friebe, R. Siebert, H. Görls, U. Köhn, E. Altuntas, A. Baumgaertel, M. D. Hager, A. Winter, B. Dietzek, J. Popp, L. González, U. S. Schubert, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5494–5498; c) D. G. Brown, N. Sanguantrakun, B. Schulze, U. S. Schubert, C. P. Berlinguette, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12354–12357.
- [139] O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445–3478.
- [140] J. M. Keith, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9540–9543.
- [141] C. Wentrup, H. W. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6159–6161.
- [142] W. Zhu, D. Ma, *Chem. Commun.* **2004**, 888–889.
- [143] A. Komaromi, Z. Novak, *Chem. Commun.* **2008**, 4968–4970.
- [144] D. Gelman, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6175–6178.
- [145] K. Snégaroff, T. T. Nguyen, N. Marquise, Y. S. Halauko, P. J. Harford, T. Roisnel, V. E. Matulis, O. A. Ivashkevich, F. Chevallier, A. E. H. Wheatley, P. C. Gros, F. Mongin, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13284–13297.
- [146] N. T. T. Chau, M. Meyer, S. Komagawa, F. Chevallier, Y. Fort, M. Uchiyama, F. Mongin, P. C. Gros, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12425–12433.
- [147] H. Andersson, T. Sainte-Luce Banchelin, S. Das, R. Olsson, F. Almqvist, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3384–3386.
- [148] a) M. K. Lakshman, M. K. Singh, D. Parrish, R. Balachandran, B. W. Day, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2461–2473; b) D. Zornik, R. M. Meudtner, T. El Malah, C. M. Thiele, S. Hecht, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1473–1484.
- [149] G. Colombano, C. Travelli, U. Galli, A. Caldarelli, M. G. Chini, P. L. Canonico, G. Sorba, G. Bifulco, G. C. Tron, A. A. Genazzani, *J. Med. Chem.* **2009**, *53*, 616–623.
- [150] D. Schweinfurth, R. Pattacini, S. Strobel, B. Sarkar, *Dalton Trans.* **2009**, 9291–9297.
- [151] C. Shao, X. Wang, Q. Zhang, S. Luo, J. Zhao, Y. Hu, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 6832–6836.
- [152] S. Diez-Gonzalez, E. C. Escudero-Adan, J. Benet-Buchholz, E. D. Stevens, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7595–7606.
- [153] S. Hohloch, C.-Y. Su, B. Sarkar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3067–3075.
- [154] B. Chattopadhyay, C. I. R. Vera, S. Chuprakov, V. Gevorgyan, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2166–2169.
- [155] S. Campagna, F. Puntoriero, F. Nastasi, G. Bergamini, V. Balzani, *Top. Curr. Chem.* **2007**, *280*, 117–214.
- [156] B. P. Sullivan, D. J. Salmon, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3334–3341.
- [157] F. Basolo, R. G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions: Study of Metal Complexes in Solution Vol. 2*, John Wiley & Sons Inc, New York, **1974**.
- [158] J.-P. Djukic, J.-B. Sortais, L. Barloy, M. Pfeffer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 817–853.
- [159] P. Belser, A. von Zelewsky, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 1675–1702.
- [160] a) P. G. Bomben, B. D. Koivisto, C. P. Berlinguette, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4960–4971; b) I. Sasaki, L. Vendier, A. Sournia-Saquet, P. G. Lacroix, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3294–3302.
- [161] M. Kraack, K. Harms, E. Meggers, *Organometallics* **2013**, *32*, 5103–5113.

- [162] L. Flamigni, E. Baranoff, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6592–6606.
- [163] P. Reveco, W. R. Cherry, J. Medley, A. Garber, R. J. Gale, J. Selbin, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1842–1845.
- [164] S. M. Bonesi, R. Erra-Balsells, *J. Lumin.* **2001**, *93*, 51–74.
- [165] S. Fery-Forgues, D. Lavabre, *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 1260–1264.
- [166] a) S. A. McFarland, F. S. Lee, K. A. W. Y. Cheng, F. L. Cozens, N. P. Schepp, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7065–7070; b) Q. Sun, S. Mosquera-Vazquez, L. M. Lawson Daku, L. Guénée, H. A. Goodwin, E. Vauthey, A. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13660–13663.
