

**Synthese und Charakterisierung von
heterooligonuklearen Funktionseinheiten zur
photoinduzierten Katalyse**

-Dissertation-

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplomchemiker Matthias Auth
geboren am 14.01.1980 in Essen

Jena, Januar 2008

Gutachter:

1. PD Dr. Rau
2. Prof. Dr. Walther

Tag der öffentlichen Verteidigung: 20.02.2008

Ich lebe mein Leben in wachsenden Ringen,
die sich über die Dinge ziehn.
Ich werde den letzten vielleicht nicht vollbringen,
aber versuchen will ich ihn.

Rainer Maria Rilke (1875-1926)

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	5
2. DIE NATÜRLICHE PHOTOSYNTHESE, SOLARZELLEN UND PHOTOKATALYTISCHE WASSERSTOFFGEWINNUNG: ÜBERBLICK UND STAND DER FORSCHUNG.....	9
2.1. DIE NATÜRLICHE PHOTOSYNTHESE	9
2.2. DIE HALBLEITERSOLARZELLE	13
2.3. FARBSTOFFSOLARZELLE (GRÄTZEL-ZELLE)	14
2.4. DIREKTE UMWANDLUNG VON LICHTENERGIE IN CHEMISCHE ENERGIE	15
2.5. PHOTOKATALYSATOREN ZUR WASSERSTOFFERZEUGUNG AUS WASSER ODER PROTONEN	16
2.6. INTERMOLEKULAR ARBEITENDE SYSTEME ZUR PHOTOKATALYTISCHEN WASSERSTOFFERZEUGUNG	22
2.7. INTRAMOLEKULAR ARBEITENDE SYSTEME ZUR PHOTOKATALYTISCHEN WASSERSTOFFERZEUGUNG	24
3. SPEZIELLER TEIL.....	30
3.1. SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG HETERODINUKLEARER, TRISHETEROLEPTISCHER KOMPLEXE	30
3.1.1. MODELLKOMPLEXE MIT BIPYRIMIDIN-BRÜCKENLIGANDEN.....	32
3.1.2. HERSTELLUNG VON MONONUKLEAREN TRISHETEROLEPTISCHEN KOMPLEXEN	37
3.1.3. HETERODINUKLEARE, TRISHETEROLEPTISCHE RUTHENIUM-KOMPLEXE	45
3.1.4. PHOTOSTROMMESSUNG AN OBERFLÄCHENFIXIERTEN TRISHETEROLEPTISCHEN FUNKTIONSEINHEITEN	53
3.2. CHARAKTERISIERUNG UND DERIVATISIERUNG VON RUTHENIUMKOMPLEXEN MIT FUNKTIONELLEN GRUPPEN AM KOORDINIERTEN LIGANDEN	65
3.2.1. KOMPLEXE AUF PHENANTHROLIN-BASIS.....	65
3.2.2. EINFLUSS DER TERMINALEN LIGANDEN AM RUTHENIUM-5-CHLOR-PHENANTHROLINKOMPLEX AUF DIE PHOTOPHYSIK	67
3.2.3. KONZEPT ZUM AUFBAU SUPRAMOLEKULARER FUNKTIONSEINHEITEN	69
3.2.4. MODELLKOMPLEXE AUF [TERPY*RU(TERPYPHX)](PF ₆) ₂ -BASIS	69
3.2.4. DERIVATISIERUNGSREAKTIONEN AN RU(5CLPHEN)	73
3.2.5. EINFLUSS DER SUBSTITUENTEN AN DER 5-POSITION AUF DIE PHOTOPHYSIK VON RU(5CLPHEN)	80
3.3. SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG HOMOGENER, OLIGONUKLEARER KOMPLEXE	86
3.3.1. DER BRÜCKENLIGAND (COLLECTORLIGAND)	86
3.3.2. LIGANDSYSTEME ZUM AUFBAU DES COLLECTORLIGANDEN	89
3.3.3. DINUKLEARE RUTHENIUMKOMPLEXE AUF 2,2'-BIPYRIDIN-BASIS	98
3.3.4. (HETERO-)OLIGONUKLEARE KOMPLEXE	109
3.4. PHOTOKATALYSEN AN HETEROOLIGONUKLEAREN RUTHENIUMKOMPLEXEN.....	119
3.4.1. WASSERSTOFFERZEUGUNG AN HETEROOLIGONUKLEAREN SYSTEMEN	119
3.4.2. VERSUCHSAUFBAU DER PHOTOKATALYTISCHEN H ₂ -ERZEUGUNG	119
3.4.3. NMR-SPEKTROSKOPISCHE MESSUNGEN UNTER BESTRAHLUNG	123
3.4.4. HYDRIERUNGSREAKTIONEN – DIE TOLANHYDRIERUNG	125
3.4.5. ZEITABHÄNGIGE ABSORPTIONS-MESSUNGEN	126
3.4.6. ZEITLICHER VERLAUF DER WASSERSTOFFENTWICKLUNG	129

3.4.7.	EINFLUSS DER KATALYSATORKONZENTRATION AUF DIE TON	133
3.4.8.	WEITERE UNTERSUCHUNGEN ZUM ABLAUF DER H ₂ -ERZEUGUNG	134
3.4.9.	ISOTOPENEXPERIMENTE	137
3.4.10.	EPR-MESSUNGEN AN RU ₂ BPYPT, RU ₂ BPY UND RU ₁ BPYPT	143
3.4.11.	LEITFÄHIGKEITSMESSUNGEN AN RU ₂ BPYPT	148
3.5.	OPTIMIERUNG DER PHOTOKATALYTISCHEN WASSERSTOFFERZEUGUNG MIT HILFE VON RU ₂ BPYPT	151
3.5.1.	EINFLUSS DER GASRAUMGRÖÙE AUF DIE TON	151
3.5.2.	DER EINFLUSS DES WASSERGEHALTS AUF DIE TON	153
3.5.3.	EINFLUSS DER PROTONENKONZENTRATION AUF DIE TON	155
3.5.4.	EINFLUSS DES LÖSUNGSMITTELS AUF DIE TON	157
3.5.5.	EINFLUSS DER ELEKTRONENDONOREN AUF DIE TON DER KATALYTISCHEN H ₂ -ERZEUGUNG AN RU ₂ BPYPT .	159
3.5.6.	ZUSATZ VON ADDITIVEN UND VARIATION DES ELEKTRONENDONORS	160
3.5.7.	EINFLUSS DER WELLENLÄNGE DER BESTRAHLUNGSQUELLE	165
3.6.	UNTERSUCHUNGEN ZUR PHOTOKATALYTISCHEN WASSERSTOFFERZEUGUNG AN WEITEREN HETEROMETALL- RUTHENIUMKOMPLEXEN	167
3.7.	PHOTOKATALYTISCHE AKTIVITÄT VON RU ₂ BPYPT IN METHYLENCHLORID	174
3.8.	ÜBERLEGUNGEN ZUM ABLAUF DER WASSERSTOFFERZEUGUNG AN RU ₂ BPYPT	181
3.9.	ZUSAMMENFASSUNG	185
<u>4. EXPERIMENTELLER TEIL</u>		194
<u>5. LITERATURVERZEICHNIS</u>		299
<u>6. ANHANG</u>		303
6.1.	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	303
6.2.	ÜBERSICHT DER KRISTALLDATEN UND STRUKTURLÖSUNGEN	306
DANKSAGUNG		309
<u>SELBSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG</u>		314

1. Einleitung und Problemstellung

Anliegen dieser Arbeit ist es, neue homogene Photokatalysatoren zu synthetisieren und strukturell zu untersuchen, die die lichtgetriebene Reduktion von Protonen zu Wasserstoff katalysieren. Diese Reaktion ist ein wichtiger Teilschritt der photochemischen Wasserstoffgewinnung aus Wasser und ordnet sich damit in das große Gebiet der Umwandlung von Sonnenenergie in chemische Energie ein – das ist ein Problem, das eine der größten Herausforderungen an die moderne Chemie darstellt.

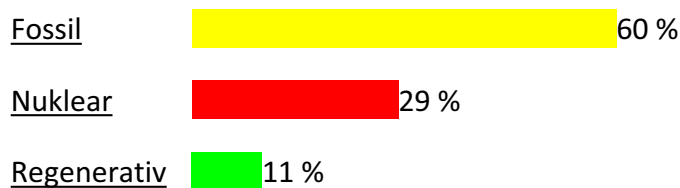


Abbildung 1 : Anteile der Energieträger an der Stromversorgung in Deutschland im Jahr 2005¹

Die Motive, die gegenwärtig zur Energieerzeugung hauptsächlich verwendeten fossilen Kohlenstoffträger zunehmend durch alternative Energiequellen zu ersetzen (Abbildung 1), lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen:

- die Begrenztheit der Vorkommen an fossilen Kohlenstoffträgern (Kohle, Erdöl) bei steigendem Bedarf an Energie²
- die ungünstige Standortverteilung von Kohle, Erdöl und Erdgas
- der durch den starken Verbrauch dieser Energieträger verursachte Anstieg des CO₂-Gehalts in der Luft, dessen mögliche Konsequenz eine globale Klimaänderung ist.

Angesichts dieser Entwicklungen ist die Notwendigkeit, zunehmend alternative und möglichst regenerative Energieträger einzusetzen, zwar unbestritten, doch ist deren Verwendung mit einer Reihe von Problemen verbunden, wie Tabelle 1 am Beispiel von Wasser-, Wind- oder Gezeitenkraftwerken ausweist, die Sonnenenergie auf indirektem Wege nutzen, um Elektroenergie zu erzeugen. Auch die Erzeugung von Biomasse und deren

Verwendung als Energieträger ist nicht unproblematisch, wie Tabelle 1 zusammenfassend zeigt.

Tabelle 1 : Übersicht über die Probleme verschiedener Energieträger

Energieträger	Probleme
Windenergie	<ul style="list-style-type: none"> - große Areale zur Energieerzeugung notwendig - ökologische Auswirkungen auf die Umgebung (z.B. auf den Lebensraum von Wildtieren) sind noch nicht abzusehen - witterungsbedingte Erzeugungsschwankungen
Wasserenergie	<ul style="list-style-type: none"> - nur sinnvoll, wo Wasser im Überfluss vorhanden ist - Überflutungen, Lawinen, massive Bodenerosion Verlust an landwirtschaftlicher Nutzfläche sind möglich³
Gezeitenkraftwerke	<ul style="list-style-type: none"> - gegenwärtig noch im Entwicklungsstadium - ökologische Auswirkungen sind noch nicht abzusehen
Biomasse	<ul style="list-style-type: none"> - Konkurrenz mit der Nahrungs- und Futtermittelindustrie um Anbauflächen - starke witterungsbedingte Erzeugungsschwankungen

Als alternative Energiequelle werden der **Kernenergie** wegen des Risikos unkontrollierbarer Reaktionen mit möglicherweise weitreichenden Folgeschäden, ihrer mangelnden Akzeptanz in der Gesellschaft, den mit der Entsorgung radioaktiver Abfälle verbundenen Entsorgungsproblemen und auch der Begrenztheit der Vorräte an geeignetem Material wenig Chancen eingeräumt.^{4,5}

Auch die Möglichkeit, durch **Kernfusion** Energie zu gewinnen, ist gegenwärtig und in naher Zukunft kaum realistisch, da noch viele ungelöste Probleme der Grundlagenforschung existieren, die ihre Anwendbarkeit in Frage stellen.^{6,7}

Die direkte Umwandlung von Sonnenenergie in elektrische oder chemische Energie wäre sicherlich die eleganteste Lösung, wenn es gelänge, derartige Prozesse auf möglichst kleinem Raum mit hoher Effizienz zu entwickeln. Gegenwärtig ist das noch nicht ausreichend der Fall. Zwar kann Sonnenlicht in technischen Anlagen in Wärmeenergie oder in Solarzellen in Elektroenergie umgewandelt werden, doch ist der Nutzungsgrad der Sonnenenergie noch zu gering, um konkurrenzfähig zu sein. Hier bedarf es also deutlich verbesserter Systeme,

deren Entwicklung gegenwärtig forciert wird. Vergleicht man aber die Leistung der eingestrahlten Sonnenenergie auf die Erde in einer Stunde ($4,3 \times 10^{20}$ J) mit dem Weltenenergieverbrauch im 2001 ($4,1 \times 10^{20}$ J), so lässt sich das Potenzial erkennen, das in dieser Form der Nutzung liegt.⁶

Für alle Umwandlungsprozesse von Sonnenenergie in elektrische oder chemische Energie ist die natürliche Photosynthese das biologische Vorbild. Das Verständnis der dabei ablaufenden Reaktionskaskaden ist die essentielle Grundlage für die Entwicklung artifizierender Systeme, wie z. B. von Solarzellen oder Photosolarzellen zur Erzeugung von Elektroenergie oder von photokatalytischen Systemen zur Generierung von Wasserstoff. In Kapitel 2 wird deshalb ein detaillierter Überblick über die Grundreaktionen der natürlichen Photosynthese gegeben, zusammen mit dem Stand der Forschung auf dem Gebiet der Solarzellen und der Photokatalysatoren für die Wasserstoffgewinnung.

Anliegen dieser Arbeit ist es, neue aktive Katalysatoren zur photokatalytischen Wasserstoffbildung zu entwickeln, in denen Rutheniumkomplexe als Photozentren über Brückenliganden mit einem Katalysezentrum zur Generierung von Wasserstoff verbunden sind. Auf Grund dieses modularen Aufbaus können die Einzelkomponenten gezielt variiert werden, sodass deren Einfluss auf die Katalysatoraktivität ermittelt und zur Optimierung der photokatalytischen Aktivität genutzt werden kann. Abbildung 2 zeigt den generellen Aufbau derartiger Funktionseinheiten.

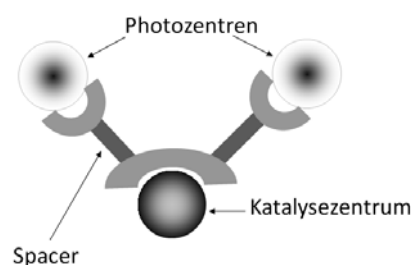


Abbildung 2 : Schematischer Aufbau eines heterotrinnuklearen Komplexes

Notwendige Bedingung für die photokatalytische Funktion ist, dass ein schneller und gerichteter Elektronentransfer von den Photozentren (z. B. Ru(II)) zum Katalysezentrum (z. B.

Pt(II) oder Pd(II)) möglich ist, an dessen Peripherie Protonen zu Wasserstoff reduziert werden kann. Um das zu erreichen, sollten folgende Untersuchungen durchgeführt werden:

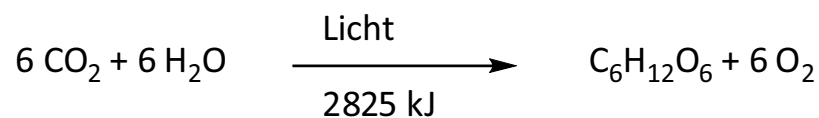
1. Ausgehend von mononuklearen bis - und trisheteroleptischen Rutheniumkomplexen sollen heterodinukleare Komplexe hergestellt, strukturell charakterisiert und ihre photophysikalischen Eigenschaften untersucht werden. Dazu waren die geeigneten Synthesemethoden systematisch zu entwickeln.
2. Heterotrinnukleare Komplexe, in denen zwei photoaktiven Ru-Zentren über einen geeigneten Brückenliganden mit einem katalytisch aktiven Metallzentrum (Pd, Pt) verknüpft sind (Abbildung 2), sollten synthetisiert werden und hinsichtlich ihrer photophysikalischen Eigenschaften untersucht werden.
3. Ausgewählte Heterodinukleare- und -trinnukleare Ruthenium-Komplexe sollten als Photokatalysatoren zur Erzeugung von Wasserstoff aus Protonen oder Wasser verwendet werden. Durch systematische Variation der Reaktionsbedingungen sollte erreicht werden, dass die bisher bekannten Aktivitäten derartiger supramolekularer Systeme erheblich gesteigert werden.
4. Durch unterstützende Experimente in deuterierten Lösungsmitteln, durch EPR- und photophysikalische Untersuchungen sollten weiter Informationen über den Ablauf der bisher mechanistisch ungeklärten Wasserstoffgenerierung aus Protonen und Wasser an derartigen Photokatalysatoren erhalten werden.

Biologisches Vorbild für die direkte Umwandlung von Sonnenenergie in Elektroenergie oder chemische Energie ist die Photosynthese, deren Grundreaktionen kurz beschrieben werden sollen, weil auf dieser Basis chemische Funktionseinheiten aufgebaut werden können, die diese natürlichen Prinzipien in photochemischen Reaktionen nutzen.

2. Die natürliche Photosynthese, Solarzellen und photokatalytische Wasserstoffgewinnung: Überblick und Stand der Forschung

2.1. Die natürliche Photosynthese

In der Natur wird die Sonnenenergie genutzt, um die endergonische Reaktion der Fixierung von CO_2 sowie der Wasserspaltung photokatalytisch durchführen zu können. Die Lichtabsorption erfolgt durch verschiedene Farbstoffzentren, auf die nachfolgend näher eingegangen werden soll. Die Bruttoreaktion der Photosynthese lautet:



Die Photosynthese kann in zwei Schritte untergliedert werden. Im ersten Schritt (Lichtreaktion) wird die Lichtenergie unter Verwendung von Farbstoffen (z.B. Chlorophylle, Phycobiline, Carotinoide) absorbiert. Anschließend erfolgt eine Umwandlung der Lichtenergie in chemische Energie. Im zweiten Schritt (Dunkelreaktion) wird diese chemische Energie zur Synthese energiereicher organischer Verbindungen verwendet, die den Lebewesen sowohl im Baustoffwechsel für das Wachstum als auch im Energiestoffwechsel für die Gewinnung von Energie dienen.⁸

Bei der Primärreaktion, auch als Lichtreaktion bezeichnet, wird einerseits Lichtenergie in chemische Energie (ATP) umgewandelt und gleichzeitig wird ein Reduktionsmittel für die Reduktion von Kohlenstoffdioxid gebildet, indem das Coenzym NADP^+ mit zwei Elektronen und einem Proton vorübergehend zu NADPH reduziert wird.

In den grünen Pflanzen läuft die Energieumwandlung in den Thylakoidmembranen der Chloroplasten ab, die alle Komponenten der Energieumwandlungsreaktionen enthalten: Die lichtsammelnden Proteine, die Reaktionszentren, die Elektronentransportketten und die ATP-Synthase. Die Ansiedlung der Photosysteme innerhalb der Thylakoidmembranen dient neben der räumlichen Strukturierung der Reaktionszentren zueinander ebenfalls zur Kompartimentierung der Reaktionsräume.

Der erste Schritt der Photosynthese besteht in der Absorption von Lichtquanten durch den Photorezeptor Chlorophyll, einem Magnesiumporphyrinkomplex. Die dadurch bewirkte

über eine Reaktionskaskade von mehreren Fe-S-Komplexen auf das Ferredoxin übertragen wird. Die Elektronen werden dort dazu verwendet, um mit Hilfe der Ferredoxin-NADP⁺-Reduktase Reduktionsäquivalente in Form von NADPH zu generieren. Das Elektronendefizit am P700 wird durch die Übertragung eines Elektrons vom reduzierten Plastocyanin ausgeglichen.¹⁸

Licht bewirkt also einen Elektronenfluss vom H₂O zum NADPH und führt zur Erzeugung einer protonenmotischen Kraft in Gestalt eines Protonengradienten über der Membran, welche für die Bildung des Energiespeicherstoffs ATP verwendet wird. Eine zusammenfassende Darstellung der Anordnung der photosynthetischen Reaktionszentren ist Abbildung 5 gezeigt.¹⁸

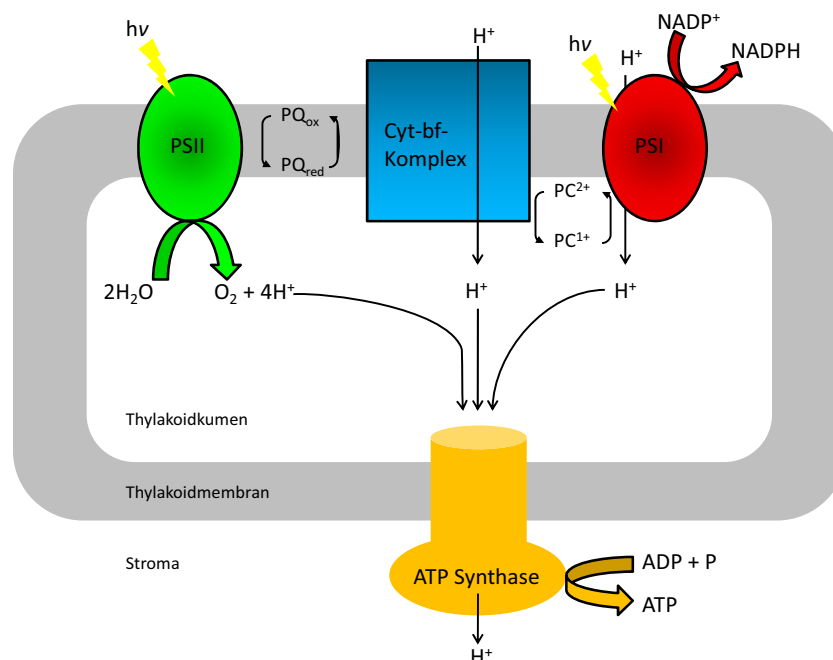


Abbildung 5 : Anordnung der Photosysteme I und II, des Cytochrom-bf-Komplexes und der ATP-Synthase.

Somit bilden PHOTOSYSTEM I, PHOTOSYSTEM II und die ATP-Synthase die wichtigsten Kernpunkte beider Transformation von Lichtenergie in chemische Energie. NADPH stellt das „biochemische“ Äquivalent zum Wasserstoff dar. Das PHOTOSYSTEM II katalysiert die Wasserspaltung unter Sauerstoffabgabe und ATP kann als „biologischer Energiespeicher“ angesehen werden. Auf die weiteren ablaufenden Prozesse während der Photosynthese soll an dieser Stelle nicht genauer eingegangen werden, da diese für die photokatalytische Wasserspaltung nicht von Bedeutung sind.

Eine wesentliche Voraussetzung für den Ablauf der Photosynthese ist also die effiziente Ladungstrennung und die Nutzung dieser ladungstrennten Zustände zur Umwandlung in chemische Energie. Der Mensch bemüht sich, dieses Prinzip der Energiegewinnung nachzuahmen.

