

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung und Übersicht	11
1.1 Das Porphyrin und seine Komplexe	11
1.2 <i>Non-Innocent</i> -Ligation	19
1.3 Modellierung reaktiver Enzymzentren in der Bioanorganik	24
1.4 Übersicht über die vorliegende Arbeit	27
2. Bemerkungen zur Methodik	31
2.1 Synthese der Rutheniumporphyrinkomplexe	31
2.2 Das ^1H -NMR-Spektrum der Porphyrine und deren Komplexe	35
2.3 Das IR-Spektrum der Porphyrine und deren Komplexe	38
2.4 Das UV/Vis-Spektrum der Porphyrine und deren Komplexe	40
2.5 ESR-Spektroelektrochemie	43
3. Hydroxynitrosylporphyrinkomplexe der schweren Eisenhomologen	45
3.1 Einleitung	45
3.2 Synthese und Charakterisierung	50
3.3 Vergleich $[(\text{OEP})\text{M}(\text{NO})(\text{OH})]$ mit $\text{M} = \text{Ru}$ (2), Os (1)	51
3.3.1 Elektrochemie	51
3.3.2 IR-Spektroelektrochemie	54
3.3.3 ESR-Spektroelektrochemie	59
3.3.4 UV/Vis-Spektroelektrochemie	60
3.3.5 Röntgenstrukturanalyse	63
3.4 Zusammenfassung, Vergleich und Diskussion	66
4. Rutheniumporphyrinkomplexe mit organischen Analoga des NO^+	73
4.1 Einleitung	73
4.2 Synthese und Charakterisierung	76
4.3 $[(\text{OEP})\text{Ru}(\text{mpz})(\text{H}_2\text{O})]\text{PF}_6$ (3)	80
4.3.1 Elektrochemie	80

4.3.2 IR-Spektroelektrochemie	82
4.3.3 ESR-Spektroelektrochemie	84
4.3.4 UV/Vis-Spektroelektrochemie	86
4.4 [(OEP)Ru(MQ)(H₂O)]PF₆ (4)	89
4.4.1 Elektrochemie	89
4.4.2 IR-Spektroelektrochemie	91
4.4.3 ESR-Spektroelektrochemie	93
4.4.4 UV/Vis-Spektroelektrochemie	94
4.5 Zusammenfassung, Vergleich und Diskussion	97
5. Rutheniumporphyrinkomplexe mit zwei π-Akzeptoren	101
5.1 Einleitung	101
5.2 Synthese und Charakterisierung	103
5.3 [(OEP)Ru(mpz)₂](PF₆)₂ (5)	105
5.3.1 Elektrochemie	105
5.3.2 IR-Spektroelektrochemie	107
5.3.3 ESR-Spektroelektrochemie	110
5.3.4 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie	112
5.4 [(OEP)Ru(MQ)₂](PF₆)₂ (6)	117
5.4.1 Elektrochemie	117
5.4.2 IR-Spektroelektrochemie	119
5.4.3 ESR-Spektroelektrochemie	121
5.4.4 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie	122
5.5 Zusammenfassung, Vergleich und Diskussion	126
6. Rutheniumnitrosylporphyrinkomplexe mit π-Akzeptoren	131
6.1 Einleitung	131
6.2 Synthese und Charakterisierung	133
6.3 [(OEP)Ru(NO)(mpz)](PF₆)₂ (7)	138

6.3.1 Elektrochemie	138
6.3.2 IR-Spektroelektrochemie.....	140
6.3.3 ESR-Spektroelektrochemie	143
6.3.4 UV/Vis-Spektroelektrochemie	145
6.4 Zusammenfassung, Vergleich und Diskussion	148
7. Experimenteller Teil	151
7.1 Instrumentelle Analytik	151
7.2 Materialien und Methoden.....	153
7.3 Synthesen	154
7.3.1 Synthesen literaturbekannter Liganden	154
7.3.2 Synthesen literaturbekannter Vorstufen	155
7.3.3 Synthesen literaturbekannter Verbindungen	155
7.3.4 Während der Diplomarbeit ^[23] synthetisierte Verbindung	155
7.3.5 Synthesen neuer Verbindungen	157
7.3.6 Erfolgreiche Synthesen neuer Verbindungen	167
8. Zusammenfassung	175
Summary	183
Appendizes	191
Appendix A – Verzeichnis physikalischer Größen und Einheiten.....	191
Appendix B – Verzeichnis verwendeter Abkürzungen	194
Appendix C – Verzeichnis dargestellter Verbindungen.....	198
Appendix D – Abbildungsverzeichnis	199
Appendix E – Tabellenverzeichnis	208
Appendix F – Verzeichnis der Gleichungen und Schemata	210
Appendix G – Literaturverzeichnis.....	212
Danksagung.....	220
Curriculum Vitae	222