- [167] G. Picotin, P. Miginiac, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1725–1730.
- [168] E. Riedel, *Anorganische Chemie, Vol. 4*, Walter de Gruyter, Berlin New York, **1999**.
- [169] A. K. Chatterjee, T.-L. Choi, D. P. Sanders, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11360–11370.
- [170] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *34*, 18–29.
- [171] a) P. Jacob, P. S. Callery, A. T. Shulgin, N. Castagnoli, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3627–3629; b) L. Syper, K. Kloc, J. M. Lochowski, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 123–129; c) A. M. Daines, A. D. Abell, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 2371–2375.
- [172] B. Durham, J. L. Walsh, C. L. Carter, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 860–865.
- [173] C. Viala, J. Bonvoisin, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 1409–1414.
- [174] O. Wichterle, D. Lim, *Nature* **1960**, *185*, 117–118.
- [175] a) C.-C. Lin, K. Anseth, *Pharm. Res.* **2009**, *26*, 631–643; b) P. Y. W. Dankers, M. J. A. van Luyn, A. Huizinga-van der Vlag, G. M. L. van Gemert, A. H. Petersen, E. W. Meijer, H. M. Janssen, A. W. Bosman, E. R. Popa, *Biomaterials* **2012**, *33*, 5144–5155.
- [176] a) K. Haraguchi, T. Takehisa, M. Ebato, *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 3267–3275; b) S. Khetan, M. Guvendiren, W. R. Legant, D. M. Cohen, C. S. Chen, J. A. Burdick, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 458–465.
- [177] a) S. Varghese, J. Elisseeff, in *Polymers for Regenerative Medicine, Vol. 203* (Ed.: C. Werner), Springer Berlin Heidelberg, **2006**, pp. 95–144; b) P. Panda, S. Ali, E. Lo, B. G. Chung, T. A. Hatton, A. Khademhosseini, P. S. Doyle, *Lab Chip* **2008**, *8*, 1056–1061; c) T. Rossow, J. A. Heyman, A. J. Ehrlicher, A. Langhoff, D. A. Weitz, R. Haag, S. Seiffert, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4983–4989.
- [178] a) T. Miyata, M. Jige, T. Nakaminami, T. Urugami, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 1190–1193; b) W. Bai, N. A. Gariano, D. A. Spivak, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6977–6984.
- [179] P. M. Kharkar, K. L. Kiick, A. M. Kloxin, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7335–7372.
- [180] A. Sukarto, C. Yu, L. E. Flynn, B. G. Amsden, *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 2490–2502.
- [181] G. Sun, X. Zhang, Y.-I. Shen, R. Sebastian, L. E. Dickinson, K. Fox-Talbot, M. Reinblatt, C. Steenbergen, J. W. Harmon, S. Gerecht, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, 20976–20981.
- [182] C. K. Kuo, P. X. Ma, *Biomaterials* **2001**, *22*, 511–521.
- [183] T. Rossow, S. Bayer, R. Albrecht, C. C. Tzschucke, S. Seiffert, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 1401–1407.
- [184] C. M. Hassan, N. A. Peppas, in *Biopolymers · PVA Hydrogels, Anionic Polymerisation Nanocomposites, Vol. 153*, Springer Berlin Heidelberg, **2000**, pp. 37–65.
- [185] E. V. Batrakova, A. V. Kabanov, *J. Control. Release* **2008**, *130*, 98–106.
- [186] D. G. Abebe, T. Fujiwara, *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 1828–1836.
- [187] A. L. Sisson, I. Papp, K. Landfester, R. Haag, *Macromolecules* **2008**, *42*, 556–559.
- [188] H. W. Ooi, K. S. Jack, H. Peng, A. K. Whittaker, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 4788–4800.
- [189] S. Grube, W. Oppermann, *Macromolecules* **2013**, *46*, 1948–1955.
- [190] M. H. M. Oudshoorn, R. Penterman, R. Rissmann, J. A. Bouwstra, D. J. Broer, W. E. Hennink, *Langmuir* **2007**, *23*, 11819–11825.
- [191] P. Y. W. Dankers, T. M. Hermans, T. W. Baughman, Y. Kamikawa, R. E. KIELTYKA, M. M. C. Bastings, H. M. Janssen, N. A. J. M. Sommerdijk, A. Larsen, M. J. A. van Luyn, A. W. Bosman, E. R. Popa, G. Fytas, E. W. Meijer, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2703–2709.