In den Solarzellen wird das in folgender Weise erreicht, wie am Beispiel der Siliziumsolarzelle gezeigt werden soll, die heute zunehmend zur Solarstromerzeugung eingesetzt wird:

2.2. Die Halbleitersolarzelle

Der wesentliche Bestandteil einer Halbleitersolarzelle ist ein Halbleiterphotoelement, bestehend aus einer Kombination eines p- und n- Halbleiters in dem die Umwandlung von Strahlungsenergie in elektrische Energie durch den inneren Photoeffekt stattfindet (Abbildung 6). Durch den Photoeffekt werden Elektronen im n-Halbleiter in das Leitungsband angehoben und erzeugen so freie Ladungsträger in Form von Elektronen und „Defektelektronen“. Um aus diesen Ladungen einen elektrischen Strom zu erzeugen, ist ein internes elektrisches Feld nötig, das die erzeugten Ladungsträger in unterschiedliche Richtungen lenkt. Dieses interne elektrische Feld wird durch einen p-n-Übergang erzeugt.^{19,20,21} Herkömmliche Silicium(Si)-Solarzellen wandeln Lichtenergie mit einem Wirkungsgrad von ca. 24 % in elektrische Energie um.^{6,22} Für ihre Herstellung ist hingegen ein so hoher Energiebetrag nötig, dass eine minimale Laufzeit von 10 Jahren angenommen werden muss, um eine zumindest ausgeglichene Energiebilanz zu erreichen.²⁵

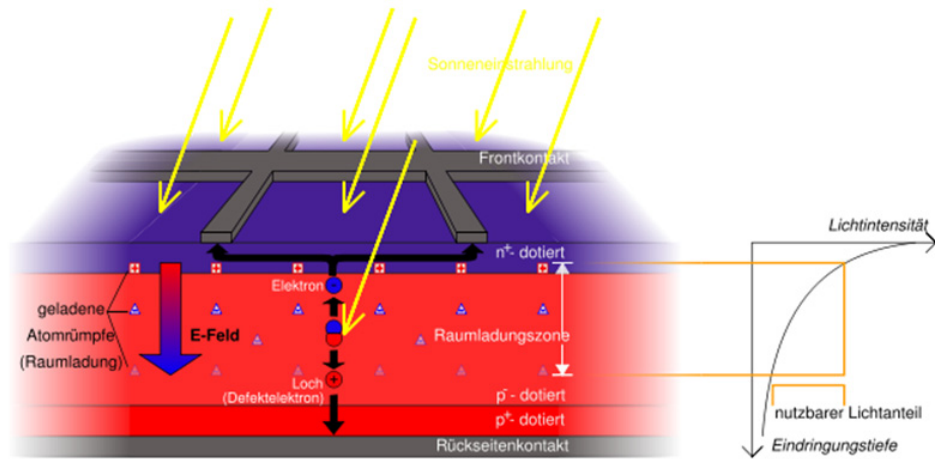


Abbildung 6: Schematische Darstellung einer Halbleitersolarzelle²¹

2.3. Farbstoffsolarzelle (Grätzel-Zelle)²³

Eine weitere Variante, die Sonnenenergie zur Stromerzeugung zu nutzen, ist die Verwendung von heterosupramolekularen Systemen zur photochemischen Erzeugung von Strom. Dazu wird unter anderem die sogenannte Farbstoffsolarzelle (Grätzelzelle) eingesetzt, deren Funktionsweise in Abbildung 7 dargestellt ist.

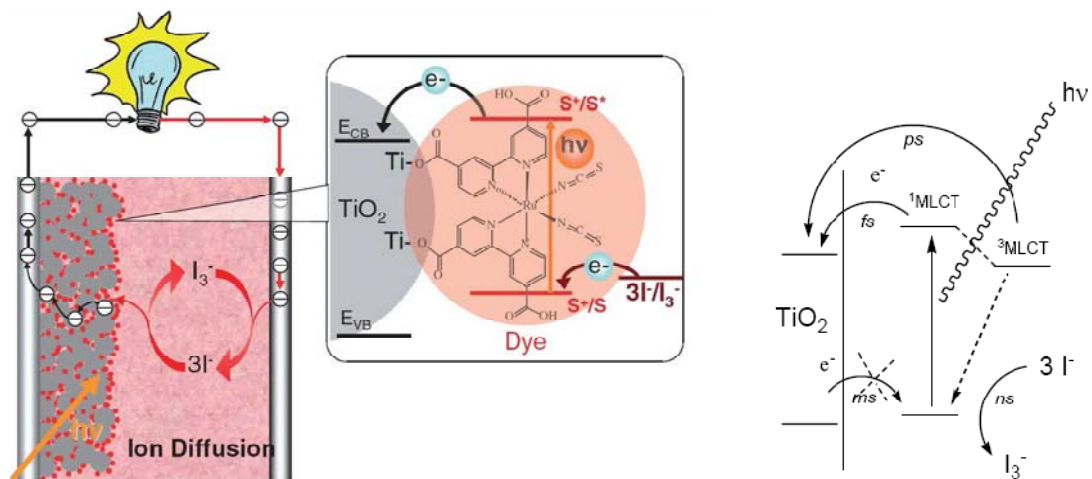


Abbildung 7 : Schema der Elektronentransferprozesse an der Halbleiteroberfläche und die ermittelten Elektronenübertragungszeiten^{24,25,26}

Der Farbstoff, ein Ruthenium-Komplex mit funktionalisierten 2,2'-Bipyridinen, ist über eine kovalente Bindung der Ankergruppen am terminalen Liganden mit der Titandioxid-Oberfläche verknüpft, die in Acetonitril (ACN) eintaucht, in welchem ein zusätzliches Redoxpaar I_2/I_3^- gelöst ist. Als Gegenelektrode dient ein Platinnetz. Nach Absorption eines Photons wird das Chromophor in den angeregten Zustand (S^*) versetzt. Das LUMO des Chromophors ist energiereicher als das Leitungsband von Titandioxid, was nun einen Elektronenübergang zum Titandioxid ermöglicht. Der oxidierte Ru-Farbstoffkomplex wird anschließend durch die Iodidionen im Elektrolyten in einer schnellen Reaktion wieder reduziert und geht in seinen Ausgangszustand über. Die dabei entstehenden Iodmoleküle reagieren mit noch in der Lösung vorhandenen Iodidionen unter Bildung von Triiodidionen.²⁷ Die injizierten Elektronen werden von der Titandioxidoberfläche in Richtung des Frontkontakts transportiert und erreichen danach die Gegenelektrode, wo sie Triiodid-Ionen zu Iodid reduzieren.^{28,29} Zur Unterstützung dieser Reduktion ist auf der Elektrodenoberfläche eine dünne Platinschicht aufgebracht. Der Stromkreis wird durch die Reduktion von Iod an der Kathode geschlossen. Da die Reduktion von im Elektrolyten vorhandenen Ionen oder Molekülen durch die Elektronen im Leitungsband von TiO_2 eine die Effizienz des Systems mindernde unerwünschte Reaktion ist, kommen als Elektrolyten nur solche in Frage, mit denen diese Umsetzung nur sehr langsam verläuft. Von einer Vielzahl von untersuchten Redoxpaaren hat sich das Iodid/Triiodid-System als das Geeignetste erwiesen, weil seine Reaktion mit der Titandioxidoberfläche besonders langsam verläuft.^{26,30,31}

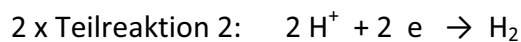
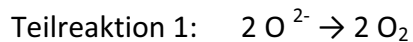
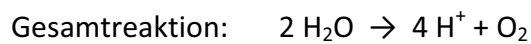
2.4. Direkte Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie

Zur direkten Umwandlung von Licht in chemische Energie kann zwar prinzipiell eine ganze Anzahl von chemischen Reaktionen verwendet werden, allerdings sind die meisten von ihnen wegen zahlreicher Probleme für eine Verwendung im großen Maßstab nicht geeignet. (Quantenausbeuten, Beständigkeit der Ausgangs- oder energiereichen Produkte, Nebenreaktionen, Toxizität, Preis um nur einige zu nennen). Der mit Abstand beste Weg wäre es, Wasser photokatalytisch in seine Bestandteile zu zerlegen, und den entstehenden Wasserstoff in Brennstoffzellen zur Energieerzeugung zu nutzen oder mit CO_2 z. B. in Methanol oder andere energiereiche organische Kohlenstoffverbindungen umzuwandeln,

die dann als Treib- oder Brennstoffe verwendet werden könnten. Derartige photokatalytische Umwandlungen können entweder an heterogenen Photokatalysatoren stattfinden, oder mittels homogener Katalysatoren, bzw. mit Hilfe heterogenisierter Homogenkatalysatoren.³²

Gegenwärtig verläuft die Entwicklung in diesem Feld noch im Bereich der Grundlagenforschung, sodass noch nicht absehbar ist, ob es gelingt, tatsächlich effiziente, für praktische Umsetzungen nutzbare Photokatalysatoren zu entwickeln.

Dazu müssen die folgenden Reaktionen photokatalytisch realisiert werden:



Über den bisher erreichten Forschungs- und Entwicklungsstand zur photokatalytischen Wasserspaltung bzw. zur Wasserstoffgewinnung aus Protonen informiert das nachfolgende Kapitel in einer zusammenfassenden Übersicht.

2.5. Photokatalysatoren zur Wasserstofferzeugung aus Wasser oder Protonen

Prinzipiell kann die Gewinnung von Wasserstoff durch Wasserspaltung oder aus Protonen mittels heterogener oder homogener Photokatalysatoren durchgeführt werden. Da beide Typen von Katalysatoren erhebliche Unterschiede im Aufbau und in ihrer Wirkungsweise aufweisen, ist es zweckmäßig, sie getrennt zu behandeln.

Heterogene Photokatalysatoren zur Wasserspaltung

Viele der heterogenen Systeme, die als Photokatalysatoren zur Wasserspaltung oder Wasserstofferzeugung durch Reduktion von Protonen fungieren, basieren auf Halbleitermaterialien. Häufig werden Titandioxid-schichten verwendet, welche mit weiteren

Verbindungen dotiert werden, um eine Wasserspaltung zu erreichen, aber auch Systeme auf Basis von InP, CdSe, CdS, PbS und ZnO sind bekannt.^{33,34,35}

Guo et al. dotierten dazu Titandioxid mit WS₂ bzw. Platin und konnten unter Bestrahlung bei hohen Temperaturen eine Wasserstoffentwicklung nachweisen.³⁶ Jüngst konnten Demuth et al. mit Hilfe eines Titansilicid-Halbleiters die Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff erreichen.³⁷ Durch die starke Titan- Sauerstoff- Affinität scheint die Physisorption des Sauerstoffs begünstigt zu sein. Die Freisetzung von Sauerstoff erfolgt bei diesem Mechanismus nicht simultan mit der Wasserstoffproduktion, sondern durch nachfolgendes Erhitzen der Reaktionsmischung auf >100°C. Dadurch wird der absorbierte Sauerstoff freigesetzt und vom Wasserstoff getrennt, Allerdings ist über den Mechanismus dieser Reaktionen bisher nichts bekannt.

Die photokatalytische Wasserspaltung - also die Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff aus Wasser mittels Licht - kann auch mit Hilfe von Photokatalysatoren erfolgen, die aus photoaktiven Rutheniumkomplexen bestehen, welche an TiO₂-Oberflächen fixiert sind. Dabei sind prinzipiell zwei Fälle zu betrachten, die in Abbildung 8 und 9 dargestellt sind und die sich in der Art der Polarisation der TiO₂-Oberfläche unterscheiden:

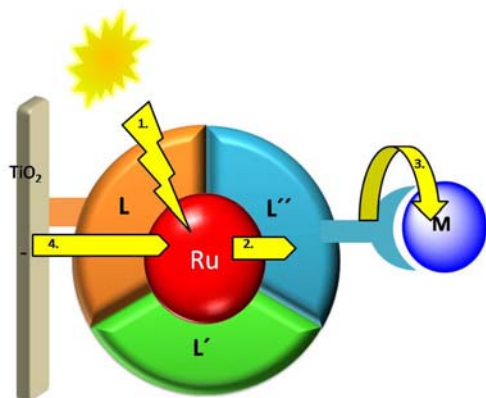


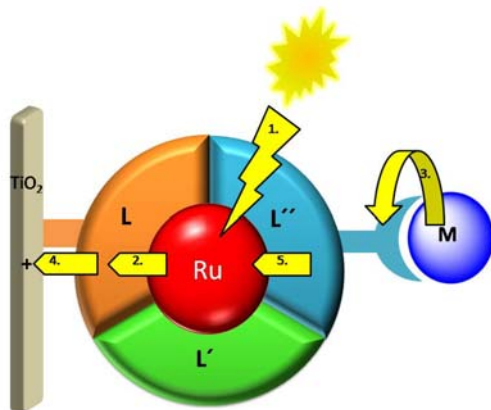
Abbildung 8: Titandioxid als Elektronendonator

Im ersten Fall dient negativ polarisiertes Titandioxid als Elektronendonator. Nachdem der Rutheniumkomplex mittels Photonen (1) in seinen angeregten Zustand versetzt wurde, erfolgt ein Elektronentransfer vom Ruthenium zum Brückenliganden L'' (2). In zwei sehr schnellen Schritten erfolgt der Elektronentransfer (3) zum katalytischen Metall M und der Ladungstransfer vom Titandioxid zum Ruthenium(III) (4). Dort findet

dann die Katalyse statt, bei welcher die Elektronen auf ein geeignetes Substrat übertragen werden.

Der zweite Fall ist in Abbildung 9 dargestellt. Hier nimmt die positiv polarisierte TiO₂-Schicht Elektronen vom angeregten Zustand des Rutheniumkomplexes auf, der nach Bestrahlung

entsteht. Durch Elektronentransfer vom Metallzentrum M über den Brückenliganden L'' an das entstandene Ru(III) wird das photoaktive Zentrum wieder regeneriert. Am oxidierten



Metall M können dann Oxidationen von Substraten (z. B. von OH⁻) erfolgen. Für diese Art des Elektronentransfers ist es notwendig, dass der Ligand L, der mit TiO₂ verknüpft ist, über den energetisch tiefsten MLCT-Abstand verfügt, damit das Elektron im angeregten Zustand des Ruthenium-Komplexes auf diesen Liganden übertragen wird.

Abbildung 9 : Titandioxid als Elektronenakzeptor

Die möglichen elektronischen Schritte

wurden bereits anhand von TiO₂-Ru-bpt-Ru und TiO₂-Ru-bpt-Os- Komplexen von Vos et al.³⁸ untersucht. Dabei kommt es nach dem Einstrahlen und der elektronischen Wechselwirkung mit den Liganden zu einem Elektronentransfer über den verbrückenden Liganden zum Titandioxid.^{38,39} Die am Ruthenium entstandene Elektronenlücke wird dort durch einen Elektronentransfer vom Osmium zum Ruthenium geschlossen.

Meyer et al. konnten ein verwandtes System erstmals mit einer praktischen Anwendung verknüpfen. Mittels eines dinuklearen Rutheniumkomplexes konnten sie in einer photochemischen Zelle Isopropanol zu Aceton oxidieren (Abbildung 10).⁴¹ Die Alkoholoxidation stellt eine vorbereitende Reaktion für eine Wasseroxidation dar.

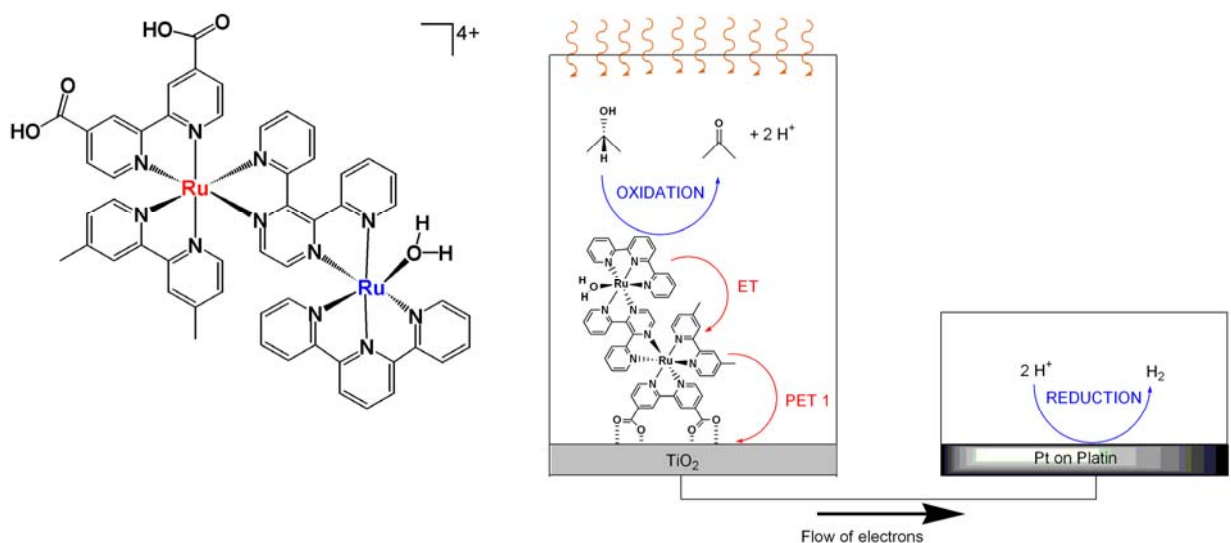
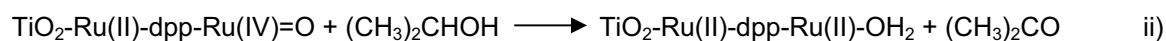
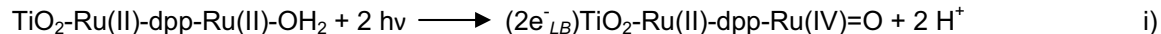


Abbildung 10 : Aufbau einer photochemischen Zelle zur Alkoholoxidation⁴⁰

Dabei wurde ein trisheteroleptischer Rutheniumkomplex über Carboxylatgruppen eines terminalen Bipyridins an die Titandioxidoberfläche verankert. Das Dimethylbipyridin dient zur Stabilisierung der ablaufenden Redoxprozesse am photoaktiven Ruthenium, das in Abbildung 10 rot gekennzeichnet ist. 2,3-bi-(2-pyridyl)-pyrazine verbrückt die beiden Rutheniumzentren miteinander und erlaubt auf Grund seiner tiefliegenden π^* - Orbitale eine gute Kommunikation zwischen den beiden Metallzentren, welche in der Oxidationsstufe (+II) vorliegen. Das katalytisch aktive Rutheniumzentrum (blau) wird von einem Terpyridin und einem Wassermolekül koordinativ abgesättigt. Elektrochemische Untersuchungen an diesem System belegen, dass die Oxidationsstufe (+IV) am blauen Rutheniumzentrum stabilisiert werden kann.⁴¹ Ein strukturverwandter Rutheniumkomplex $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{terpy})\text{-O}]^{2+}$ ist ebenfalls in der Lage Isopropanol zu Aceton zu oxidieren.⁴² Beim dinuklearen, titandioxidfixierten Rutheniumkomplex wird in einer photochemischen Halbzelle Isopropanol zu Aceton oxidiert, während in der anderen Halbzelle, an der Platinelektrode die Reduktion von Protonen zu Wasserstoff stattfindet. Zusammenfassend lassen sich die stattfinden Reaktionen in drei Gleichungen wiedergeben:



In i) werden nach Lichtanregung, Elektronen aus den Rutheniumkomplexen ins Leitungsband (LB) des Titandioxids injiziert, worauf ein photochemisch oxidiertes Ru(IV)-Zentrum entsteht, welches seinerseits die Oxidation von Isopropanol zu Aceton katalysiert (ii). Um Elektroneutralität zu gewährleisten, müssen formal die gebildeten Protonen mit den Photoelektronen an der Platinkathode zu Wasserstoff rekombinieren (iii). Als Nettoreaktion entsteht aus Isopropanol Aceton und Wasserstoff.⁴⁰

Dieser Komplex ist das erste Beispiel für eine erfolgreiche Katalyse an Titandioxid-fixierten oligonuklearen Rutheniumkomplexen. Obwohl der genaue Mechanismus noch unbekannt ist, zeigt dieses Beispiel dennoch das Potenzial der heterosupramolekularen Photokatalyse.

Homogene Photokatalysatoren zur Wasserspaltung

Wasserstoff lässt sich über die Absorption von Licht an einem Farbstoffmolekül generieren.^{43,45,44} Um bei diesen Systemen die Energie der Photonen in chemische Energie umzuwandeln zu können, müssen mehrere Komponenten enthalten sein:

1. Ein Photosensibilisator (PS), welcher durch Licht in den angeregten Zustand versetzt wird.
2. Eine weitere Substanz R (Elektronenrelais), welche in der Lage ist, den angeregten Zustand des PS reduktiv oder oxidativ zu quenchen. R bedingt eine permanente Ladungstrennung und verhindert so die Rekombination.
3. Eine Elektronenkollektorverbindung, welche in der Lage ist, Elektronen vom Elektronenrelais aufzunehmen. Dieses ist im idealen Fall ein Katalysator, der die Elektronen und vorhandenen Protonen zu Wasserstoff rekombiniert.
4. Einen Elektronendonator, welcher in der Lage ist, den PS zu reduzieren.

Basierend auf diesen Vorgaben werden zwei Mechanismen in der Literatur diskutiert:⁴⁵ Der „oxidative Quenching Mechanismus“, da bei diesem intermediär ein positiv geladener PS^+ entsteht und der „reduktive Quenching Mechanismus“, bei dem der angeregte PS zunächst mit dem Elektronendonator zu PS^- reagiert, bevor er sein Elektron auf das R überträgt. Die beiden Mechanismen sind in den Abbildungen 12 und 13 vorgestellt.

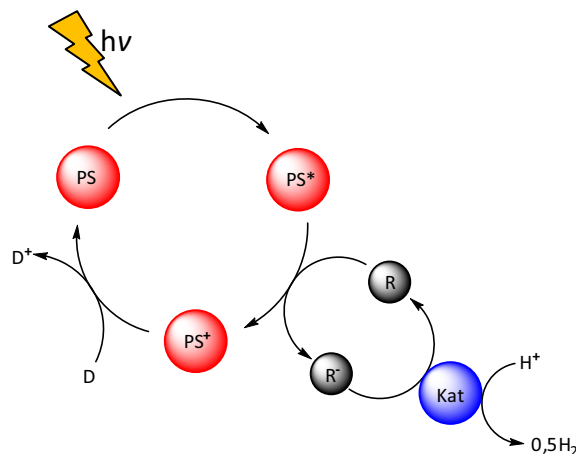


Abbildung 11 : Schematischer Mechanismus für den „oxidativen Quenching-Mechanismus“ bei der intermolekularen katalytischen Wasserreduktion

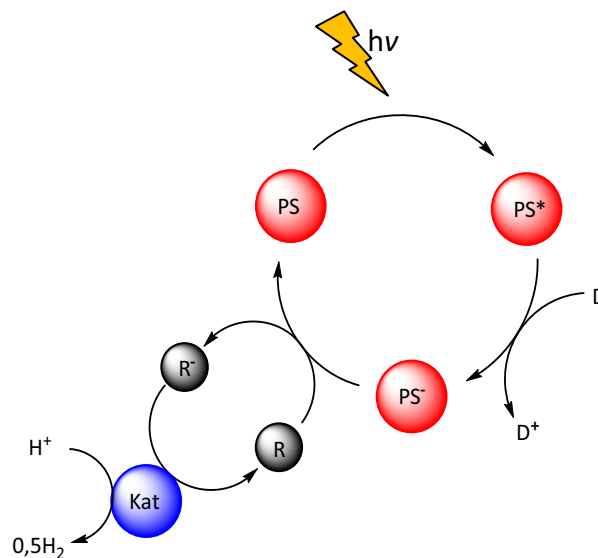


Abbildung 12 : Schematischer Mechanismus für den „reduktiven Quenching-Mechanismus“ bei der intermolekularen katalytischen Wasserreduktion

Die beiden Mechanismen unterscheiden sich somit lediglich in der Abfolge der Reduktion des PS durch den Elektronendonator und in der Übertragung des Elektrons auf das Elektronenrelais. Die Übertragung vom reduzierten Elektronenrelais R^- auf den Katalysator erfolgt bei beiden Mechanismen gleich.

