

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einführung und Übersicht .....</b>	<b>11</b>
1.1 Das Porphyrin und seine Komplexe .....	11
1.2 <i>Non-Innocent-Ligation</i> .....	19
1.3 Modellierung reaktiver Enzymzentren in der Bioanorganik .....	24
1.4 Übersicht über die vorliegende Arbeit.....	27
<b>2. Bemerkungen zur Methodik.....</b>	<b>31</b>
2.1 Synthese der Rutheniumporphyrinkomplexe .....	31
2.2 Das $^1\text{H}$ -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
<b>3. Hydroxonitrosylporphyrinkomplexe der schweren Eisenhomologen .....</b>	<b>45</b>
3.1 Einleitung .....	45
3.2 Synthese und Charakterisierung .....	50
3.3 Vergleich [(OEP)M(NO)(OH)] mit M = Ru (2), Os (1).....	51
3.3.1 Elektrochemie .....	51
3.3.2 IR-Spektroelektrochemie.....	54
3.3.3 ESR-Spektroelektrochemie .....	59
32.3.4 UV/Vis-Spektroelektrochemie .....	60
3.3.5 Röntgenstrukturanalyse .....	63
3.4 Zusammenfassung, Vergleich und Diskussion .....	66
<b>4. Rutheniumporphyrinkomplexe mit organischen Analoga des NO<sup>+</sup> .....</b>	<b>73</b>
4.1 Einleitung .....	73
4.2 Synthese und Charakterisierung .....	76
4.3 [(OEP)Ru(mpz)(H <sub>2</sub> O)]PF <sub>6</sub> (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)(H <sub>2</sub> O)]PF <sub>6</sub> (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
<b>5. Rutheniumporphyrinkomplexe mit zwei <math>\pi</math>-Akzeptoren .....</b>	<b>101</b>
5.1 Einleitung .....	101
5.2 Synthese und Charakterisierung .....	103
5.3 [(OEP)Ru(mpz) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (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) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (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
<b>6. Rutheniumnitrosylporphyrinkomplexe mit <math>\pi</math>-Akzeptoren .....</b>	<b>131</b>
6.1 Einleitung .....	131
6.2 Synthese und Charakterisierung .....	133
6.3 [(OEP)Ru(NO)(mpz)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (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
<b>7. Experimenteller Teil .....</b>	<b>151</b>
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 <sup>[23]</sup> synthetisierte Verbindung .....	155
7.3.5 Synthesen neuer Verbindungen .....	157
7.3.6 Erfolglose Synthesen neuer Verbindungen .....	167
<b>8. Zusammenfassung .....</b>	<b>175</b>
Summary .....	183
<b>Appendizes .....</b>	<b>191</b>
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