- [192] a) G. R. Whittell, M. D. Hager, U. S. Schubert, I. Manners, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 176–188; b) Z. Ge, S. Liu, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 922–930.

- [193] D. C. Tuncaboylu, M. Sari, W. Oppermann, O. Okay, *Macromolecules* **2011**, *44*, 4997–5005.
- [194] T. Aida, E. W. Meijer, S. I. Stupp, *Science* **2012**, *335*, 813–817.
- [195] H. Shao, J. R. Parquette, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4285–4287.
- [196] a) M. Y. Kizilay, O. Okay, *Macromolecules* **2003**, *36*, 6856–6862; b) N. Orakdogan, O. Okay, *Polym. Bull.* **2006**, *57*, 631–641.
- [197] D. D. McKinnon, A. M. Kloxin, K. S. Anseth, *Biomater. Sci.* **2013**, *1*, 460–469.
- [198] a) Ruta Masteikova, Zuzana Chalupova, Z. Sklubalova, *Medicina* **2003**, *39*, 19–24; b) R. Yoshida, T. Okano, in *Biomedical Applications of Hydrogels Handbook* (Eds.: R. M. Ottenbrite, K. Park, T. Okano), Springer New York, **2010**, pp. 19–43.
- [199] J.-W. Yoo, S. Mitragotri, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 11205–11210.
- [200] A. P. Griset, J. Walpole, R. Liu, A. Gaffey, Y. L. Colson, M. W. Grinstaff, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2469–2471.
- [201] T. J. Merkel, S. W. Jones, K. P. Herlihy, F. R. Kersey, A. R. Shields, M. Napier, J. C. Luft, H. Wu, W. C. Zamboni, A. Z. Wang, J. E. Bear, J. M. DeSimone, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, 586–591.
- [202] a) Y. Xia, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 550–575; b) T. J. Merkel, K. P. Herlihy, J. Nunes, R. M. Orgel, J. P. Rolland, J. M. DeSimone, *Langmuir* **2009**, *26*, 13086–13096.
- [203] a) M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1743–1747; b) K. Landfester, in *Colloid Chemistry II, Vol. 227* (Ed.: M. Antonietti), Springer Berlin Heidelberg, **2003**, pp. 75–123; c) A. L. Sisson, D. Steinhilber, T. Rossow, P. Welker, K. Licha, R. Haag, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7540–7545.
- [204] a) J. C. Cuggino, C. I. Alvarez I, M. C. Strumia, P. Welker, K. Licha, D. Steinhilber, R.-C. Mutihac, M. Calderon, *Soft Matter* **2011**, *7*, 11259–11266; b) D. Steinhilber, M. Witting, X. Zhang, M. Staegemann, F. Paulus, W. Friess, S. Küchler, R. Haag, *J. Control. Release* **2013**, *169*, 289–295.
- [205] D. Steinhilber, S. Seiffert, J. A. Heyman, F. Paulus, D. A. Weitz, R. Haag, *Biomaterials* **2011**, *32*, 1311–1316.
- [206] D. Steinhilber, T. Rossow, S. Wedepohl, F. Paulus, S. Seiffert, R. Haag, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13538–13543.
- [207] F. Lee, J. E. Chung, M. Kurisawa, *J. Control. Release* **2009**, *134*, 186–193.
- [208] A. M. Kloxin, A. M. Kasko, C. N. Salinas, K. S. Anseth, *Science* **2009**, *324*, 59–63.
- [209] G. L. Fiore, J. L. Klinkenberg, A. Pfister, C. L. Fraser, *Biomacromolecules* **2008**, *10*, 128–133.
- [210] S. Ricken, P. W. Osinski, P. Eilbracht, R. Haag, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *257*, 78–88.
- [211] D. L. Elbert, J. A. Hubbell, *Biomacromolecules* **2001**, *2*, 430–441.
- [212] J. H. Baxendale, P. George, *Trans. Faraday Soc.* **1950**, *46*, 736–744.
- [213] A. Maria Josceanu, P. Moore, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 369–374.
- [214] N. Fatin-Rouge, S. Blanc, E. Leize, A. Van Dorselaer, P. Baret, J.-L. Pierre, A.-M. Albrecht-Gary, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5771–5778.