Für die Wasserstoffherstellung werden nach diesen Mechanismen Elektronendonatoren benötigt. Häufig werden für diese Aufgabe Amine wie Triethylamin (TEA), Triethanolamin (TEOA) oder N,N-Dimethylanilin (DMA) verwendet, welche sich dadurch zersetzen. Natürlich ist es erstrebenswert, als Elektronendonormolekül Wasser zu verwenden, doch existiert für dieses Substrat ein bislang noch nicht befriedigend gelöstes Problem: Zur Erzeugung von Sauerstoff aus Wasser werden nämlich vier Elektronen benötigt, während für die Reduktion der Protonen des Wassers lediglich zwei Elektronen verbraucht werden.^{46,47} Diese Problematik konnte bislang noch von keinem molekular arbeitenden Katalysator gelöst werden.

2.6. Intermolekular arbeitende Systeme zur photokatalytischen Wasserstoffherzeugung

Eine weitere Möglichkeit zur Wasserstoffherzeugung besteht in der photokatalytischen Nutzung von Mehrkomponentensystemen.

Die in Tabelle 2 aufgeführten Beispiele für intermolekulare Photokatalysatoren sind alle Mehrkomponentensysteme, welche präzise für die Wasserstoffproduktion optimiert werden müssen. So wurden vor allem von Lehn et al. Untersuchungen durchgeführt, welche den großen Einfluss der Reaktionskomponenten und Bedingungen verdeutlichen.⁵⁰ Lehn konnte mit seinem in Spalte 4 der Tabelle aufgeführtem System bislang die höchste TON von 110 erreichen. Allgemein problematisch bei Katalysatoren auf Basis von kolloiden Metallen ist deren relative Kurzlebigkeit. Grätzel versuchte, die Kolloide mittels eines Polymers (siehe Spalte 1 und 2) zu stabilisieren, doch seine Systeme erreichten lediglich eine TON von 80. Bereits Yamamoto konnte mittels Ruthenium-oligobipyrimidinsystemen und Pt-Kolloid-Systemen in MeOH und Wasser mit TEA als Elektronendonator Wasserstoff erzeugen.⁴⁸ Bei Bestrahlung konnte eine 4-fach erhöhte Leitfähigkeit gegenüber der Probe ohne Bestrahlung beobachtet werden. Bezogen auf Ruthenium wurden TONs von 6 erreicht, während bei Abwesenheit des Rutheniumkomplexes nur eine geringe Wasserstoffproduktion ermittelt werden konnte. Dabei handelt es sich bei diesem System um ein intermolekulares Katalysatorsystem, bei dem das Ruthenium als Photosensibilisator (PS) für das Pt-Kolloid fungiert. Intermolekulare, photoinduzierte Katalyse ist besonders sensitiv gegenüber äußeren Veränderungen. So kann die Wahl des richtigen Lösungsmittelgemisches einen entscheidenden Einfluss haben. Durch kleinste Störungen dieses Multikomponentenkatalysatorsystems kann es zum Erlöschen seiner Aktivität kommen. Allen intermolekular arbeitenden Katalysatoren ist gemein, dass ihre Komponenten für eine Katalyse miteinander in Kontakt treten - die Moleküle also einen gemeinsamen Übergangszustand bilden müssen. Je mehr Komponenten an der Katalyse beteiligt sind, desto niedriger ist die Wahrscheinlichkeit für dieses Ereignis.

Tabelle 2 : Photoinduzierte Wasserstoffproduktion durch intermolekulare Katalyse

Nummer [Literatur]	1 [49]	2 [49]	3 [50]	4 [50]	5 [51]	6 [52]	7 [52]	8 [53]	9 [164,166]
Lösungsmittel	PP/ Wasser (pH= 4,5)	Phosphatpuffer/ Wasser (pH= 4,5)	Wasser pH= 7	Wasser pH= 7	DMF/ TEOA (2:1) c)	ACN/Wasser (1:1) d)	ACN/Wasser (1:1) d)	PP/ Wasser pH=4,6	ACN/Wasser
Volumen [l]	0,035	0,035	0,006	0,006	0,03	0,02	0,02		0,025
PS	[bpy ₃ Ru] ²⁺	[bpy ₃ Ru] ²⁺	[bpy ₃ Ru] ²⁺	[bpy ₃ Ru] ²⁺	[bpy ₃ Ru] ²⁺	[bpy ₃ Ru] ²⁺	[Ir(Fm) ₂ bpy] ⁺	[bpy* ₃ Ru] ²⁺	[L ⁺ PtL ^{e-}]
c(PS) [mol/l]	4,0E-05	4,0E-05	3,03E-04	3,03E-04	4,70E-04	5,0E-04	5,0E-04	1,3E-04	2,2E-05
e⁻-Donor	EDTA	EDTA	TEOA*H ₂ SO ₄	TEOA*H ₂ SO ₄	TEOA	TEOA	TEOA	ACS	TEOA
c(e⁻ Donor) [mol/l]	1,0E-02	1,0E-01	4,20E-01	4,20E-01	2,51	5,7E-01	5,7E-01	7,0E-01	5,6E-03
Elektronenrelay (ER)	MV	MV	[bpy ₃ Rh] ³⁺	[bpy ₃ Rh] ³⁺	CoCl ₂	[Co(bpy) ₃] ²⁺	[Co(bpy) ₃] ²⁺	PdH(PEt ₃) ₃	MV
c(ER)	2,0E-03	2,0E-03	1,95E-03	1,95E-03	1,50E-03	2,5E-03	2,5E-03	1,16E-02	3,1E-04
n(ER) [mol]	7,0E-05	7,0E-05	1,17E-05	1,17E-05	4,50E-05	5,0E-05	5,0E-05	5,8E-05	
Ligand	-	-	-	bpy	dmphen	-	-	-	-
c(L) [mol/l]	-	-	-	3,10E-03	4,50E-03	-	-	-	-
Katalysator	Pt-Kolloid ^{a)}	Pt-Kolloid ^{a)}	K ₂ PtCl ₄	K ₂ PtCl ₄	n.b.	-	-	-	Pt-Kolloid
Masse Kat. [mg/L]	1-10	1-10	117	117	n.b.	-	-	-	-
Bestrahlung	XBO 450 W	XBO 450 W	XBO 1 kW	XBO 1 kW	XBO 1 kW	LED 0,5 W	LED 0,5 W	W-Lampe 500 W	Hg-Xe-Lampe 200 W
Filter	400 nm	400 nm	400 nm	400 nm	400 nm	-	-	-	410 nm
Temperatur	25°C	25°C	15°C	15°C	30°C	RT	RT	25°C	RT
Zeit [h]	n.b.	n.b.	45	45	15	<24	<24	24	>180
n(H₂) [mol]	3,33E-04	3,33E-03	9,47E-04	9,47E-04	7,6E-04	4,9E-05	4,6E-04	4,90E-05	
TON	4,75 ^{b)}	47,5 ^{b)}	80	80	16,9	2	18	0,85	300

PS (Photosensibilisator); TON (Turnover number); PP (Phosphatpuffer c=5,0E-03mol/l); TEOA (Triethanolamin); ACS (Ascorbinsäure); MV (Methylviologen); dmphen (2,9-Dimethyl-1,10-Phenanthrolin); Fm (5-methyl-2-(4-fluorophenyl)pyridin);

a) Pt-Kolloidpartikel (ca. 30Å) werden durch Carbowax20M stabilisiert; b) Annahme: 95% des e⁻ Donors werden verbraucht; pro EDTA ein H₂ Molekül

c) mit CO₂ gesättigt;

d) 0,4 ml HCl (12 M) / LiCl 0,27 M

e) Es werden Platin-Diimin-Dithiolat-Komplexe als PS verwendet, welche auf Titandioxid-Schichten mit 3% kolloidalem Platin fixiert wurden.

2.7. Intramolekular arbeitende Systeme zur photokatalytischen Wasserstoffherzeugung

Eine Möglichkeit, um das Problem der Notwendigkeit von Stoßprozessen zum Elektronentransfer zu umgehen, besteht darin, den Photosensibilisator und den Katalysator in einer gemeinsamen supramolekularen Einheit, z. B. in einen heterooligonuklearen Komplex, zu verknüpfen. Durch die Wahl eines geeigneten Brückenliganden zwischen dem Chromophor und der Katalysatoreinheit lassen sich Abstand und elektronische Kommunikation präzise einstellen und variieren. Somit würde ein intramolekularer Photokatalysator entstehen, der möglicherweise weniger anfällig gegenüber sich ändernden Reaktionsbedingungen ist, als z. B. die Kolloid-basierten Systeme.

Es existieren gegenwärtig wenige Systeme, die zu einem intramolekularen Elektronentransfer befähigt sind- also die Elektronen direkt vom PS* auf das Katalysezentrum, welches kovalent an das PS gebunden ist, übertragen und dies für eine katalytischen Mechanismus nutzen können.

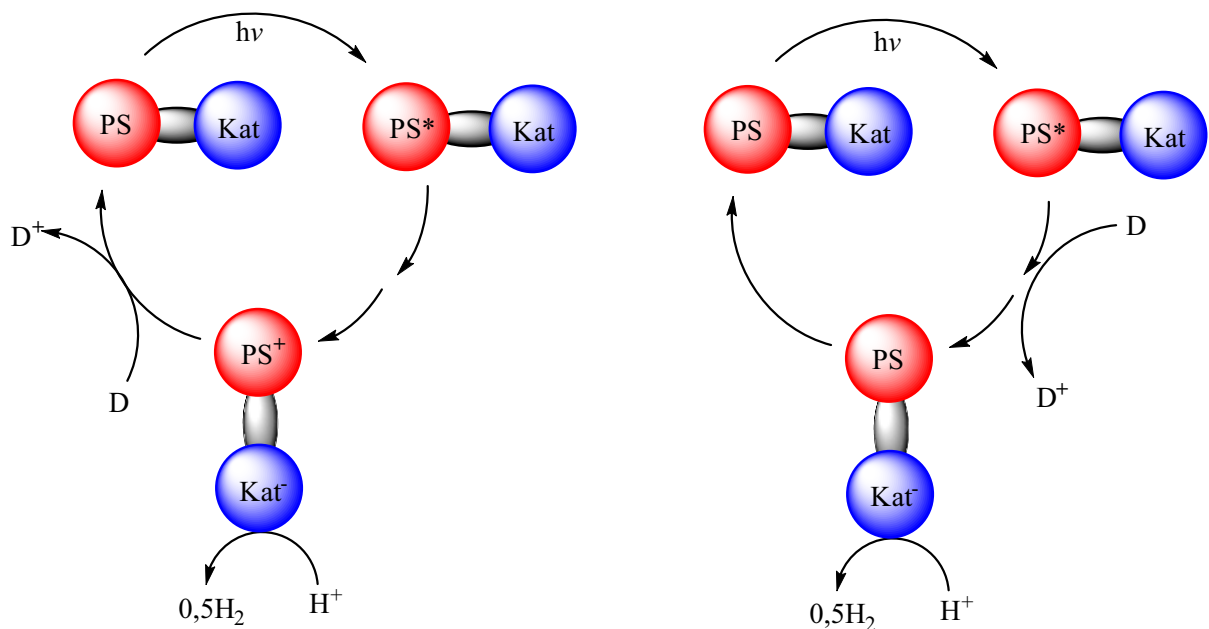


Abbildung 13 : Prinzipielle Möglichkeiten der Wirkungsweise eines intramolekularen Katalysatorsystems (links oxidativer Mechanismus, rechts reduktiver Mechanismus)

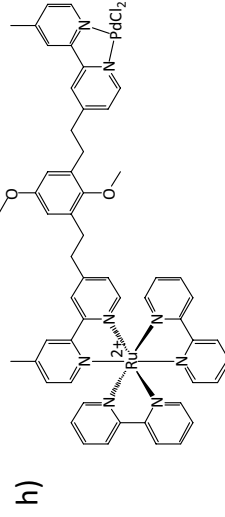
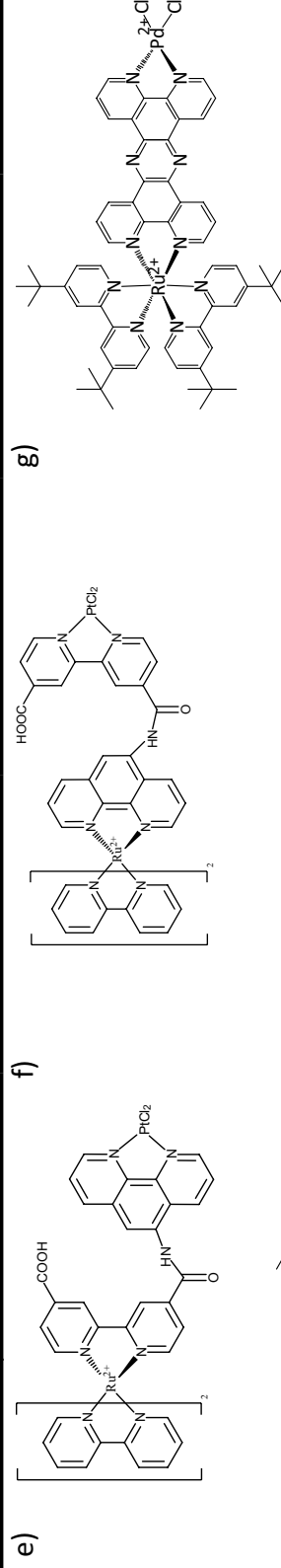
Abbildung 13 verdeutlicht schematisch die beiden Möglichkeiten der Arbeitsweise eines intramolekularen Katalysatorsystems. Der PS ist kovalent über einen Brückenliganden (hier

schwarz dargestellt) mit dem Katalysator verbunden. Zur besseren Übersicht wurde in der Darstellung nur ein chromophores Zentrum und ein katalytisches Zentrum dargestellt und beschreibt demzufolge nur eine Eielektronenübertragung. Eine Erweiterung um eine zusätzliche chromophore Einheit, um einen Zweielektronentransfer zu ermöglichen, lässt sich aber einfach vorstellen. Der Brückenligand spielt dabei eine wichtige Rolle. Durch ihn wird nicht nur die Distanz zwischen dem PS und dem Katalysator exakt eingestellt, sondern er bestimmt durch seine chemische Natur die Kommunikation zwischen den beiden Komponenten.

In Tabelle 3 werden die bekannten Systeme für eine intramolekulare, photokatalytische Wasserstoffproduktion vorgestellt:

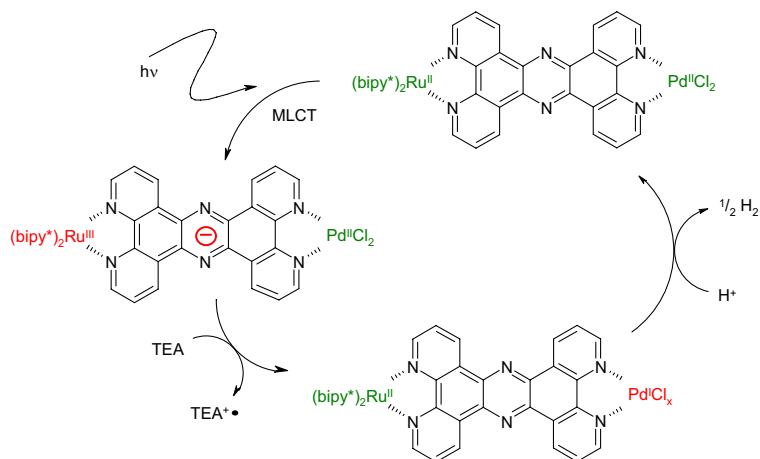
Tabelle 3 : Photoinduzierte Wasserstoffproduktion durch intramolekularen Elektronentransfer

Nummer [Literatur]	9 [54]	10 [55]	11 [56]	12 [57]	13 [163]
Lösungsmittel	Wasser / NaAc-Puffer pH = 5	Wasser / NaAc-Puffer pH = 5	ACN/Wasser	ACN	ACN
Volumen [l]	0,01	0,01	n.b.	n.b.	0,03
e ⁻ -Donor	EDTA	EDTA	DMA	TEA	TEA
c(e ⁻ Donor) [mol/l]	3	3	1,5	2	2
Katalysator	Ru-Pt ^{e)}	Ru-Pt ^{f)}	{(bpy) ₂ Ru(dpp)} ₂ RhCl ₂]	[bpy* ₂ Ru(tpphz)PdCl ₂] ^{g)}	Ru-Pd ^{h)}
c (Kat) [mol/l]	0,01	0,01	n.b.	5,2E-05	0,05
Bestrahlung	350W Xenon Lampe	350W Xenon Lampe	470 nm LED 5W	470 nm LED	tungston Lampe
Filter	>350 nm	>350 nm	-	-	>475 nm
Temperatur	20°C	20°C	RT	RT	RT
Zeit [h]	5	5	4	29	8
n(H ₂) [mol]	<1,78E-06 (berechnet)	<7,58E-07 (berechnet)	8,2E-03		
TON	<2,4 (berechnet)	<1,2 (berechnet)	30	56	30



Rau et al. gelang es, mit einem Ru-tpphz-Pd-Komplex ein photokatalytisches System (Abbildung 14) aufzubauen, in dem der Elektronentransfer vom photoangeregten Ruthenium über den Brückenliganden zum Palladium zur photokatalytischen Generierung von Wasserstoff genutzt werden konnte^{58,59,60}.

In diesem Beispiel konnte gezeigt werden, dass die katalytische Aktivität eines an einen Rutheniumkomplex koordinierten Metallzentrums photochemisch beeinflusst werden kann. Das Phenanzinsystem und der



damit verbundene ILCT-Zustand scheinen eine Voraussetzung

Abbildung 14: Hypothese des stark vereinfachten Mechanismus der Wasserstoffherstellung am Ru(tpphz)Pd-System

für die Funktionalität des Photokatalysators zu sein, denn beim analogen System mit Bipyrimidin als Brückenligand konnte in ersten Versuchen während der Diplomarbeit keine Wasserstoffproduktion nachgewiesen werden.

Der Komplex Ru-tpphz-Pd-Komplex stellt bislang das erste Beispiel für einen hochaktiven, intramolekularen Photokatalysator dar. Die für die Bildung von Wasserstoff benötigten zwei Elektronen müssen bei diesem System sequenziell übertragen werden. EPR-Messungen belegen, dass mindestens ein Elektron auf der Pyrazin-Einheit des Brückenliganden zwischengespeichert wird. Auf Hypothesen zum Reaktionsmechanismus soll später gesondert eingegangen werden. Die Tatsache, dass ein weiterer ILCT-Zustand im System während der Photokatalyse populiert wird, schränkt die verwendbaren Komponenten für den Aufbau konkreter chemischer Systeme erheblich ein. Es können a) nur Systeme verwendet werden, in denen das Katalysezentrum durch einen auf dem Brückenligand-basierten ILCT Zustand reduziert werden kann und b) verläuft der Elektronentransfer in diesen Systemen sequenziell und über einen weiteren metastabilen Zwischenzustand, der dadurch gekennzeichnet ist, dass ein Radikalbrückenligandion entsteht, welches a priori wenig beständig ist. Als Folge davon sind die Systeme auf wenige Beispiele beschränkt, da eine Vielzahl von Katalysmetallen diese Voraussetzungen nicht erfüllen.

Ein von Brewer untersuchtes System, in dem mehrere chromphore Rutheniumzentren mit einem katalytischen Zentrum verknüpft sind, ist ebenfalls in der Lage, größere Mengen an Wasserstoff mit einer TON von 30 nach 4 Stunden Bestrahlung zu erzeugen.^{61,62,63,64,65} Zur Herstellung dieser Katalysatoren wurden zwei Rutheniumeinheiten an einem Ir- oder Rh-Zentrum koordiniert der Photoelektronentransfer in diesem System mittels Absorptionsspektroskopie untersucht. Eine Hypothese über die möglichen Elektronentransferprozesse ist in Abbildung 16 dargestellt. Allerdings konnte der postulierte simultane Elektronentransfer experimentell bislang noch nicht bestätigt werden.^{66,67} Unter Lichtbestrahlung übertragen die peripheren Rutheniumkomplexe (LA) jeweils ein Elektron über die energetisch hoch liegenden π^* -Orbital des Brückenliganden auf den Ir Komplex (EC).

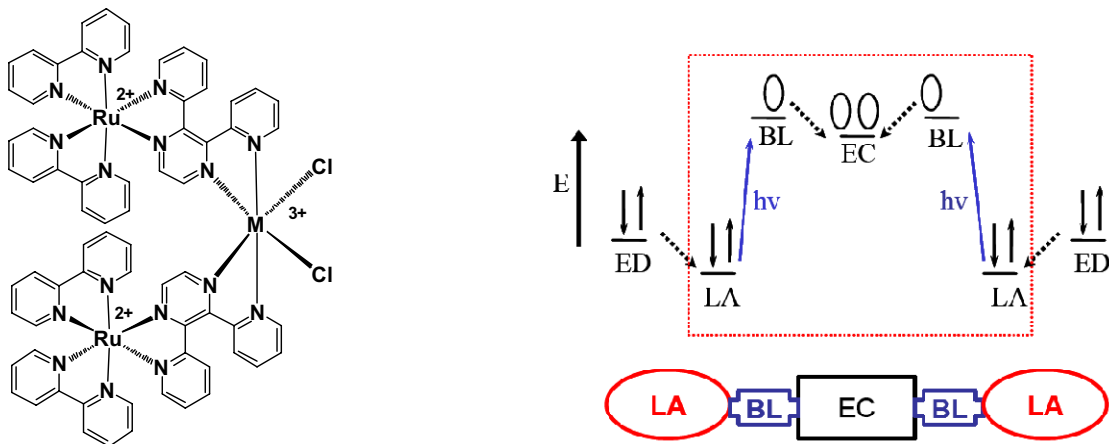


Abbildung 15 (links) : Trinuklearer Rutheniumkomplex (M=Rh,Ir)

Abbildung 16 (rechts) : Schematische Darstellung eines möglichen Elektronentrfers in einem trinuklearen Komplex. LA = Licht-Absorber; BL = Brückenligand; EC = Elektronen-Collector

Der Rückelektronentransfer zu den Rutheniumkomplexen ist auf Grund der Energiebarriere des Brückenliganden kinetisch gehemmt. Der zentrale Ir-Komplex dient somit als Elektronencollector.⁶⁸ Komplexe dieses Typs konnten von Brewer auch in der Krebstherapie werden.⁶⁹ Statt der bereits diskutierten Ein-Elektronentransferprozesse findet in diesen Komplexen wahrscheinlich ein sequenzieller Zwei-Elektronentransfer statt.

Bei der Konstruktion dieses Photokatalysators, bei dem am Katalysemetall **zwei** Chelatliganden mit **je einem** Chromophor koordiniert sind, werden notwendigerweise vier Koordinationsstellen am Katalysemetall besetzt. Für eine Katalyse können in diesem Fall nur Metalle mit einer höheren Koordinationszahl als vier verwendet werden, weil noch für die

Reduktion von Protonen geeignete verfügbare Koordinationsstellen am Katalysatormetall vorhanden sein müssen. Die Verwendung von Katalysatormetallen mit der Koordinationszahl 4 zur Katalyse ist also ausgeschlossen, sodass die besonders aktiven Katalysatometalle Palladium und Platin nicht eingesetzt werden können.