- [215] a) G. M. Whitesides, *Nature* **2006**, *442*, 368–373; b) R. Seemann, M. Brinkmann, T. Pfohl, S. Herminghaus, *Rep. Prog. Phys.* **2012**, *75*, 016601.
- [216] J. C. McDonald, D. C. Duffy, J. R. Anderson, D. T. Chiu, H. Wu, O. J. A. Schueller, G. M. Whitesides, *Electrophoresis* **2000**, *21*, 27–40.
- [217] A. R. Abate, T. Hung, P. Mary, J. J. Agresti, D. A. Weitz, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 19163–19166.
- [218] A. Kumachev, J. Greener, E. Tumarkin, E. Eiser, P. W. Zandstra, E. Kumacheva, *Biomaterials* **2011**, *32*, 1477–1483.
- [219] a) C. Krishnamurti, L. A. Saryan, D. H. Petering, *Cancer Res.* **1980**, *40*, 4092–4099; b) B. C. Sutradhar, J. Park, G. Hong, S. H. Choi, G. Kim, *Pak. Vet. J.* **2010**, *30*, 232–238.
- [220] a) B. L. Seal, A. Panitch, *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1572–1582; b) N. Yamaguchi, K. L. Kiick, *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 1921–1930.
- [221] Z. Zhou, G. H. Sarova, S. Zhang, Z. Ou, F. T. Tat, K. M. Kadish, L. Echegoyen, D. M. Guldi, D. I. Schuster, S. R. Wilson, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4241–4248.

- [222] a) R. Haag, J.-F. Stumbé, A. Sunder, H. Frey, A. Hebel, *Macromolecules* **2000**, *33*, 8158–8166; b) F. Paulus, M. E. R. Weiss, D. Steinhilber, A. N. Nikitin, C. Schütte, R. Haag, *Macromolecules* **2013**, *46*, 8458–8466.
- [223] G. Ricci, D. Morganti, A. Sommazzi, R. Santi, F. Masi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *204–205*, 287–293.
- [224] M. L. Wicholas, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6946–6950.
- [225] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.
- [226] X. Zhang, J.-B. Han, P.-F. Li, X. Ji, Z. Zhang, *Synth. Commun.* **2009**, *39*, 3804–3815.
- [227] Z. He, W.-Y. Wong, X. Yu, H.-S. Kwok, Z. Lin, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10922–10937.
- [228] Y. Monguchi, K. Kitamoto, T. Ikawa, T. Maegawa, H. Sajiki, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2767–2777.
- [229] M. Guo, T. Hayakawa, M.-a. Kakimoto, T. Goodson, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 13419–13432.
- [230] S. L. MacNeil, B. J. Wilson, V. Snieckus, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1133–1136.
- [231] G. A. Artamkina, A. G. Sergeev, M. M. Shtern, I. P. Beletskaya, *Russ. J. Org. Chem.* **2006**, *42*, 1683–1689.
- [232] C. A. Panetta, H. J. Kumpaty, N. E. Heimer, M. C. Leavy, C. L. Hussey, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1015–1021.
- [233] T. Dohi, N. Takenaga, A. Goto, H. Fujioka, Y. Kita, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7365–7368.
- [234] C. B. Aakeroy, A. M. Beatty, D. S. Leinen, *Cryst. Eng. Comm.* **2000**, *2*, 145–150.
- [235] A. Elangovan, Y.-H. Wang, T.-I. Ho, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1841–1844.
- [236] T. B. Hadda, H. Le Bozec, *Polyhedron* **1988**, *7*, 575–577.
- [237] T. Müller, L. Johann, B. Jannack, M. Brückner, D. A. Lanfranchi, H. Bauer, C. Sanchez, V. Yardley, C. Deregnaucourt, J. Schrével, M. Lanzer, R. H. Schirmer, E. Davioud-Charvet, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11557–11571.
- [238] A. C. Siegel, D. A. Bruzewicz, D. B. Weibel, G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 727–733.
- [239] a) H. Song, M. R. Bringer, J. D. Tice, C. J. Gerdts, R. F. Ismagilov, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 4664–4666; b) H. Song, J. D. Tice, R. F. Ismagilov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 768–772.

Lebenslauf

Aus Datenschutzgründen entfällt der Lebenslauf in der Online-Version.