In einem von Sakai entwickelten Katalysator wird ein Rutheniumchromophor mit einem Platinzentrum über eine Amidbindung verknüpft. Durch die Amidbindung ist die Konjugation zwischen den beiden Koordinationssphären unterbrochen, was die katalytische Aktivität offenbar stark beeinflusst. Dabei kann eine starke Abhängigkeit der TON von der relativen Orientierung des Brückenliganden beobachtet werden (vgl. Tabelle 2 / Nummer 9 und 10).

Bei dem System von Hammarström et al. wurde ein Rutheniumchromophor mit einem Palladiumzentrum über Alkylspacer miteinander verbunden.¹⁶³ Dieses System ist lediglich zu einem sequenziellen Enelektronentransfer befähigt und besitzt im Gegensatz zum System von Rau nicht die Möglichkeit einer intermediären Elektronenspeicherung. Unter Bestrahlung wurde bei diesem System beobachtet, dass elementares feinverteiltes Palladium ausfällt.

Hammarström et al. diskutierten, ob möglicherweise die Bildung von kolloidalem Palladium für die Wasserstoffbildung verantwortlich ist.

Allen vorgestellten intramolekularen Photokatalysatoren ist gemeinsam, dass ihre TON mit maximal 56 niedrig ist. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit Katalysatoren zu entwickeln, die eine deutlich höhere Aktivität zeigen. Das war die zentrale Aufgabe dieser Arbeit. Die dazu notwendigen umfangreichen Syntheseschritte zum Aufbau von unterschiedlichen Komplexen des Rutheniums werden in folgenden Kapiteln beschrieben.

3. Spezieller Teil

3.1. Synthese und Charakterisierung heterodinuklearer, trisheteroleptischer Komplexe

Photophysik von Rutheniumkomplexen

Um die Synthesestrategien zur Erzeugung eines Photokatalysators verstehen zu können, ist es notwendig, die prinzipiellen photophysikalischen Vorgänge in Ruthenium(II)-Komplexen zu behandeln, die sich gut anhand der homoleptischen Modellverbindung Tris(2,2'-bipyridin)rutheniumdichlorid verdeutlichen lassen. Durch die drei zweizähligen Chelatliganden (2,2'-Bipyridin) resultiert eine oktaedrische Anordnung, wobei die energetisch tiefliegenden t_{2g} – Orbitale des Metallions vollständig mit Elektronen besetzt sind.^{70,71}

Im Absorptionsspektrum des $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ lassen sich folgende Übergänge zuordnen (Abbildung 16) :

1. π - π^* Übergänge im Liganden (LC)
2. d-d Ladungsübergänge am Metallion (MC)
3. Elektronenübergänge vom Metallion zum Liganden (MLCT)

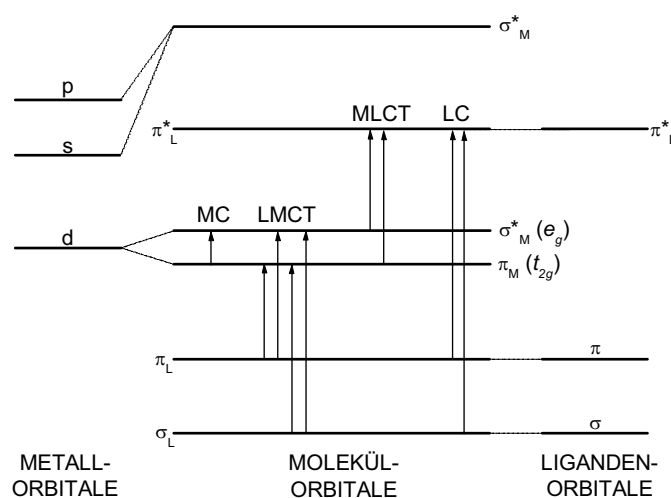


Abbildung 17: Molekülorbitaldiagramm für oktaedrische Koordinationsverbindungen mit den möglichen Elektronenübergängen⁷²

Daneben existieren allgemein zwei weitere Möglichkeiten, die zur Vollständigkeit erwähnt werden sollen, aber beim $[\text{bpy}_3\text{Ru}]^{2+}$ -System nicht auftreten:

4. Elektronenübergänge vom Liganden zum Metallion (LMCT)
5. Elektronenübergänge auf ein umgebendes Solvensmolekül (CTTS)⁷³

Charakteristisch für die Bipyridin-Rutheniumkomplexe ist die Lage der unbesetzten π^* -Orbitale des Liganden bezüglich der freien Orbitale des Metalls. Diese π^* -Orbitale liegen, anders als im allgemeinen üblich, energetisch gesehen tiefer als die freien e_g -Orbitale des Rutheniums. Als unmittelbare Folge daraus, ist die Energie, die für die Anregung des MLCT-Übergangs notwendig ist, geringer als für den entsprechenden dd-Übergang. Der resultierende energetische Abstand dieser beiden Zustände bestimmt wesentlich die photophysikalischen Eigenschaften des Komplexes wie anhand des Jablonski-Diagramms verdeutlicht wird (Abbildung 18). Nach erfolgter Lichtanregung ($h\nu$) in den $^1\text{MLCT}$ -Zustand kann das System unter Abgabe der Energie in Form von Lumineszenz (k_l) in seinen Grundzustand zurückkehren. Eine dazu mögliche Alternative besteht in einer Besetzung des längerlebigen $^3\text{MLCT}$ -Zustands durch Intersystemcrossing (k_{isc}). Auf Grund der hohen Spin-Bahn-Kopplung des Rutheniums wird dieser eigentlich verbotene Übergang in den $^3\text{MLCT}$ -Zustand mit einer Intersystemcrossing-Effizienz von nahezu eins ermöglicht.

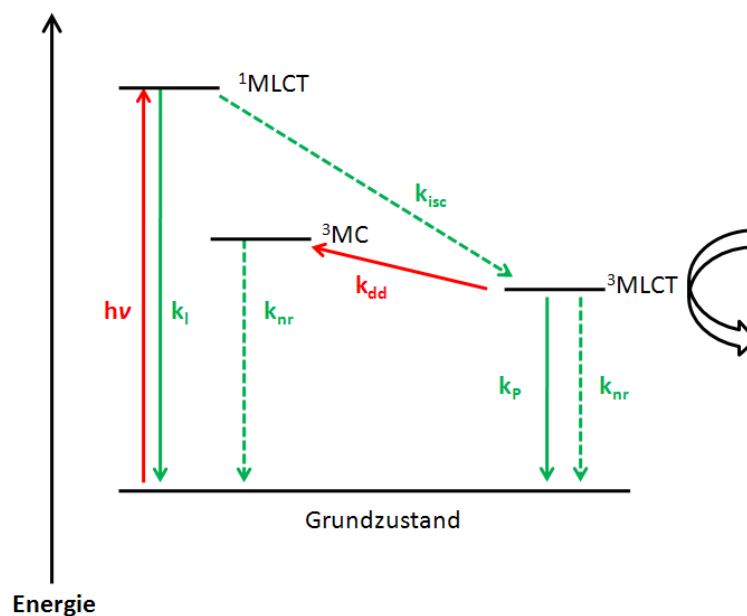


Abbildung 18 : Jablonski- Diagramm für $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$

Der nunmehr populierte $^3\text{MLCT}$ -Zustand besitzt mehrere Möglichkeiten, seine Energie abzugeben. Neben der strahlungslosen Deaktivierung (k_{nr}) ist auch die Abgabe der Energie unter Phosphorenz (k_p) möglich. Abhängig von der energetischen Lage der e_g -Orbitale kann (wenn die Energiedifferenz zwischen dem π^* und den e_g -Orbitalen hinreichend klein ist) der ^3MC -Zustand besetzt werden (k_{dd}), von welchem wiederum eine strahlungslose Relaxation (k_{nr}) in den Grundzustand erfolgen kann. Die energetische Lage des vom Liganden bestimmten π^* -Orbitals bestimmt also unter anderem die Lebensdauer des $^3\text{MLCT}$ -Zustands.⁷⁴

Durch gezielte Variation der Liganden lässt sich das Energieniveau des $^3\text{MLCT}$ -Zustands weiter absenken (die energetische Differenz zu dem ^3MC -Zustand also vergrößern), was mit einer Erhöhung der Photostabilität des Systems einhergeht. Auf Grund der relativen Langlebigkeit des $^3\text{MLCT}$ -Zustands von bis zu $1\mu\text{s}$ kann aus diesem ein intra- bzw. intermolekularer Energie- und/oder Elektronentransfer auf ein weiteres Substrat erfolgen und somit Folgereaktionen ($A \rightarrow B$) bedingen. Die Lebensdauer des $^3\text{MLCT}$ -Zustands ist also von entscheidender Bedeutung für das Wirken eines Rutheniumkomplexes als Photokatalysator.⁷⁵

3.1.1. Modellkomplexe mit Bipyrimidin-Brückenliganden

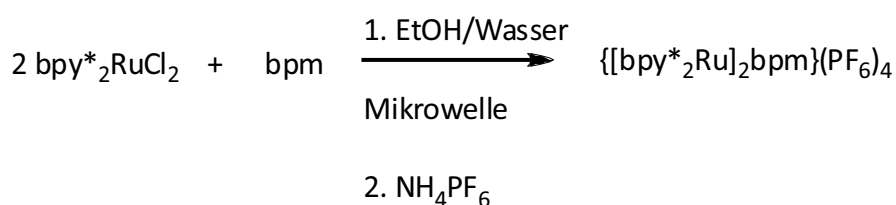
Dinukleare Komplexe mit Bipyrimidin als Brückenliganden stellen einen wichtigen Bestandteil der vorliegenden Arbeit dar. Wegen ihrer einfachen Darstellung können sie gut als geeignete Modellsysteme für potenzielle Photokatalysatoren Verwendung finden, für die eine Wechselwirkung der Metallzentren bereits im Grundzustand auftreten kann.^{83,84,85,86}

Die Lage des LUMOs in $\text{L}_2\text{Ru}(\text{bpm})^{2+}$ -Komplexen konnte von Saji et al.⁷⁶ dem Bipyrimidin zugeordnet werden, wie durch von Cyclovoltammetriemessungen und theoretischen Untersuchungen an verschiedenen Rutheniumkomplexen nachgewiesen wurde. Damit konnte Saji die Hypothese von DeArmond⁷⁷ widerlegen, der vermutet hatte, dass die Lage des LUMOs über jeden Liganden des Komplexes verteilt vorliegt. Hoffmann⁷⁸ konnte darüber hinaus zeigen, dass sich die Energie und die Lebenszeit des $^3\text{MLCT}$ -Zustandes durch Lösungsmiteleinflüsse stark variieren lässt. Erhöht man in reinem Wasser den Acetonitril-(ACN) Anteil bis hin zu reinem ACN, so steigt die Energie des $^3\text{MLCT}$ -Zustandes ab einem Molenbruch(ACN) von $>0,4$ stetig an. Daher wird vermutet, dass $[\text{bpy}_2\text{Ru}(\text{bpm})](\text{PF}_6)_2$ im

angeregten Zustand vornehmlich von Wassermolekülen umgeben ist, und sich erst bei einem ACN-Anteil von über 0,4 mol% die Mikroumgebung um den Rutheniumkomplex ändert. Lebenszeitmessungen bei Raumtemperatur von Rau et al. stellten große Veränderungen der Lebenszeit bei wasserreicher Umgebung und nur kleine Unterschiede in der Lebensdauer des angeregten Zustands bei ACN-reicher fest. Sie konnten zeigen, dass die hohe Reorganisationsenergie des Wassers für eine schnelle strahlungslose Deaktivierung verantwortlich ist.^{79,80} ACN dient als Wasserstoffbrückenbindungs-Brecher und sorgt somit durch die Herabsetzung der strahlungslosen Deaktivierung für eine Erhöhung der Lebenszeit des angeregten Zustands, was eine essenzielle Voraussetzung für die Photokatalyse ist.⁷⁸

Bevor die Herstellung von dinuklearen, trisheroleptischen Verbindungen durchgeführt wurde, sollte die Synthese an einfachen Modellsystemen getestet werden.

Der photolabile $[\text{bpy}^*_2\text{Ru}]_2\text{bpm}$ -Komplex



Zu diesem Zweck wurden erste Versuche zur Herstellung eines dinuklearen Bipyrimidin-verbrückten bpy^*_2 Ruthenium-Komplexes unternommen. Dazu wurden $\text{bpy}^*_2\text{RuCl}_2$ mit Bipyrimidin in einem Ethanol/Wasser-Gemisch in der Mikrowelle zwei Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Im Massenspektrum ließen sich deutliche Hinweise auf das gewünschte Produkt finden, das ^1H -NMR-Spektrum zeigte noch zahlreiche Verunreinigungen. Wird die fraktionierte Kristallisation als Reinigungsmethode angewandt, fällt auf, dass sich die Lösung bei Luftkontakt und Umgebungslicht von grün nach braunrot verfärbt. Es lassen sich zwei Fraktionen erhalten, wovon die erste mittels ^1H -NMR-Spektren dem mononuklearen Ruthenium-Bipyrimidin-Komplex $[\text{bpy}^*_2\text{Ru}(\text{bpm})](\text{PF}_6)_2$ zugeordnet werden konnte.

Aus der zweiten Fraktion kristallisierte eine Verbindung aus, die mittels Röntgenstrukturanalyse identifiziert werden konnte. Dabei handelt es sich um $[\text{bpy}^*_2\text{Ru}(\text{ACN})_2](\text{PF}_6)_2$. Die Ru-N-Abstände der Acetonitrilmoleküle sind nicht identisch und betragen 2,037Å bzw. 2,054Å. Dieser Unterschied wird wahrscheinlich durch eingelagertes Lösungsmittel (EtOH/Wasser) verursacht. Der Winkel zwischen den ACN-Molekülen ist mit 88,06° nahe am idealen Oktaederwinkel.

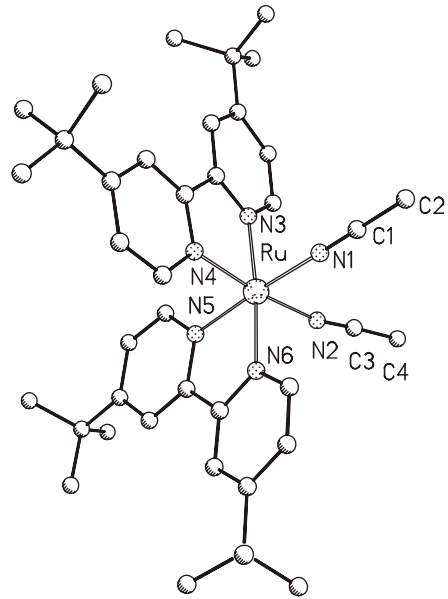


Abbildung 19 : Kristallstruktur des erhaltenen $[\text{bpy}^*_2\text{Ru}(\text{ACN})_2](\text{PF}_6)_2$ -Komplexes

[Der Übersichtlichkeit halber wurde auf die Darstellung der PF_6^- -Gegenionen verzichtet]

Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°):

Ru-N₁ 2,037; Ru-N₂ 2,054; Ru-N₃ 2,039; Ru-N₄ 2,067; Ru-N₅ 2,045; Ru-N₆ 2,067;

N₁-Ru-N₂ 88,06; N₃-Ru-N₄ 78,55; N₅-Ru-N₆ 78,75

Der dinukleare Komplex scheint also unter bestimmten Bedingungen wie Licht-, Lösungsmittel- oder Sauerstoffeinwirkung labil zu sein. Um diesen Sachverhalt zu überprüfen, wurde der in situ hergestellte dinukleare Komplex in ACN gelöst und mit einem LED-Stab mit einer emittierenden Wellenlänge von 470 nm bestrahlt. In gewissen Abständen wurden Absorptionsspektren des Komplexes aufgenommen. In Abbildung 20 sind die Spektren nach 24- und 30- Stunden im Vergleich zum Ausgangsspektrum abgebildet.

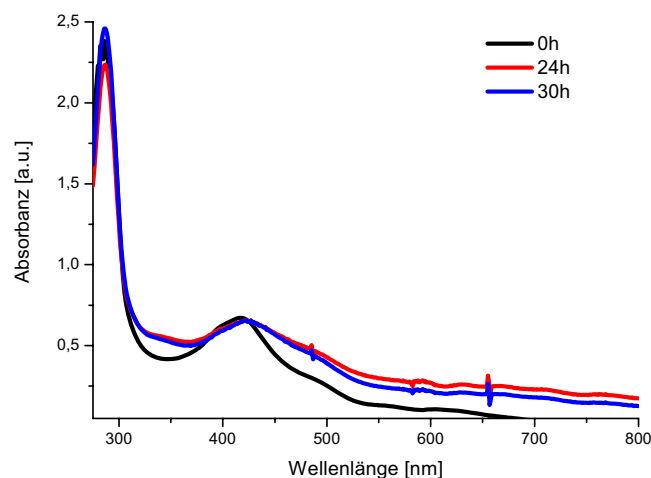


Abbildung 20 : Zeitlicher Verlauf der Zersetzung von $\{[\text{bpy}^*_2\text{Ru}]_2\text{bpm}\}(\text{PF}_6)_4$ in ACN

Deutlich zu sehen ist eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums im Vergleich zum Ausgangszustand. Auch ist die bathochrome Schulter im Bereich von 490 nm - 800 nm bei den bestrahlten Proben deutlicher ausgeprägt als zu Beginn der Bestrahlung. Unter Bestrahlung entsteht also offenbar ein angeregter Zustand, der zum Zerfall des dinuklearen Rutheniumkomplexes führt. Photoinduzierte Zerfallsreaktionen bei Rutheniumkomplexen sind in der Literatur bekannt.^{81,82} Auf Grund dieser Labilität des homodinuklearen Komplexes bei Einwirkung von Licht wurde auf weitere Arbeiten mit dieser Verbindung verzichtet.

[bpy*₂Ru(bpm)MCl₂](PF₆)₂

Nachdem der homodinukleare Bipyrimidin-verbrückte Rutheniumkomplex eine Photolabilität gezeigt hatte, sollten die heterodinuklearen Rutheniumkomplexe [bpy*₂Ru(bpm)MCl₂](PF₆)₂ (M=Pd, Pt) als Modellverbindungen für heterooligonukleare Photokatalysatoren hergestellt werden.

Bei Bipyrimidin-verknüpften heterodimetallischen Komplexen ist - wie bereits erwähnt wurde - eine direkte Kommunikation im Grundzustand zwischen den verbrückten Metallzentren möglich.^{83,84,85,86,87,88} Dies führt dazu, dass die Elektronen nach Photoanregung eines Ru(bpm)Pd-Komplexes vom Ruthenium zum Palladium hin, aber auch im ladungstrennten Zustand Ru(III)-bpm-Pd(I) zurück zum Ruthenium fließen können. Hinsichtlich einer Verwendung für Photokatalysatoren stellt dieser Rückelektronentransfer eine schlechte Voraussetzung dar, da der Elektronentransfer für eine Katalyse gezielt nur in eine Richtung gelenkt werden sollte.

Erste Synthesen zu diesen Komplexen wurden bereits während der Diplomarbeit durchgeführt.¹⁸⁸ Im Rahmen der vorliegenden Dissertation konnte erstmals ein Rutheniumkomplexe des Typs [bpy*₂Ru(bpm)PtCl₂](PF₆)₂ in 87-prozentiger Ausbeute hergestellt und vollständig mittels Massen- und NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.

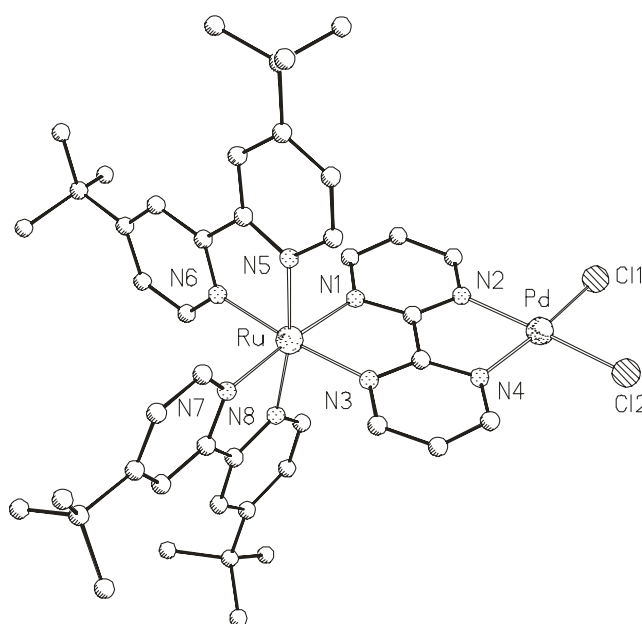
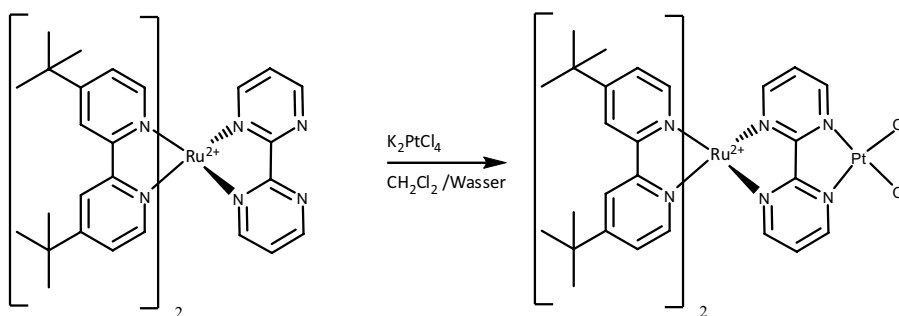


Abbildung 21: Kristallstrukturanalyse von $[\text{bpy}^*_2\text{Ru}(\text{bpm})\text{PdCl}_2](\text{PF}_6)_2$

[Der Übersichtlichkeit halber wurde auf die Darstellung der PF_6^- -Gegenionen verzichtet]

Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°):

Ru-N₁ 2,071; Pd-N₂ 2,038; Ru-N₃ 2,071; Pd-N₄ 2,058; Ru-N₅ 2,060; Ru-N₆ 2,056; Ru-N₇ 2,050; Ru-N₈ 2,067

N₁-Ru-N₃ 79,7; N₂-Pd-N₄ 82,05; N₅-Ru-N₆ 79,24; N₇-Ru-N₈ 78,34

Als Ergebnis der Reaktion von $[\text{bpy}^*_2\text{Ru}(\text{bpm})](\text{PF}_6)_2$ mit $\text{Pd}(\text{ACN})_2\text{Cl}_2$ konnten Kristalle von $[\text{bpy}^*_2\text{Ru}(\text{bpm})\text{PdCl}_2](\text{PF}_6)_2$ erhalten werden, die einer Kristallstrukturanalyse zugeführt werden konnten. Der Ru-N₁-Abstand beträgt 2,071 Å und ist damit signifikant länger als der Pd-N₂-Abstand mit 2,038 Å. Der N₁RuN₃-Winkel des Bipyrimidins ist mit 79,08° ebenfalls kleiner als der analoge N₂PdN₄-Winkel mit 82,09°. Meier konnte einen mononuklearen Ruthenium-5,5'-diethinyl-bipyrimidin Komplex darstellen und kristallographisch untersuchen. Die dort gefundenen Abstände für die N₁Ru bzw. N₃Ru-Bindung sind mit 2,046 Å kleiner als beim vorliegenden dinuklearen Komplex, was wahrscheinlich mit der Einführung des

Palladiums begründet werden kann. Der N_1RuN_3 -Winkel liegt dagegen mit $78,85^\circ$ in der gleichen Größenordnung.

Ein Vergleich der UV/VIS-Spektren zeigt, dass der analoge Ruthenium-Platin-Komplex sich geringfügig in seiner Absorbanz vom Ruthenium-Palladium-Komplex unterscheidet. Die MLCT-Absorptionsmaxima betragen 420 nm und 600 nm, wohingegen diese beim Ruthenium-Palladiumkomplex bei 417 nm und 589 nm liegen. Die grüne Farbe des Ruthenium-Komplexes ist auf das Absenken des LUMOs des Bipyrimidin zurückzuführen. Das ist aus der Literatur bekannt.^{89,90} Die heterodinukleare Ruthenium-Platin Komplex weist wie der analoge Ruthenium-Palladium Komplex keine Emission auf.

Die Synthese von Bipyrimidin-verbrückten heterodinuklearen Rutheniumkomplexen mit Palladium und Platin Zentren ist somit in guten Ausbeuten möglich. Diese Erkenntnisse sind die Ausgangsbasis für die Synthese von heterodinuklearen, trisheteroleptischen Ruthenium-Metall-Komplexen.

3.1.2. Herstellung von mononuklearen trisheteroleptischen Komplexen

Mononukleare, trisheteroleptische Komplexe stellen interessante Ausgangsverbindungen für die Herstellung von potenziellen Photokatalysatoren dar, da sie eine große Vielfalt der Modifizierungen der Rutheniumkomplexe erlauben.^{91,92} Durch geeignete Kombination der das Ruthenium umgebenden Liganden lassen sich die spezifischen Eigenschaften der drei unterschiedlichen Liganden in einem Komplex vereinen (Abbildung 22).

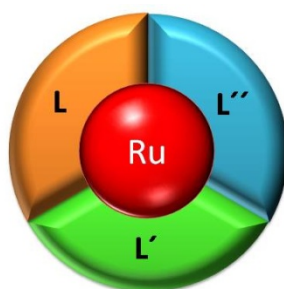


Abbildung 22 : Modell eines trisheteroleptischen Komplexes

Sind drei unterschiedliche Liganden (L , L' , L'') am Rutheniumkomplex (Ru) gebunden, existieren auch potenziell mehrere Möglichkeiten der Anregung der Verbindung. Exemplarisch werden die ablaufenden photophysikalischen Prozesse anhand von Abbildung

23 für zwei unterschiedliche Liganden erläutert. Dieses Modell ist sinngemäß auf drei unterschiedliche Liganden übertragbar.

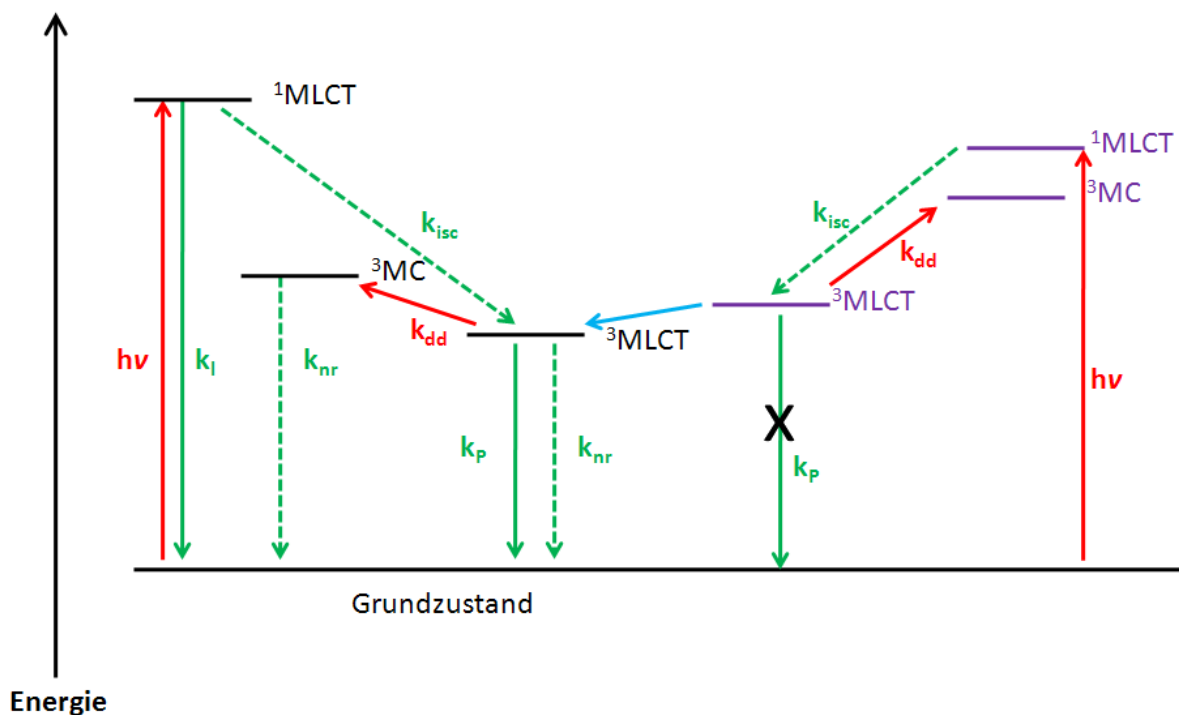
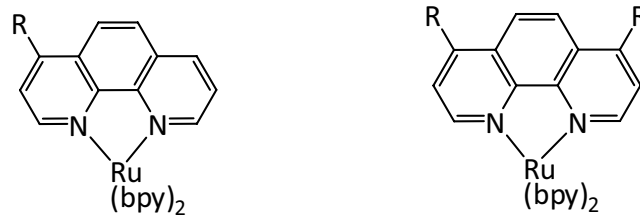


Abbildung 23 : Jablonski-Diagramm bei einem symmetrischen, heteroleptischen Rutheniumkomplex

Unter Bestrahlung können prinzipiell beide $^1\text{MLCT}$ -Übergänge populierte werden. Anschließend erfolgt in Analogie zum homoleptischen Komplexes das Intersystemcrossing in den $^3\text{MLCT}$ -Zustand. In einem (symmetrischen) heteroleptischen Rutheniumkomplex relaxiert das Gesamtsystem in den $^3\text{MLCT}$ -Zustand mit der geringsten Energie. Von dort aus erfolgt die Relaxierung in den Grundzustand durch strahlungslose (n.r.) Deaktivierung, Phosphoreszenz (p) oder die Bereitstellung der Energie für Folgereaktionen (z.B. Übertragung auf ein weiteres Katalysmetall). Tor et al. stellten kürzlich die Hypothese auf, dass die in symmetrischen heteroleptischen Komplexen nicht beobachtete Emission von einem energetisch höheren $^3\text{MLCT}$ -Zustand in asymmetrischen Rutheniumkomplexen stattfinden könnte.⁹³ Dazu wurden die Emissionen der in 4- bzw. in 4,7-substituierten Rutheniumphenanthrolynkomplexen zeitaufgelöst miteinander verglichen (Abbildung 24).



R= Phenylacetylen

Abbildung 24 : Schematische Darstellung von Tor untersuchten substituierten Rutheniumphenanthrolinkomplexe

Nach dieser Hypothese könnten in Rutheniumkomplexen mit unsymmetrisch substituierten Liganden mehrere $^3\text{MLCT}$ -Zustände parallel populiert und deren Energie für Folgereaktionen genutzt werden, was bei der Synthese von trisheteroleptischen Komplexen bedacht werden muss.

Für die Synthese von mononuklearen, trisheteroleptischen Komplexen wurde die sogenannte Photosubstitutionsmethode⁹² gewählt, da sie in ersten Versuchen während der Diplomarbeit bereits zu Erfolgen geführt hatte (Abbildung 25).

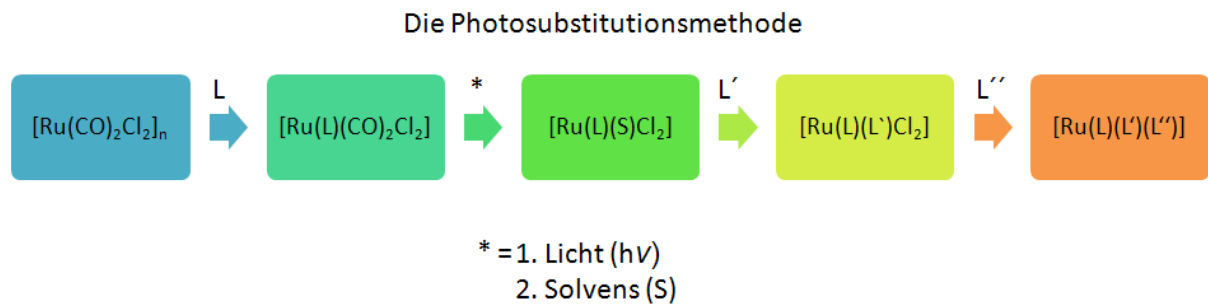


Abbildung 25 : Herstellung von trisheteroleptischen Komplexen nach der Photosubstitutionsmethode

Als Ausgangsstoff dafür wurde das Rutheniumpolymer $(\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2)_n$ verwendet, das dann im ersten Schritt mit dem Liganden L, einem Bipyridinderivat, substituiert wurde. Die beiden CO-Liganden konnten im resultierenden Komplex $\text{LRu}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ durch UV-Bestrahlung in Acetonitril vom Ruthenium photolytisch abgespalten werden. Dabei entstand das entsprechende Acetonitril-Addukt, welches durch stärkere Liganden auf Bipyridinbasis (L') substituiert werden kann. Die Abspaltung der Chloroliganden und Komplexbildung mit dem

ritten Liganden (L'') war der letzte Schritt und wurde mit Hilfe einer mikrowellen-assistierten Reaktion in einem Ethanol/Wasser-Gemisch vorgenommen. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation konnte eine Reihe von trisheteroleptischen Komplexen synthetisiert werden, die über spezifische funktionelle Gruppen verfügen. In Abbildung 26 sind Komplexe dargestellt, die einen oder zwei Brückenliganden enthalten.

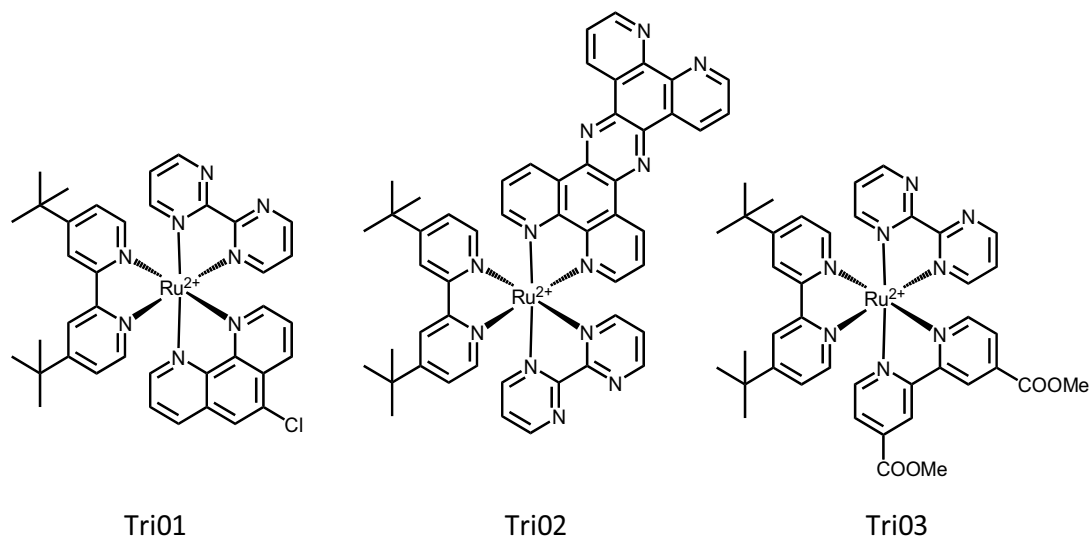


Abbildung 26 : Auswahl von trisheteroleptischen Komplexen auf Bipyrimidin-Basis

Abbildung 27 zeigt weitere trisheteroleptische Komplexe, die zwar über keinen Brückenliganden verfügen, aber weitere funktionelle Gruppen zur Derivatisierung enthalten.

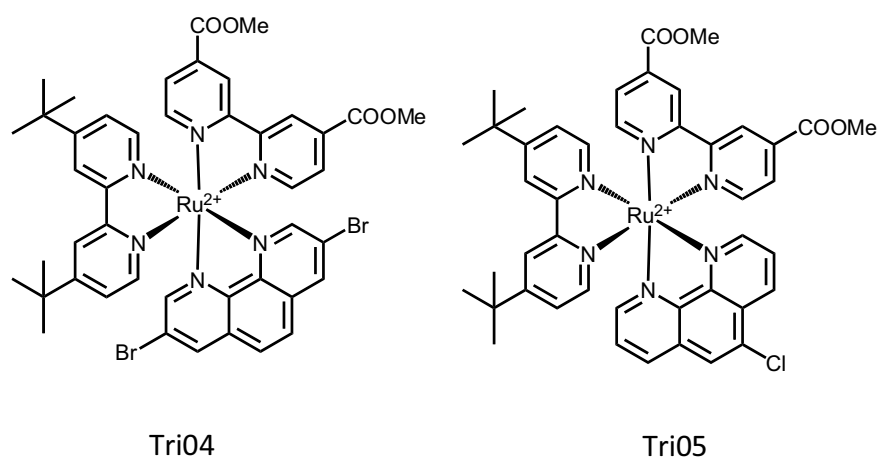


Abbildung 27 : Schematische Darstellung weiterer trisheteroleptischer Komplexe

Allen trisheteroleptischen Komplexen ist gemeinsam, dass bei der Einführung des zweiten Liganden (L') bisheteroleptische Nebenprodukte gebildet werden, welche die Gesamtausbeute reduzieren. Zusätzlich führte bei den Brückenligand-enthaltenen trisheteroleptischen Komplexen Tri01-Tri03 die Bildung des dinuklearen Nebenprodukts im letzten Reaktionsschritt zu einer Reduzierung der Ausbeute. Diese war bei Tri02 mit einer Ausbeute von lediglich 12% besonders stark ausgeprägt.

Komplex Tri02 eignet sich möglicherweise als Modellverbindung für einen Vergleich der Elektronentransferreaktionen zwischen Verbindungen mit Bipyrimidin-Liganden mit Verbindungen mit tpphz-Liganden und als Ausgangsstoff für die Synthese von trinuklearen Komplexen (Abbildung 28) als mögliche Photokatalysatoren:

Durch selektive Komplexierung mit zwei weiteren Metallen könnte das Ruthenium ebenfalls als eine elektronische Relaisstation fungieren. Dann ließe sich – durch die Komplexierung geeigneter Metall-Fragmente – gegebenenfalls eine photokatalytische Wasserspaltung innerhalb eines Komplexes durchführen, wie in Abbildung 28 schematisch dargestellt.

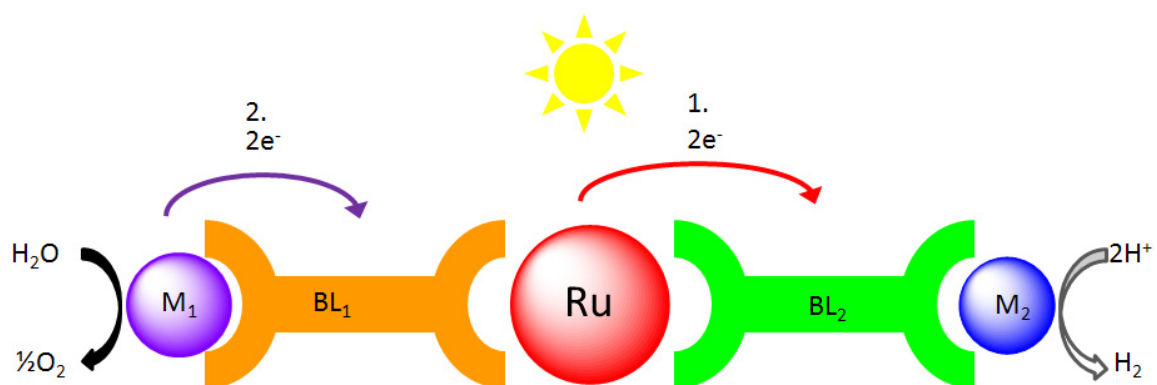


Abbildung 28 : Mechanismus der photokatalytischen Wasserspaltung an heterotrinnuklearen Rutheniumkomplexen

Das setzt voraus, dass nach photochemischer Anregung zunächst sequenziell Elektronen vom Rutheniumzentrum auf das katalytische Reduktionszentrum M_2 (blau) transferiert werden. Dort könnte z. B. eine katalytische Protonenreduktion stattfinden. Das reduktive Quenchen des Ruthenium(III)-Zentrums kann dann durch Elektronen erfolgen, die durch eine Oxidationsreaktion am Katalysezentrum M_1 (Abbildung 28) freigesetzt werden. Der Brückenligand zwischen Reduktionszentrum (blau) und Rutheniumzentrum (rot) sollte intermediär als Elektronen-Speicher fungieren können, um zeitnah zwei Elektronen zu

transferieren. Für diese Rolle wäre beispielsweise der tpphz-Ligand geeignet. Bipyrimidin könnte als Brückenligand zwischen dem oxidativen Zentrum (violett) und dem Rutheniumchromophor verwendet werden, da das Ligandmolekül bereits im Grundzustand einen effektiven Elektronentransfer zum Ruthenium ermöglicht. Für einen reduktiven Quencher ist dieses eine wichtige Voraussetzung, da durch eine schnelle Reduktion des Rutheniums(III) die Rekombination mit den Photoelektronen unterbunden wird. Eine weitere Umsetzung von Tri02 mit Metallfragmenten wurde aber im Rahmen dieser Arbeit nicht unternommen.

Tri04 ist eine Modellverbindung, die es erlaubt, durch Substitution der beiden Bromfunktionen am Phenanthrolin gezielt deren Einfluss auf die Effizienz des Photostroms an heterogenisierten Systemen zu untersuchen.

Tri05 stellt eine Verbindung dar, an der zum einen die photophysikalischen Eigenschaften einzelner Liganden auf den Rutheniumkomplex studiert werden konnten (vgl. Kapitel 3.2.1.) und zum anderen als Startverbindung für weitere Kopplungsreaktionen (z.B. zu einem dinuklearen Rutheniumkomplex) dienen könnte.

Mit Hilfe der beiden Modellkomplexe Tri01 und Tri03 sollte die Auswirkung eines weiteren katalytisch-aktiven Metalls auf den Photostrom nun gezielt untersucht werden. Sie konnten im Rahmen der vorliegenden Dissertation erstmals mittels $^1\text{H-NMR}$, MS und UV/VIS-Spektroskopie vollständig charakterisiert werden. Ein Strukturmotiv von Tri01 und das Ergebnis einer Kristallstrukturanalyse von Tri03 sind in Abbildung 29 wiedergegeben.

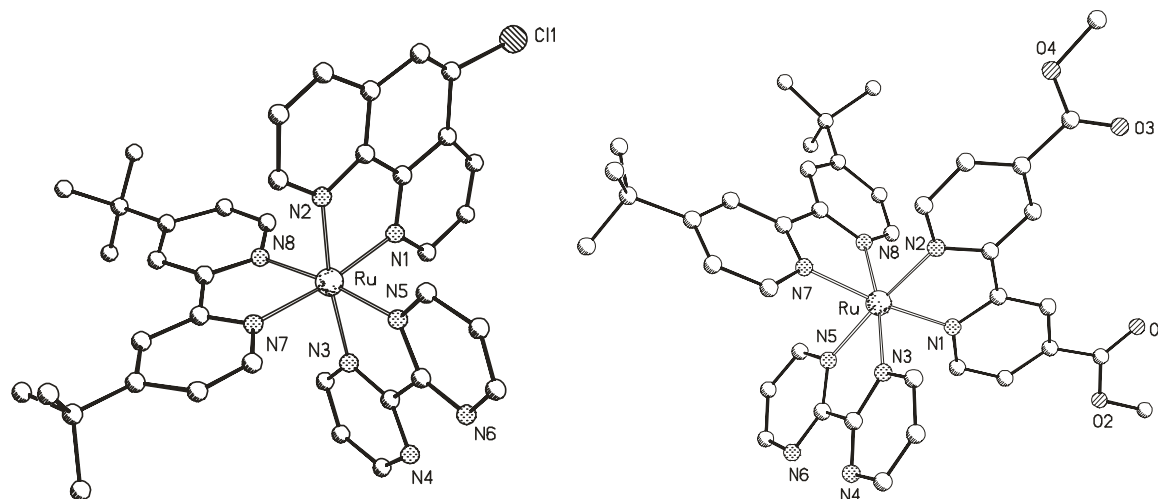


Abbildung 29 : Strukturmotiv von Tri01 (links) / Kristallstruktur von Tri03 (rechts)

[Der Übersichtlichkeit halber wurde auf die Darstellung der PF_6^- -Gegenionen verzichtet]

Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) für Tri03:

Ru-N₁ 2,062; Ru-N₂ 2,062; Ru-N₃ 2,068; Ru-N₅ 2,072; Ru-N₇ 2,066; Ru-N₈ 2,067

N₁-Ru-N₂ 78,47; N₃-Ru-N₅ 78,47; N₇-Ru-N₈ 78,42

Für Tri03 sind alle NRuN Winkel mit 78,4 ° (bis auf die erste Kommastelle) identisch. Die Distanz vom Rutheniumzentrum zu den Stickstoffatomen der jeweiligen Liganden beträgt 2,06 Å. Das typisches ^1H -NMR-Spektrum eines trisubstituierten Phenanthrolin-Komplexes ist am Beispiel von Tri01 in Abbildung 30 dargestellt. Zur besseren Übersicht ist nur der aromatische Bereich abgebildet. An den Signalsätzen von 4 und 7 werden die Auswirkungen der Unsymmetrie eindrucksvoll sichtbar. Infolge der Unsymmetrie werden Diastereomere der beiden Rutheniumkomplexe gebildet, die unterschiedliche Verschiebungen einzelner ^1H -NMR-Signale hervorrufen. Im vorliegenden Spektrum lässt sich auf Grund des Integralverhältnisses von dem H₄-Signal sogar das Verhältnis der Diastereomere mit 60:40 abschätzen. An den weiteren Signalsätzen des Phenanthrolin-Liganden lässt sich die Unsymmetrie ebenfalls nachweisen. Die Unterschiede in der chemischen Verschiebung sind jedoch nicht so stark ausgeprägt, wie an den 4- und 7-Positionen, da ihre Distanz zur 5-Position größer ist.

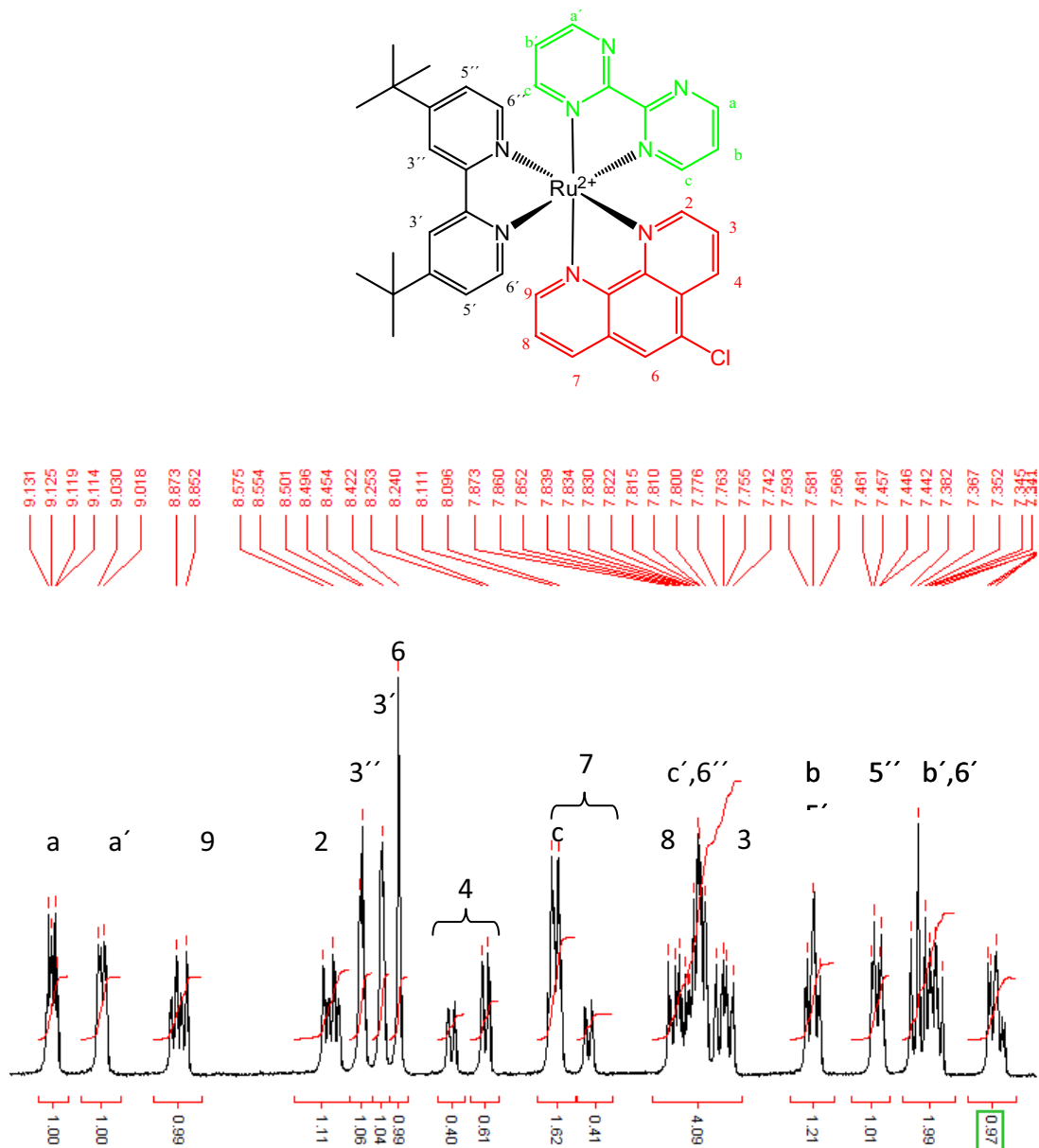


Abbildung 30 : $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des aromatischen Bereichs von Tri01. Die Zuordnung erfolgte über H-H-COSY Experimente

Um die Komplexe später auf einer Oberfläche fixieren zu können, muss die Chlorfunktion von Tri01 zunächst in eine Phosphonatgruppe (Ankergruppe) umgewandelt werden (Tri01- PO_3Et_2). Erste Versuche dazu wurden bereits während der Diplomarbeit unternommen und konnten im Rahmen der vorliegenden Dissertation erfolgreich fortgeführt werden. Die Umwandlung erfolgte durch Reaktion von Tri01 in siedendem N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) und Diethylphosphit mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ in 62-prozentiger Ausbeute (Abbildung 31).

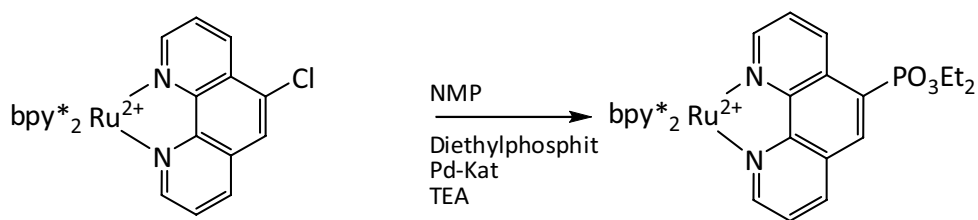


Abbildung 31: Substitution des Chlorids an der 5-Position des komplexgebundenen Phenanthrolins durch eine Phosphonatgruppe

Mit Tri01-PO₃Et₂ und Tri03 stehen somit zwei trisheteroleptische Komplexe mit unterschiedlichen Ankergruppen für die Heterogenisierung an TiO₂-Oberflächen zur Verfügung. Tabelle 4 gibt eine vergleichende Übersicht über die photophysikalischen Daten der Komplexe Tri01, Tri01-PO₃Et₂ und Tri03.

Tabelle 4: Photophysikalische Daten der Komplexe Tri01, Tri01-PO₃Et₂ und Tri03 im Vergleich

Komplex	MLCT-Maximum	Emission
Tri01	416 nm	664 nm
Tri01-PO ₃ Et ₂	449 nm	609 nm (sehr schwach)
Tri03	478 nm	656 nm

Die durchgeführte Substitution an Tri01 wird in einem stark veränderten photophysikalischen Verhalten deutlich. Die Absorbanz des MLCT-Übergangs verschiebt sich mit der Einführung der Phosphonatgruppe um ca. 30 nm bathochrom und die Emission ist bei Tri01-PO₃Et₂ nahezu vollständig ausgelöscht. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen aus Kapitel 3.2.5, bei denen am bisheteroleptischen Komplex [bpy*₂Ru(5(PO₃Et₂)Phen)](PF₆)₂ eine Emission festgestellt werden konnte. Diese Sachverhalt wird möglicherweise durch das Bipyrimidin hervorgerufen und bedarf weiterer Untersuchungen.

Bei Tri03 kann hingegen eine starke Emission bei 656 nm festgestellt werden.

3.1.3. Heterodinukleare, trisheteroleptische Ruthenium-Komplexe

Bereits im letzten Kapitel wurden trisheteroleptische mononukleare Komplexe vorgestellt. Mit Tri01 und Tri03 konnten zwei Komplexe synthetisiert werden, die mit dem Bipyrimidin-Liganden über eine zusätzliche Koordinationssphäre für weitere Metalle verfügen. Die

gezielte Umsetzung dieser Komplexe mit verschiedenen Metallsalzen wurde bereits anhand von $[\text{bpy}^*_2\text{Ru}(\text{bpm})](\text{PF}_6)_2$ erprobt (Kapitel 3.1.1).

Heterodinukleare Komplexe auf Basis von Tri03

Zunächst sollen die Komplexe auf Tri03-Basis diskutiert werden. In Abbildung 32 wird schematisch die Herstellung von heterodinuklearen Komplexen am Beispiel von Tri03 dargestellt, die durch Umsetzung mit $\text{Pd}(\text{ACN})_2\text{Cl}_2$ und K_2PtCl_4 herstellbar sind.

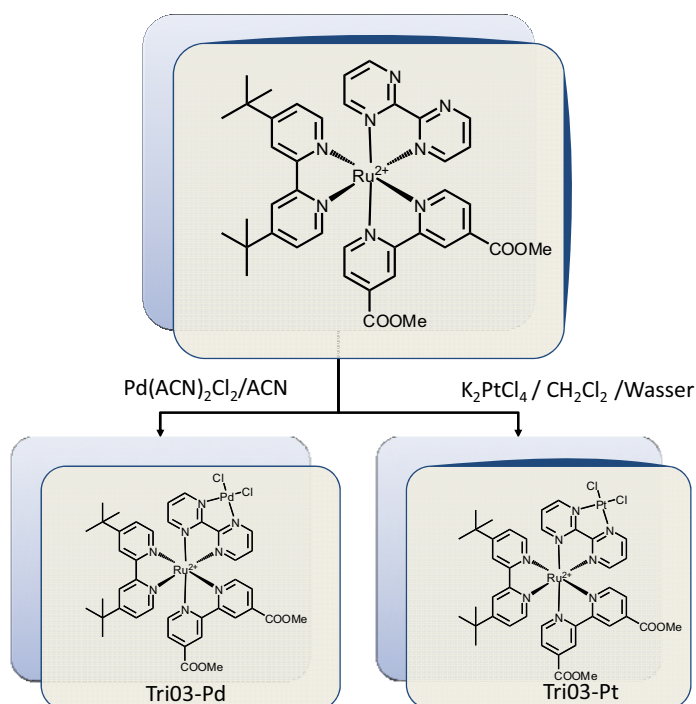


Abbildung 32 : Schematische Darstellung von heterodinuklearen, trisheteroleptischen Komplexen auf Basis von Tri03

Ihre Eignung als Photokatalysatoren wird in einem späteren Kapitel untersucht. Im Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der bimetalischen- mit denen der mononuklearen Verbindungen lässt sich die Komplexierung des zweiten Metalls anhand der chemischen Verschiebung des H_a -Signals deutlich verfolgen.

Tabelle 5 : Vergleich der Protonenverschiebung des H_a -Signals von Tri03 mit den heterodinuklearen Komplexen Tri03-Pt und Tri03-Pd in ACN

Tri03	Tri03-Pt	Tri03-Pd
9,116	9,555	9,440

Tabelle 5 vergleicht das H_a -Signal des Bipyrimidins der verschiedenen Komplexe untereinander. Das H_a -Signal ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im Gegensatz zu den H_c - und H_b -Signalen nicht von weiteren Signalsätzen überlagert. Daher eignet es sich besonders gut als Sonde, um den Einfluss eines weiteren Metalls auf die Signale des Bipyrimidins zu verfolgen. Die Komplexierung eines weiteren Metalls bewirkt eine starke Tieffeldverschiebung von H_a . Diese ist beim Platin-Komplex erwartungsgemäß stärker ausgeprägt als beim analogen Palladiumkomplex. Durch die Koordination eines weiteren Metalls wird das Elektronendefizit am Bipyrimidin noch verstärkt, und somit erfolgt eine stärkere Tieffeldverschiebung von H_a .

Beim Vergleich der photophysikalischen Daten fällt auf, dass sich die Lagen der MLCT-Übergänge bei ca. 440 nm vom Palladium- und vom Platin-Komplex sehr ähnlich sind. Im Vergleich zum mononuklearen Komplex Tri03 sind diese jedoch um 30 nm hypsochrom verschoben. Außerdem treten bei diesen beiden Komplexen zusätzliche Absorptionsmaxima bei ungefähr 560 nm auf, welche verglichen mit den $[\text{bpy}_2^*\text{Ru}(\text{bpm})\text{MCl}_2](\text{PF}_6)_2$ -Komplexen aus Kapitel 3.1.3. ebenfalls um circa 20 nm hypsochrom verschoben sind.

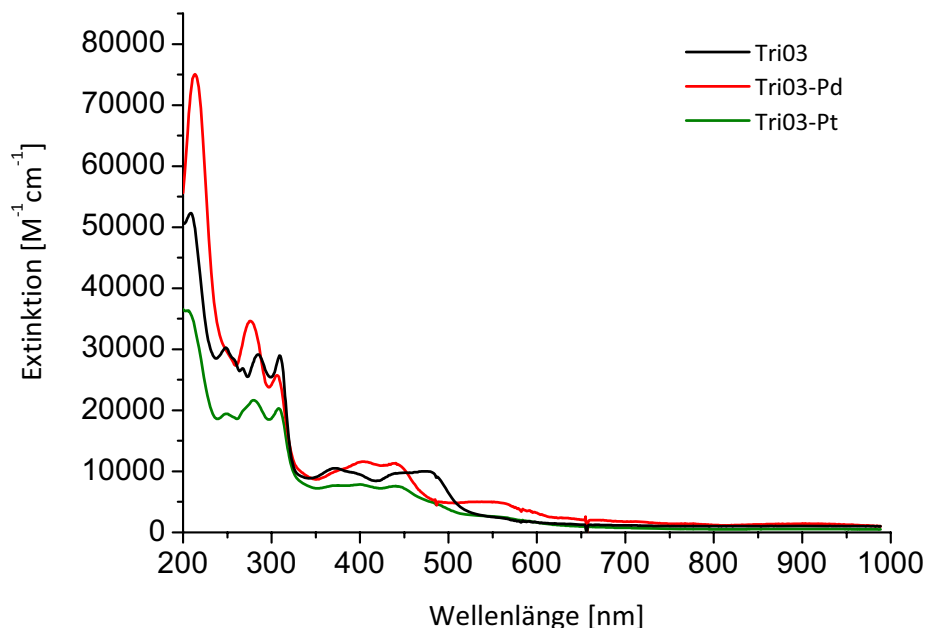


Abbildung 33 : Vergleich der UV/VIS-Spektren von Tri03, Tri03-Ni, Tri03-Pd und Tri03-Pt in ACN [alle Komplexe wurden als ihre PF_6^- -Salze eingesetzt]

Die Emissionsspektren können nur qualitativ miteinander verglichen werden, da sie mit unterschiedlichen Komplexkonzentrationen aufgenommen wurden (Abbildung 34).

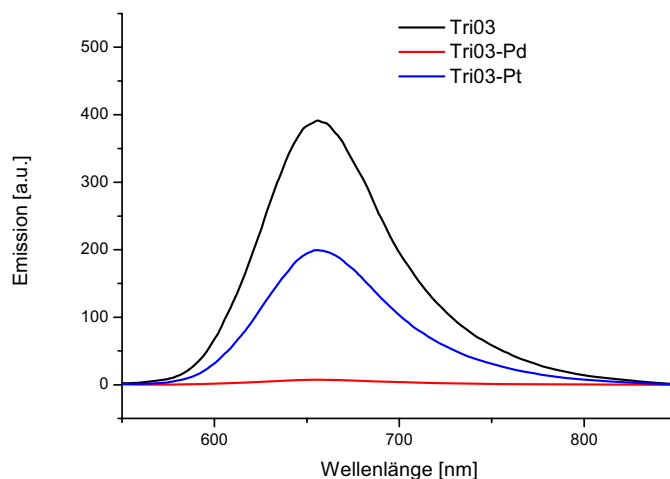


Abbildung 34: Qualitativer Vergleich der Emissionsspektren von TriO₃, TriO₃-Pd und TriO₃-Pt in ACN [alle Komplexe wurden als ihre PF₆⁻ Salze eingesetzt]

Die Wellenlänge des Emissionsmaximums bleibt bei TriO₃, TriO₃-Pd und TriO₃-Pt unverändert. Der heterodinukleare Platinkomplex zeigt überraschenderweise ebenfalls eine Emission, wenn auch schon schwächer, während beim Palladiumkomplex die Emission fast vollständig gelöscht wurde. Diese Ergebnisse sind unerwartet, zeigen sie doch, dass Platin und Palladium einen unterschiedlichen Einfluss auf die Emission haben können. Möglicherweise ist die Lebenszeit des ladungstrennten Zustands beim Platin-Komplex höher als beim analogen Palladiumkomplex, was das differenzierte Emissionsverhalten bedingt. Dass ein vollständiges Quenchen der Emission bei den analogen [bpy*₂Ru(bpm)PdCl₂](PF₆)₂ erfolgt, wurde bereits in Experimenten während der Diplomarbeit beobachtet. Schwalbe konnte in seiner Dissertation zeigen, dass der strukturverwandte [dmcbpy₂Ru(bpm)PdCl₂](PF₆)₂-Komplex im Gegensatz dazu emittiert.¹²⁷

Um das elektrochemische Verhalten dieser heterodinuklearen, trisheteroleptischen Komplexe zu untersuchen, wurde TriO₃-Pd exemplarisch mittels CV und Squarewave vermessen. Die Ergebnisse für die Squarewave-Messungen sind in Abbildung 35 dargestellt.

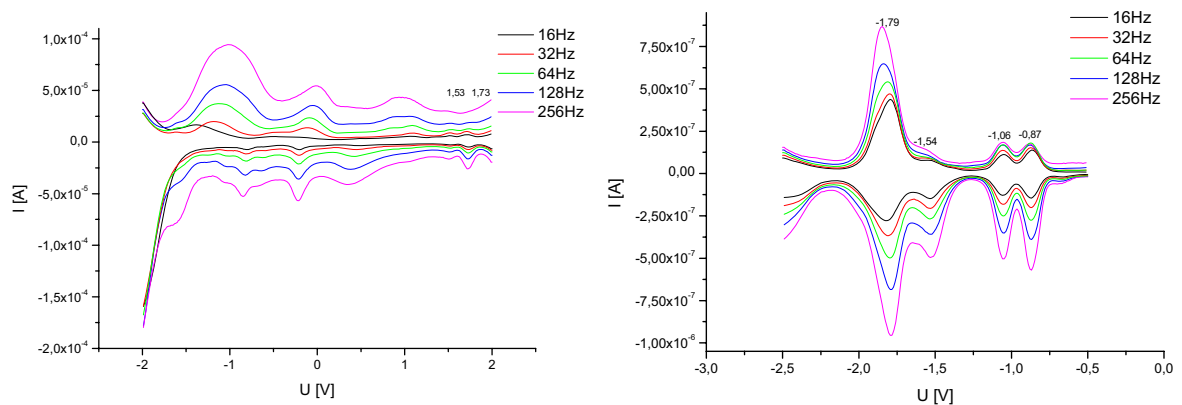


Abbildung 35 : links : Square-Wave-Voltammogramme von 1 mM Komplex TriO3-Pd in ACN (0,1 molare TBABF₄) bei verschiedenen Frequenzen. Die Oxidation wurde an einer Platin-Elektrode gemessen. Aufgetragen wurden hier die Potentiale gegen eine Ag/AgCl-Gegenelektrode

rechts : Square-Wave-Voltammogramme von 1 mM Komplex TriO3-Pd in ACN (0,1 molare TBABF₄) bei verschiedenen Frequenzen. Die Reduktion wurde an dem hängenden Tropfen einer Quecksilberelektrode gemessen. Aufgetragen wurden hier die Potentiale gegen eine Ag/AgCl-Gegenelektrode

Als Bezugssystem wurde die Ag/AgCl-Elektrode verwendet. Aus den CV-Messungen lassen sich die Halbstufenpotentiale bestimmen. Im reduktiven Bereich treten vier Signale auf, von denen alle bis auf den Peak bei -1,54 V reversibel sind. Dieser Peak stellt sich als quasi-reversibel heraus. Anhand der Literaturdaten, die sich meistens auf Ferrocen als Gegenelektrode beziehen, lassen sich die Übergänge nur eingeschränkt klassifizieren. Der positive Peak bei 1,73 V ist wahrscheinlich auf den Übergang Pd(II) – Pd (IV) zurückzuführen, welcher für bpm-Komplexe in der Literatur zwischen 1,70 V und 1,82 V zu finden ist.^{94,95,96,97,98} Der Übergang Ru(II) zu Ru(III) befindet sich bei 1,53 V, welches mit den literaturbekannten Werten im Bereich zwischen 1,55 V und 1,63 V gut übereinstimmt. Im negativen Bereich erfolgt zunächst die reversible Reduktion des Bipyrimidins bei -0,87 V. Die reversible Reduktion bei -1,06 V hat ihren Ursprung nach Vergleich von Daten des [bpy₂Ru(dmc bpy)](PF₆)₂-Komplexes aller Wahrscheinlichkeit in der Reduktion des dmc bпыs.⁹⁹ Es ist bekannt, dass der unsubstituierte bpy-Ligand schwerer zu reduzieren ist, als einer mit Carboxylat-substituenten.⁹⁹ Die quasi-reversible Reduktion bei -1,53 V ist somit mit hoher Wahrscheinlichkeit in der zweiten Reduktion des Bipyrimidins begründet.¹⁰⁰ Dies bestätigt die Ergebnisse von Inagaki, der die Reduktion bei -1,5 V an [bpy₂Ru(II)(bpm)Pd(I)(Me₂O)](BF₄)₃ dieser Reduktion des Bipyrimidins zuordnen konnte.⁹⁴ Die reversible Reduktion bei -1,79 V ist dagegen auf die Reduktion des bpy* zurückzuführen.

Fidler konnte zeigen, dass die tert-butylsubstituierten Komplexe relativ schwer zu reduzieren sind (das anfängliche Reduktionspotenzial beträgt -1,50 V bzw. -1,53 V), im Gegensatz zu dmc bpy-substituierten Rutheniumkomplexen.⁹⁹ Dies ist ein Hinweis darauf, dass die LUMO-Orbitale des Dicarboxy-substituierten Komplexes im Vergleich zum bpy* eine energetisch niedrigere Lage besitzen.

Heterodinukleare Komplexe auf Basis von Tri01

Umsetzung mit Palladium(II)-Verbindungen

Nachdem die heterodinuklearen Rutheniumkomplexe auf Tri03-Basis diskutiert wurden, soll nun auf die Umsetzung von Tri01 mit $\text{Pd}(\text{ACN})_2\text{Cl}_2$ eingegangen werden. Dazu wurde Tri01 in trockenem ACN mit $\text{Pd}(\text{ACN})_2\text{Cl}_2$ zur Reaktion gebracht (Abbildung 36). Der dinukleare Ruthenium-Palladium-Komplex konnte in 76-prozentiger Ausbeute isoliert werden.

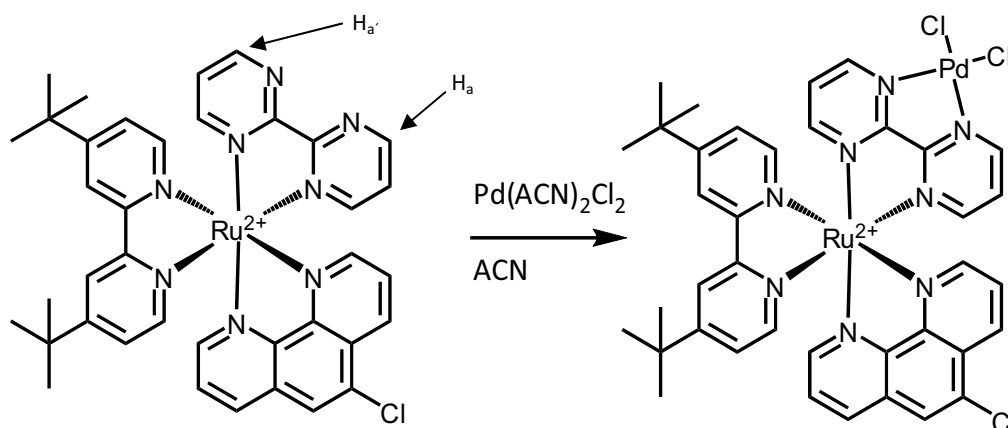


Abbildung 36: Herstellung von Tri01-Pd

Analog zum Komplex Tri03 lässt sich im ^1H -NMR-Spektrum gut die Komplexierung des zweiten Metalls beobachten. Da es sich bei Tri01 um einen unsymmetrischen Komplex handelt, werden nun die Signalsätze H_a und H_a' als Indikatoren verwendet (vgl. Tri03-Pd).

Tabelle 6 : Vergleich der H_a - und H_a' -Signale des mononuklearen (Tri01) und heterodinuklearen Rutheniumkomplexes Tri01-Pd in ACN

Signal	Tri01	Tri01-Pd
H_a	9,125	9,315
H_a'	9,025	9,243

Mit der Koordination von Palladium in die freie Koordinationssphäre des Bipyrimidins verschieben sich die H_a und H_a' - Signale um jeweils ca. 0,2 ppm zu einem tieferen Magnetfeld. Dieses Resultat korreliert mit den Ergebnissen an Tri03.

Ähnlich der Umsetzung von Tri03 mit $Pd(ACN)_2Cl_2$ ist diese Komplexierung mit einer signifikanten Änderung des UV/VIS-Spektrums verbunden, wie in Abbildung 37 dargestellt ist. Analog zu Tri03 bewirkt eine Komplexierung mit Palladium(II) einen hypsochromen Shift des MLCT-Übergangs von 427 nm auf 407 nm. Zusätzlich lässt sich eine neue Absorptionsbande bei 566 nm ausmachen. Die UV/VIS-Spektren von Tri01 korrelieren also mit den Ergebnissen von Tri03.

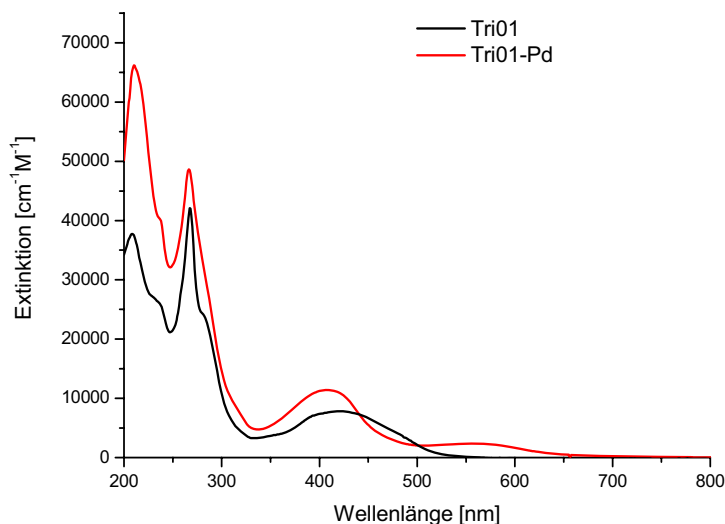


Abbildung 37 : UV/VIS-Spektren von Tri01 und Tri01-Pd in ACN im Vergleich [die Komplexe wurden als ihre PF_6^- Salze eingesetzt]

In einem wesentlichen Punkt gibt es jedoch Unterschiede zwischen den beiden Komplexreihen. Vergleicht man die Emission von Tri01 und Tri01-Pd miteinander, so erfolgt eine mit der Einführung des Palladiums einhergehende hypsochrome Verschiebung des Emissionsmaximums um 50 nm. Im Gegensatz zu Tri03 ist Tri01 per se nur eine schlecht emittierende Verbindung. Der Austausch von dmcbpy durch 5ClPhen scheint die

Emissionsfähigkeit des Systems nachhaltig zu beeinflussen. Die damit einhergehenden unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften des Komplexes sind möglicherweise für diesen Umstand verantwortlich. Damit könnte die Koordination des Palladiums die Lage des angeregten Zustands stärker beeinflussen und damit auch die Emissionseigenschaften des Systems.

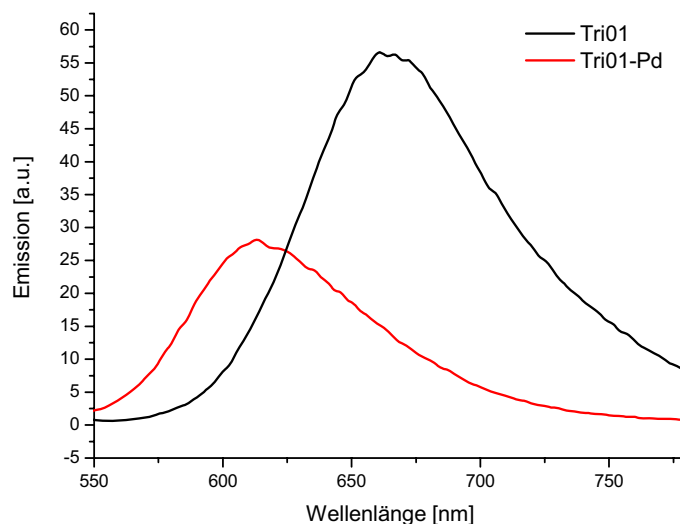


Abbildung 38 : Emissionsspektren von TriO1 und TriO1-Pd in ACN im Vergleich [die Komplexe wurden als ihre PF_6^- -Salze eingesetzt]

Umsetzung von TriO1 mit $\text{Ru}_2(\text{cymol})_2\text{Cl}_4$

Neben der Umsetzung mit $\text{Pd}(\text{ACN})_2\text{Cl}_2$ wurde TriO1 ebenfalls mit $\text{Ru}_2(\text{cymol})_2\text{Cl}_4$ umgesetzt. Der daraus resultierende dinukleare Diruthenium-Komplex stellt eine interessante Fortführung der Arbeiten von Schwalbe dar.¹²⁷ Orientierende Versuche weisen auf die Komplexierung des Ruthenium-Cymol-Fragments an die freien Koordinationsstellen des Bipyrimidins hin. So konnte im Massenspektrum der Molpeak und im ^1H -NMR-Spektrum die charakteristischen Signale

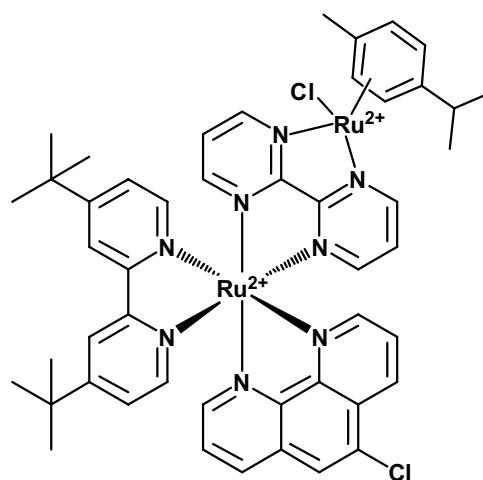


Abbildung 39 : Strukturformel des homodinuklearen Ruthenium-cymol-Komplexes

von TriO1 und Cymol im richtigen Integralverhältnis gefunden werden. Jedoch ließen sich noch einige Verunreinigungen ausmachen.

Bei der anschließenden, säulenchromatographischen Reinigung zersetzte sich jedoch der dinukleare Komplex in seine mononuklearen Bestandteile, die mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie identifiziert werden konnten. Weitere Versuche zur Darstellung des homodinuklearen Ruthenium-Komplexes wurden im Rahmen dieser Arbeit aus Zeitgründen nicht unternommen und stellen ein zukünftiges Forschungsgebiet dar.

3.1.4. Photostrommessung an oberflächenfixierten trisheteroleptischen Funktionseinheiten

Die Fixierung von Metallkomplexen an Titandioxid-Oberflächen eröffnet mehrere interessante Anwendungsgebiete. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, kann TiO_2 als Elektronenspeicher dienen. Weiterhin könnten sich die so gewonnenen Aggregate als Photostromerzeuger nutzen lassen, der als Maß der elektronischen Kommunikation zwischen Katalysator und Halbleiter dient oder gegebenenfalls auch in Solarzellen genutzt werden kann. So besteht die Notwendigkeit, die Komplexe mittels Photostrommessungen auf deren Eigenschaften auf der Oberfläche zu charakterisieren.

Verankerung von mononuklearen trisheteroleptischen Komplexe auf Titandioxid-Oberflächen und Photostrommessungen

Für die Heterogenisierung von heterooligonuklearen Komplexen müssen zwei wichtige Voraussetzungen erfüllt sein: Es muss mindestens ein Ligand über eine Ankerfunktion für die Anknüpfung an die Oberfläche verfügen und mindestens ein Ligand muss über eine weitere Koordinationsstelle für einen Metallprecursor besitzen. Die Wahl der Verknüpfung des terminalen Liganden mit dem Träger ist von besonderer Bedeutung für die Lage des angeregten Zustands des Rutheniumkomplexes und kann die Funktionsweise des gesamten Katalysators beeinflussen.⁴¹ Als Ankerfunktionen kommen Carboxylat-, Sulfonat- und Phosphonat-Gruppen in Frage. Phosphonatgruppen eignen sich für eine Verknüpfung an die

TiO₂-Oberflächen, da eine besonders stabile Bindung zum Träger ausgebildet wird, die weniger empfindlich als eine Verknüpfung über eine Carboxylatfunktion gegenüber Basen ist. Im Vergleich zu den Carboxylatfunktionen weisen aber Phosphonat- und Sulfonatgruppen eine geringere Photostromeffizienz auf, was einen wesentlichen Nachteil darstellt.^{101,102,103,104} Komplexe mit Phosphonatfunktion mussten bislang über mehrere Schritte, die vor allem durch den Einsatz schwerlöslicher phosphatsubstituierter Komponenten gekennzeichnet waren, mittels metallorganischer Kopplungsreaktionen dargestellt werden.^{105,106} Dieses Problem konnte, indem eine nachträgliche Substitution eines Chlorid-Substituenten gegen eine Phosphonatgruppe erfolgte, umgangen werden, wie bereits im Rahmen der Diplomarbeit gefunden wurde.

Eine Alternative zu den Phosphonatliganden sind Liganden mit geschützten Carboxylatgruppen. Nach dem Entschützen können die Carboxylatgruppen die Ankerfunktion übernehmen.

Mit Tri01-PO₃Et₂ und Tri03 (s. Kapitel 3.1.2) konnten Systeme dargestellt werden, welche über unterschiedliche Ankergruppen verfügen.

Bevor das Verhalten der heterodinuklearen Komplexe auf Titandioxid-Oberflächen untersucht wurde, müssen zunächst die Eigenschaften der mononuklearen, trisheteroleptischen Komplexe an Titandioxid-Schichten näher untersucht werden.

Um die photochemische Effizienz eines heterosupramolekularen Systems zu charakterisieren, bedient man sich der „Linear-Sweep-Voltammetrie“, mit deren Hilfe man neben der Photospannung auch den substanzspezifischen Photostrom bestimmen kann.

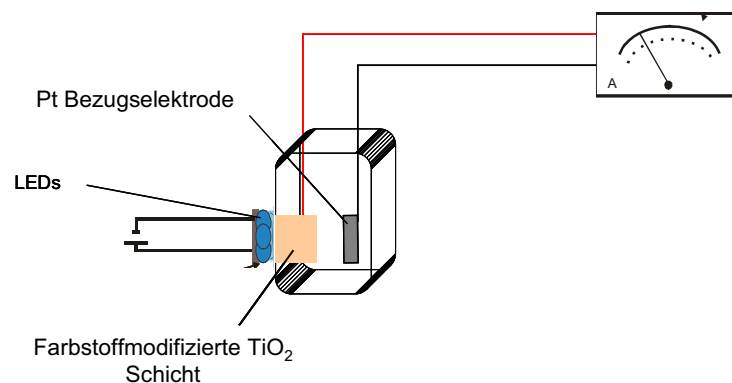


Abbildung 40 : Apparatur Charakterisierung der photochemischen Effizienz (Linear-Sweep-Voltammetrie)²⁶

Dabei wird im Elektrolytbad ein mit Farbstoff imprägniertes Titandioxidplättchen durch LED-Licht bestimmter Wellenlänge bestrahlt. Als Gegenelektrode dient ein Platindraht, um den Stromkreis zu schließen. Bei konstanter Einstrahlung wird die Änderung des Stroms in Abhängigkeit von der Spannung gemessen.

Der IPCE-Wert (incident-photon-to-current-efficiency) beschreibt die Effizienz einer Zelle, den Photonenfluss ϕ bei einer bestimmten Wellenlänge λ in den Photostrom j umzuwandeln und spiegelt damit das Verhältnis zwischen der Zahl der Elektronen im Stromkreis (n_{el}) zur Zahl der einfallenden Photonen (n_{ph}) wieder.

Je höher der IPCE-Wert ist, desto effizienter ist diese Transformation. Der IPCE-Wert ist aber eine stoffmengenunabhängige Größe, die wie folgt definiert ist:

$$IPCE[\%] = \frac{1240[eV \cdot nm] \cdot j_{ph}[\mu A/cm^2]}{\lambda[nm] \cdot \Phi[W/m^2]} = \frac{n_{el}}{n_{ph}}$$

η , die „overall conversion efficiency“ der Solarzelle, wird bestimmt durch die Photostromdichte j_{ph} , das „open circuit potential“ V_{oc} , den „fill factor“ FF und die Intensität des eingestrahlten Lichtes I :

$$\eta = \frac{j[A/cm^2] \cdot V_{oc}[V] \cdot FF}{I[W/cm^2]}$$

mit dem „fill factor“ FF:

$$FF = \frac{j_{ph}^m \cdot V_{oc}^m}{j_{ph} \cdot V_{oc}}$$

Die „overall conversion efficiency“ ist für den Vergleich von verschiedenen Komplexen hinsichtlich ihrer Güte die Transformation von Photonen in Elektronen durchzuführen, wesentlich geeigneter als der IPCE-Wert, denn die Effizienzberechnung berücksichtigt die Intensität des eingestrahlten Lichts.

Erste Messungen des Photostroms an den Systemen Tri01-PO₃H₂ und Tri03 wurden bereits während der Diplomarbeit unternommen und sollten im Rahmen dieser Dissertation ausgeweitet werden. Dabei wurden spezielle mesoporöse TiO₂-Schichten (SOLELECTRO-

Schichten) der Arbeitsgruppe Kreisel eingesetzt.^{107,108} Diese wurden durch ein elektrochemisch getriebenes Sol-Gel-Verfahren unter hohen Spannungen hergestellt, wobei die Schichtdicke zwischen 10 und 70 μm einstellbar ist. Durch BET-Messungen konnte eine spezifische Oberfläche von 21,25 m^2/g ermittelt werden.^{109,127} Die durchschnittliche Zusammensetzung des TiO_2 wird mit einem Phasenverhältnis von 30 % Anatas zu 70 % Rutil angegeben.

Dazu wurden die trisheteroleptischen Komplexe Tri01- PO_3Et_2 und Tri03 im basischen ACN an den Esterfunktionen entschützt und auf präparierten Titandioxidschichten verankert. Diese Titandioxidschichten wurden nummeriert, anschließend in die Apparatur zur Photostrommessung eingespannt und unter variablen Reaktionsbedingungen die Photoströme gemessen.

Die Photoströme der einzelnen Schichten werden von vielen Parametern beeinflusst. Exemplarisch sind für Tri03 in Abbildung 41 die unterschiedlichen Effizienzen in Abhängigkeit von der Lichtintensität graphisch dargestellt. Für Tri01- PO_3H_2 lässt sich eine ähnliche Abhängigkeit ausmachen.

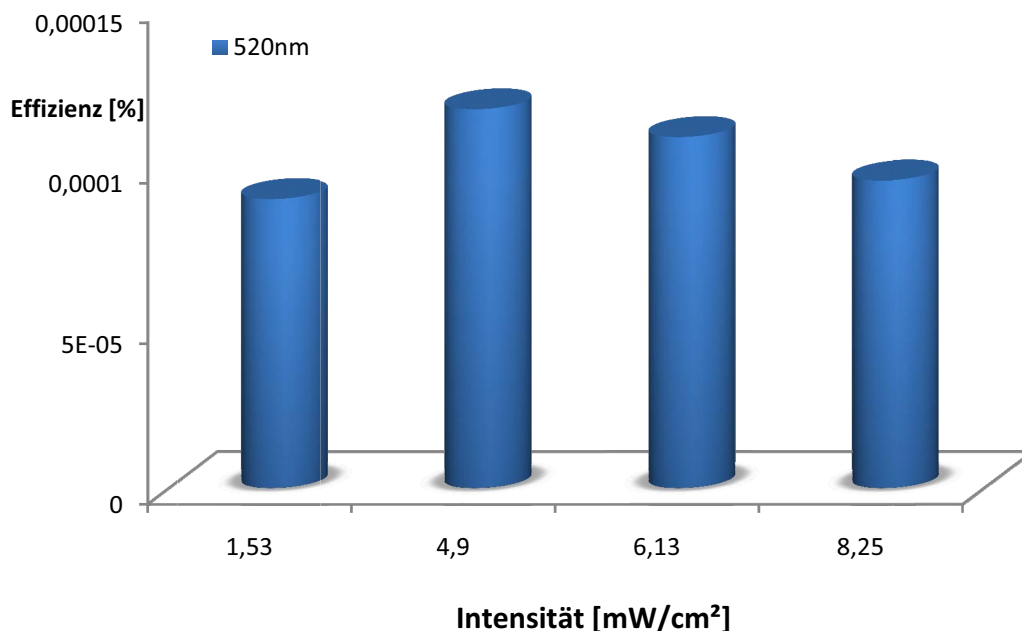


Abbildung 41: Mittelwerte der Effizienzen bei unterschiedlichen Lichtintensitäten am Beispiel von Tri03 bei 520nm

Deutlich zu sehen ist, dass es eine optimale Intensität gibt, bei der die größten Photoströme erzielt werden. Wahrscheinlich werden bereits bei niedrigen Einstrahlungsintensitäten alle

Chromophore angeregt. Eine Erhöhung der Intensität der LEDs bringt daher keinen weiteren Elektronengewinn, könnte aber sogar aufgrund der großen Anzahl von Photonen die Umwandlung inhibierende Prozesse auslösen. Da die Lichtintensität in der Berechnung der Effizienz als Divisor auftritt, sich aber der Dividend nicht weiter erhöht, sinkt insgesamt die Effizienz des Systems. In Abbildung 42 ist die Abhängigkeit der Effizienz von der Wellenlänge für einzelne Schichten dargestellt. Diese Graphik verdeutlicht zwei wesentliche Erkenntnisse:

- Die Bestrahlung mit verschiedenen Wellenlängen führt zu unterschiedlichen Effizienzen. Deutlich zu erkennen ist, dass die Effizienz zu kleineren Wellenlängen hin abnimmt. Dieses Phänomen ist bekannt, aber noch nicht vollständig geklärt.^{110,111} Eine Möglichkeit der Erklärung besteht darin, dass Licht größerer Wellenlängen tiefer in die Titandioxidschicht eindringen kann und so Komplexe angeregt werden, die nahe an der Elektrode sind, so dass Rekombinationsprozesse des angeregten Komplexes mit dem Elektrolyten vermindert werden. Der Effekt könnte aber auch dadurch erklärt werden, dass die Einstrahlung von der Elektrolytseite her erfolgt (siehe Messanordnung Abbildung 40). Damit könnte Licht von dem Elektrolyten absorbiert werden, so dass nur noch ein Teil des eingestrahlt Lichtes die SOLECTRO-Schicht erreicht. Bei höheren Wellenlängen erfolgt keine Absorption mehr durch den Elektrolyten und die Photonen können die Elektrolytschicht ungehindert passieren. Das führt zu höheren Effizienz-Werten. Zudem verschieben sich die MLCT-Absorptionsmaxima der oberflächenfixierten Komplexe leicht bathochrom (Abbildung 44), was möglicherweise ebenfalls einen- wenn auch untergeordneten- Einfluss auf die Effizienz-Werte haben könnte.
- Somit existiert bei 480 nm ein optimales Einstrahlungsfenster für eine maximale Effizienz. Für die entsprechenden Messungen am Komplex TriO1-PO₃H₂ lässt sich ein ähnlicher Sachverhalt feststellen.

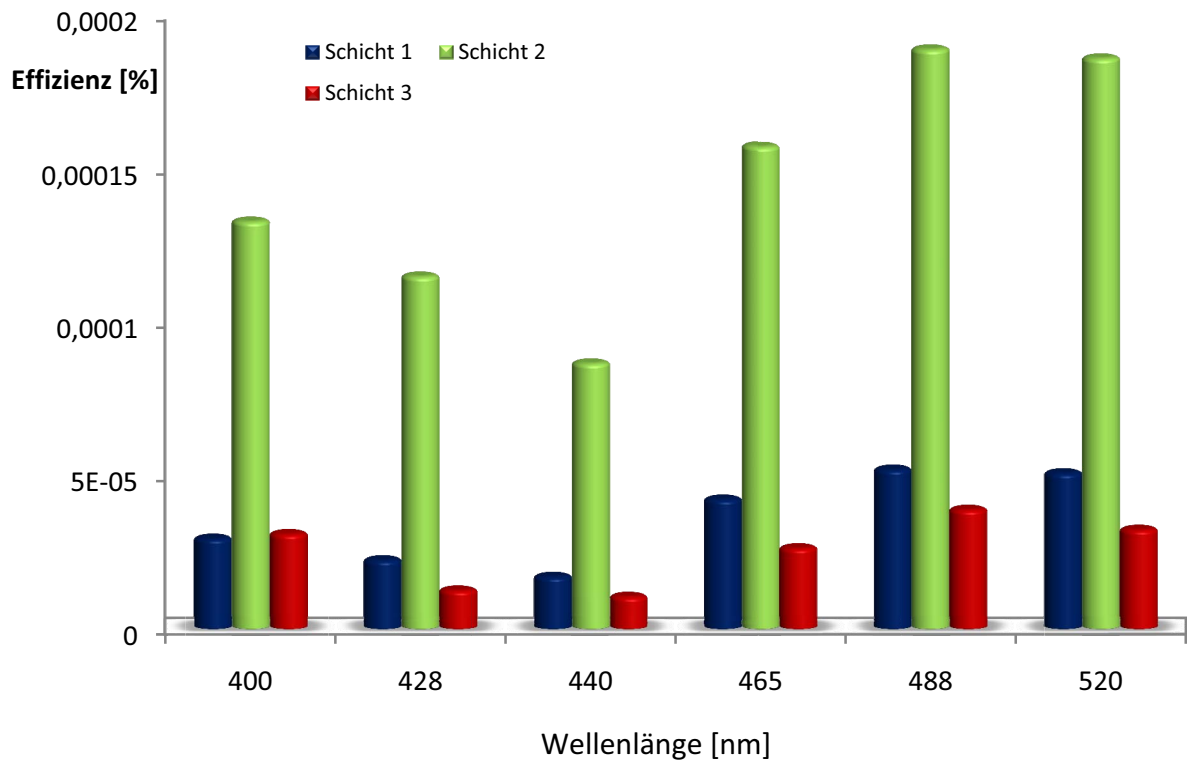


Abbildung 42 : Effizienzvergleich einzelner TiO_2 -Schichten in Abhängigkeit von der Wellenlänge am Beispiel von Tri03

Vergleicht man die Effizienzen der nummerierten Schichten bei gleichen Wellenlängen untereinander (Abbildung 42), so lassen sich drastische Unterschiede zwischen den einzelnen Schichten ausmachen. Diese Schwankungen lassen sich auf mehrere Ursachen zurückführen:

- Die Elektrolytschicht zwischen der bestrahlten Glaswand und der Titandioxidschicht ist nicht gleich dick. Die Schichten werden in eine Halterung gesteckt, welche geringe Abweichungen erlaubt.
- Die Fläche der Schicht ist bei jedem Titanplättchen nicht exakt gleich.
- Der Abstand Lampe-Titandioxid-Schicht ist bei den Messungen nicht exakt identisch.
- Die Oberflächen der Titandioxidschichten sind strukturell unterschiedlich. Dadurch kann es zu einer unterschiedlichen Beladungsdichte mit Rutheniumkomplex kommen.

Herstellung von oberflächenfixierten heterodinuklearen Komplexen

Für die Synthese von oberflächenfixierten heterodinuklearen Komplexen lassen sich generell zwei Herstellungsweisen diskutieren, wie sie in Abbildung 43 schematisch illustriert werden.

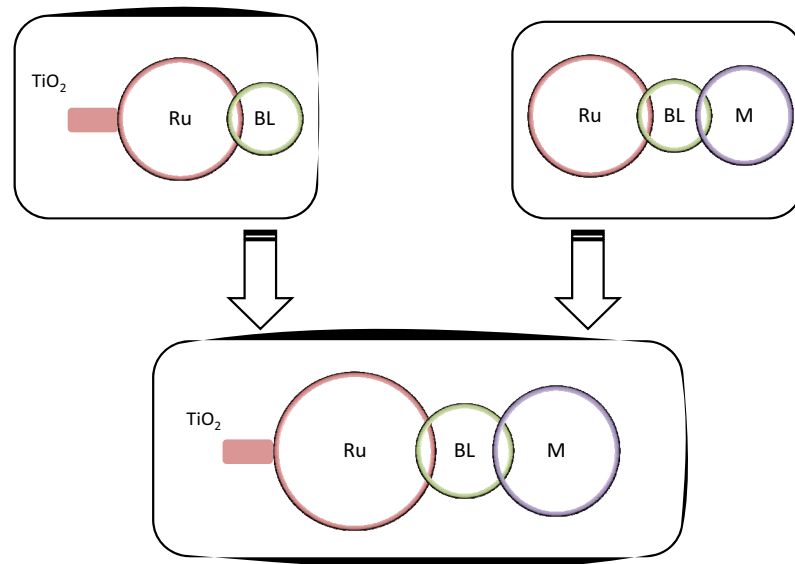


Abbildung 43 : Prinzipielle Wege zur Herstellung von oberflächenfixierten heterodinuklearen Rutheniumkomplexen

Ausgehend vom mononuklearen Rutheniumkomplex kann zunächst eine Komplexierung mit einem weiteren Metall erfolgen und anschließend der heterodinukleare Komplex an der Titandioxidoberfläche verankert werden. Alternativ könnte die Reaktion mit dem zweiten Metallprecursor an den bereits Oberflächen-fixierten mononuklearen Rutheniumkomplexen stattfinden. Für die nachträgliche Verankerung der heterodinuklearen Komplexe an das Titandioxid müssen, je nach verwendeter Ankergruppe, basische Bedingungen verwendet werden. Dies kann dazu führen, dass Nebenreaktionen, wie beispielsweise die Zersetzung des dinuklearen Komplexes stattfinden. Bei einer nachgelagerte Komplexierung mit dem zweiten Metall könnte diese Problematik umgangen werden. Allerdings besteht dabei die Gefahr, dass die nachträgliche Komplexierung des heterogenen Rutheniumkomplexes mit einem Katalysmetall gar nicht oder nur unzureichend stattfindet. Zudem könnten die Metallprecursor selbst Verbindungen am Titandioxid eingehen, was zu einem Produktgemisch an der Oberfläche führen könnte. Beide aufgeführten Wege haben somit ihre Vor- und Nachteile.

Um den Einfluss eines zweiten Metalls auf die Gesamteffizienz auf an Oberflächen fixierten Komplexen deutlich zu machen, ist es - da nach den Ergebnissen des letzten Kapitels die Streuung der Messwerte für die einzelnen Schichten eine massive Fehlerquelle darstellt - notwendig, genau die Schichten zu verwenden, die zuvor für den verankerten mononuklearen Komplex verwendet wurden. Diese Aussage hat Auswirkungen auf die Wahl des Synthesewegs. Aus diesem Grund sollte zunächst der mononukleare Komplex an die Titandioxid-Schicht fixiert und anschließend das zweite Metall eingeführt werden. Für den zweiten Weg muss zunächst aber nachgewiesen werden, dass die Koordination eines weiteren Metallzentrums in gewünschter Weise erfolgt.

Um das Entstehen des Komplexes an der Oberfläche analytisch belegen zu können, wurden Reflexionsmessungen an den komplexbeladenen Titandioxidschichten vorgenommen, welche in Absorptionsspektren transformiert werden konnten, wobei das

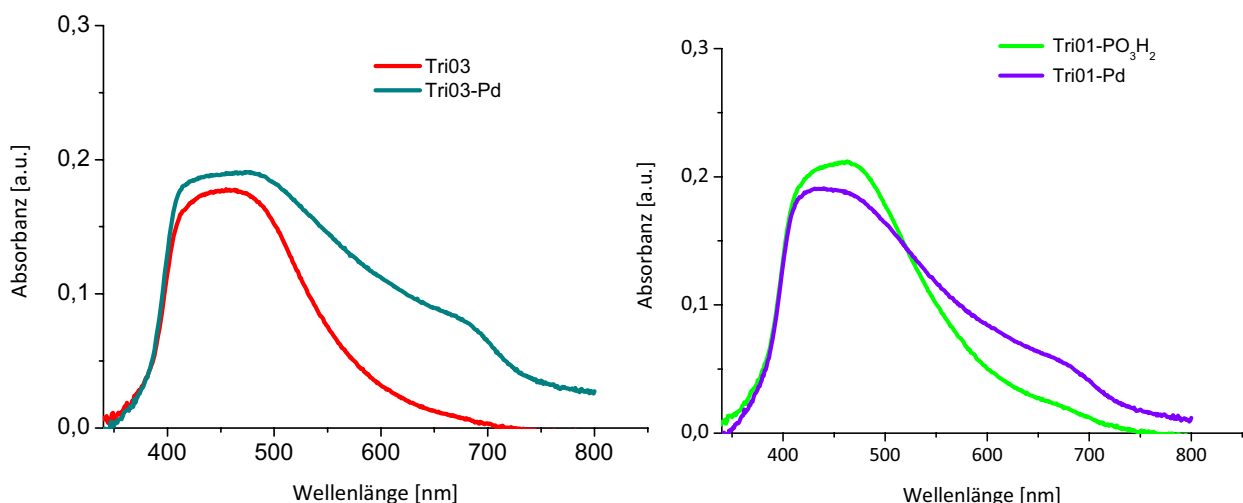


Abbildung 44 : Absorptionsspektren von Oberflächen-fixierten mononuklearen und heterodinuklearen Rutheniumkomplexen

Absorptionsspektrum der unbehandelten Titandioxidschicht subtrahiert wurde. Der MLCT-Übergang der TiO_2 -fixierten Komplexe $\text{Tri01-PO}_3\text{H}_2$ und Tri03 vor, und nach der Umsetzung mit $\text{Pd}(\text{ACN})_2\text{Cl}_2$ ist in Abbildung 44 dargestellt. Die Absorptionsmessungen an den Schichten zeigen bei beiden heterodinuklearen Komplexen $\text{Tri01-PO}_3\text{H}_2$ -Pd und Tri03-Pd ein zusätzliches Absorptionsmaximum bei ca. 670 nm. Dies steht im Einklang mit den Absorptionsspektren der entsprechenden homogenen Modell-Komplexe, bei denen ebenfalls nach der Umsetzung mit $\text{Pd}(\text{ACN})_2\text{Cl}_2$ ein weiteres Absorptionsmaximum auftritt (vgl. Abbildung 33 und Abbildung 37).

Das Absorptionsmaximum aber ist im Vergleich zum Lösungsspektrum des Komplexes in ACN um ca. 100 nm bathochrom verschoben, was sowohl durch die Fixierung an der Oberfläche oder durch den Einfluss des verwendeten Lösungsmittels hervorgerufen werden könnte. Durch diese Absorptionmessungen und den Photostrommessungen an den Schichten konnte gezeigt werden, dass es prinzipiell möglich ist, Koordinationschemie an bereits auf TiO₂-Oberflächen fixierten Komplexen durchzuführen.

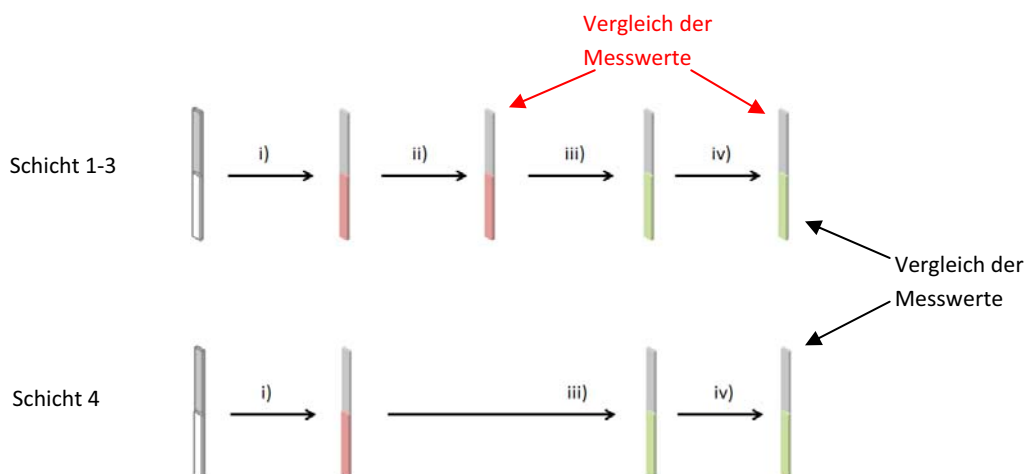


Abbildung 45: Untersuchungen zum Einfluss der Photostrommessung auf die Palladiumkomplexierung

- i) = Beschichtung der Titandioxidoberfläche mit Rutheniumkomplex
- ii) = Photostrommessung an den mononuklearen trisheteroleptischen Komplexen
- iii) = Herstellung der heterodinuklearen Komplexe auf der Oberfläche
- iv) = Photostrommessung an den heterodinuklearen trisheteroleptischen Komplexen

Für die Untersuchungen der heterodinuklearen Ruthenium-Palladium-Komplexe wurden jeweils vier Schichten von den beiden zu untersuchenden Komplexen Tri01-PO₃H₂ und Tri03 erzeugt (i) und nummeriert (Abbildung 45). Drei von den vier Schichten wurden direkt vermessen (ii), die vierte Schicht wurde zunächst mit Pd(ACN)₂Cl₂ umgesetzt (iii) und anschließend vermessen (iv). Mit dieser Experimentanordnung konnte untersucht werden, ob die Messungen in der verwendeten Apparatur Auswirkungen auf die nachfolgende Komplexierung mit Palladium hat.

Daraufhin wurden die drei ersten Schichten mit mononuklearen Komplex in eine Pd(ACN)₂Cl₂-Lösung getaucht (iii) und erneut vermessen (iv). Dadurch lässt sich der Einfluss des koordinierten Palladium(II) auf den Photostrom jeder einzelnen Schicht genau bestimmen (Pfeile). Die erhaltenen Messergebnisse wurden mit dem Resultat verglichen, das mit der vierten Schicht gewonnen wurde, bei der die Umsetzung mit Palladium(II) ohne

eine zuverläßige Messung durchgeführt worden war (Pfeile). Es zeigte sich, dass es im Rahmen der Messungenauigkeit keine Unterschiede macht, ob die Schicht bereits einmal vermessen wurde (Schichten 1-3) und dann zum heterodinuklearen Komplex umgesetzt oder erst nach Generierung des heterodinuklearen Komplexes (Schicht 4) vermessen wird.

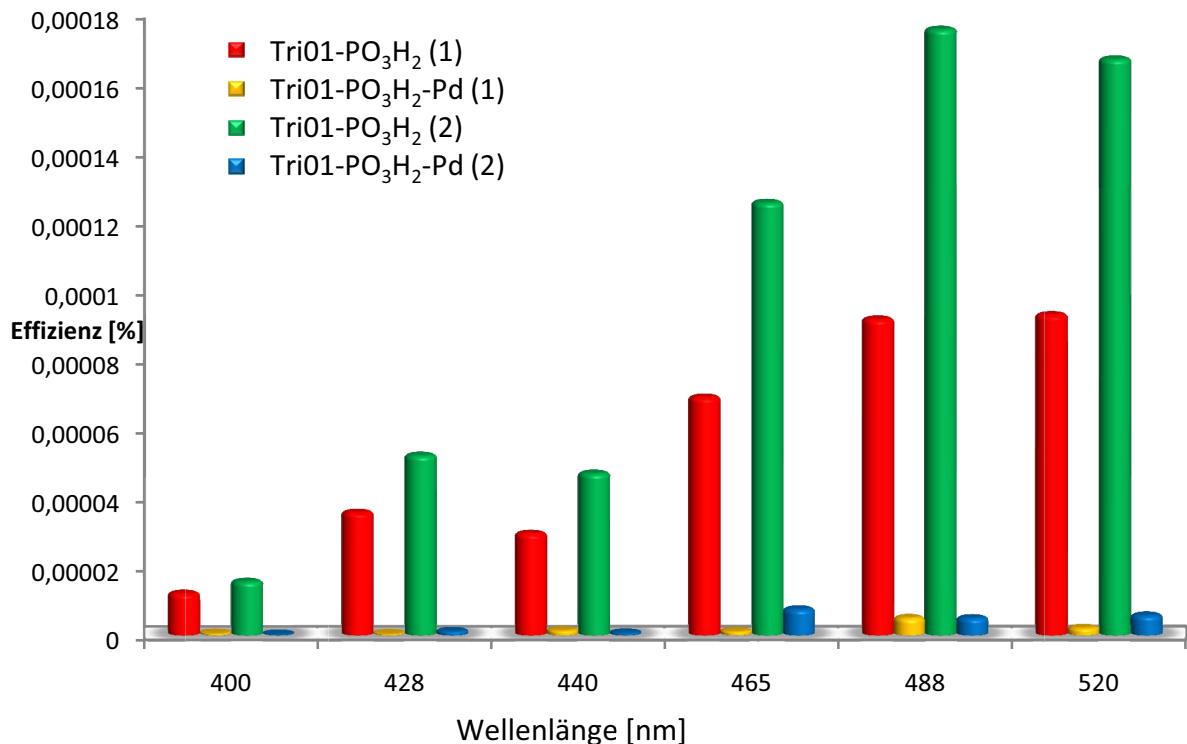


Abbildung 46: Vergleich der Effizienzen einzelner Schichten [(1),(2)] vor und nach der Umsetzung mit Pd(ACN)₂Cl₂ am Beispiel von Tri01-PO₃H₂

In Abbildung 46 sind exemplarisch für zwei Schichten (1) und (2) die Effizienzen in Abhängigkeit von der Wellenlänge für den mononuklearen Komplex [(bpy*)Ru(5PO₃H₂Phen)(bpm)](PF₆)₂ (Tri01-PO₃H₂) und beim heterodinuklearen Komplex [(bpy*)Ru(5PO₃H₂Phen)(bpm)PdCl₂](PF₆)₂ (Tri01-PO₃H₂-Pd) abgebildet. Die drastische Abnahme der Effizienz nach Bildung des heterodinuklearen Komplexes ist deutlich zu erkennen.

Ähnliche Ergebnisse wurden in den Messreihen des Carboxykomplexes [(dcbpy)(bpy*)Ru(bpm)](PF₆)₂ (Tri03) bzw. [(dcbpy)(bpy*)Ru(bpm)PdCl₂](PF₆)₂ (Tri03-Pd) erhalten, wie Abbildung 47 wiedergegeben.

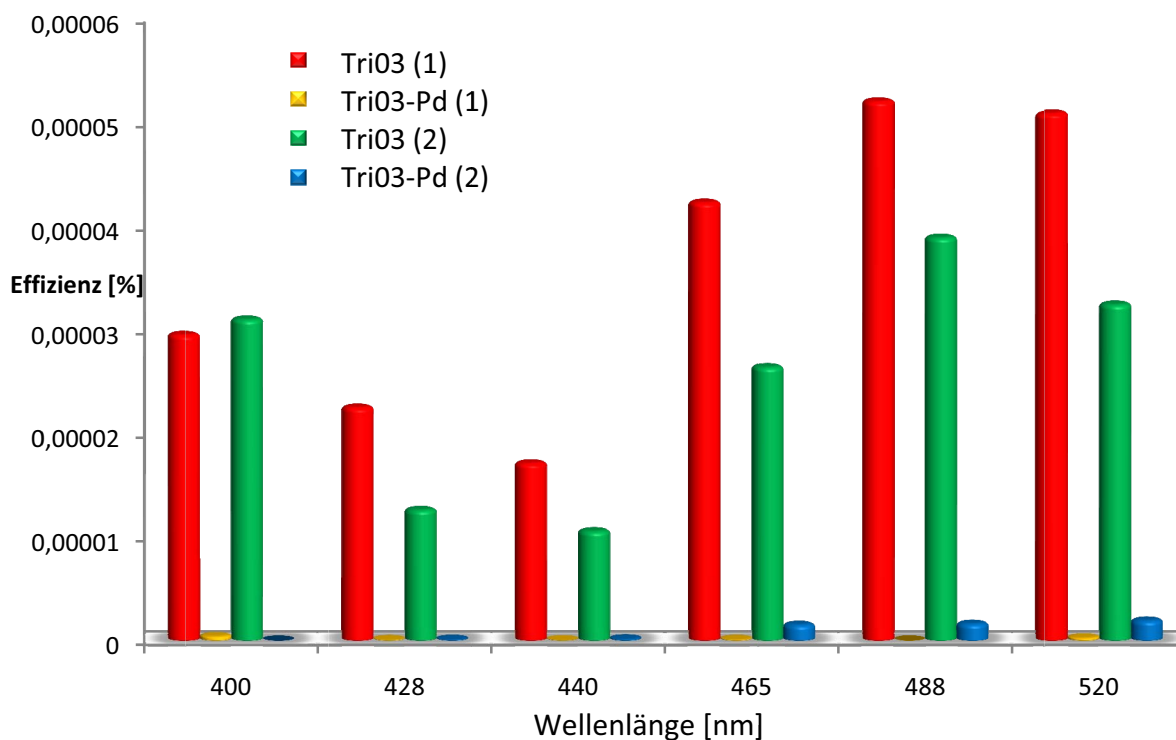
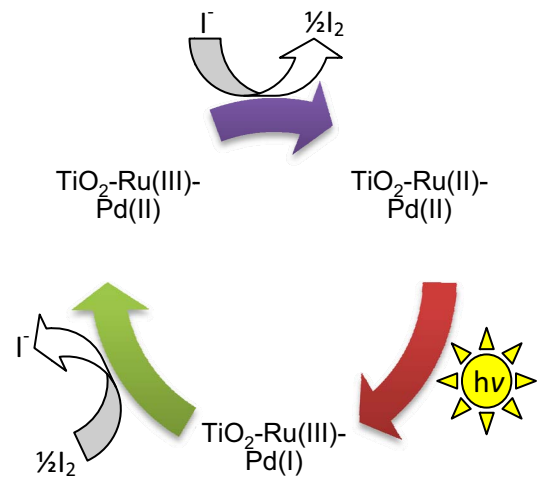


Abbildung 47 : Vergleich der Effizienzen einzelner Schichten [(1),(2)] vor und nach der Umsetzung mit $\text{Pd}(\text{ACN})_2\text{Cl}_2$ am Beispiel von Tri03

Für die heterodinukleare Komplexe wurden generell deutlich geringere Photoströme und Photospannungen gemessen als bei den entsprechenden mononuklearen Verbindungen. Es scheint so, dass nicht mehr alle Photoelektronen in die TiO_2 -Schicht gelangen, sondern ein Teil auch auf das koordinierte Palladium transferiert wurde. Dies wird durch die Tatsache unterstützt, dass der photoangeregte Zustand dieser Komplexe vermutlich auf dem Bipyrimidin liegt, da die Koordination eines weiteren Metalls an den homogenen, trisheteroleptischen Komplexen stets zu einem Abfall in der Emissionsintensität führte. Somit kann ein kontinuierlicher Photoelektronentransfer vom Ruthenium- zum Palladium-Zentrum erfolgen, wodurch die Elektronen verbraucht werden. Das bei den Photostrommessungen verwendete I_3^-/I_2 -Elektrolytssystem könnte in diesem Zusammenhang auch eine wesentliche Rolle spielen, indem es für eine Oxidation der Palladium(I)-Spezies und der Reduktion des Ruthenium(III)-Zentrums sorgt.

Somit ist folgender Reaktionsablauf möglich:

- i) $\text{Ru(II)-bpm-Pd(II)} + h\nu \rightarrow \text{Ru(III)-bpm-Pd(I)}$
- ii) $\text{Ru(III)-bpm-Pd(I)} + \text{I}_2 \rightarrow \text{Ru(III)-bpm-Pd(II)} + \text{I}^-$
- iii) $\text{Ru(III)-bpm-Pd(II)} + \text{I}^- \rightarrow \text{Ru(II)-bpm-Pd(II)} + \text{I}_2$



Durch Bestrahlung wird eine Ru(III)-Pd(I) Spezies gebildet. Das Pd(I) ist in der Lage, sein Elektron auf das sich in Lösung befindliche Iod zu übertragen, wobei I_3^- gebildet wird. Dieses wiederum dient als Reduktionsmittel für Ru(III), wodurch der Kreislauf geschlossen wird.

Dieses wäre ein Beispiel für eine „molekulare Kurzschluss-Reaktion“. Es wäre zugleich aber auch ein deutlicher Hinweis auf die Möglichkeit einer photokatalytischen Aktivität des peripheren Metallzentrums, denn nur dieses ist auf Grund seiner freien Koordinationsstellen zu einem Elektronentransfer auf das Iod befähigt.

Aus diesen Ergebnissen lassen sich folgende Rückschlüsse ziehen:

- Es ist möglich, an oberflächenfixierten Komplexen Reaktionen, wie die nachträgliche Komplexierung eines weiteren Metalls, vorzunehmen, wobei allerdings noch weitere Versuche zu diesem Sachverhalt nötig sind,
- Auf Grund der großen Differenz in den Effizienzen der einzelnen Schichten, stellt die nachfolgende Komplexierung mit einem weiteren Metall am bereits oberflächenfixierten Komplex den bevorzugten Syntheseweg dar, um Einflüsse der Komplexierung zu untersuchen.
- Das zweite Metallzentrum hat erheblichen Einfluss auf die Elektronenflüsse innerhalb des Komplexes. Der Photostrom nimmt durch Bipyrimidin verbrückten, heterodinuklearen Komplexen im Vergleich zu den mononuklearen um über 95% ab. Die Elektronen werden vermutlich zum Katalysmetall transferiert, das seinerseits die Elektronen kontinuierlich verbraucht, da der Photostrom über den gesamten

beobachteten Zeitraum keine Veränderungen aufzeigt. Die Existenz eines „molekularen Kurzschlusses“ liegt somit nahe.

3.2. Charakterisierung und Derivatisierung von Rutheniumkomplexen mit funktionellen Gruppen am koordinierten Liganden

3.2.1. Komplexe auf Phenanthrolin-Basis

Phenanthroline eignen sich besonders gut für die Herstellung von Photokatalysatoren, denn die Ruthenium-Komplexe des Phenanthrolins erlauben eine hohe Quantenausbeute¹²⁶, verbunden mit langen Lebenszeiten des angeregten Zustandes. Yoshimura konnte an phenylsubstituierten Rutheniumtrisphenanthrolin-Komplexen Lebenszeiten von 5 μ s erreichen.¹¹² Die Lebenszeit des angeregten Zustands eines in 5-Position verbrückten (bpy)₂Ru(Phen)-(Phen)Ru(bpy)₂-Komplexes ist mit 1,3 μ s bei Raumtemperatur noch relativ hoch.¹⁴² Aus diesem Grund sollte versucht werden, neuartige Liganden auf Phenanthrolinbasis herzustellen.

Der mononukleare Rutheniumkomplex bpy*₂Ru(5ClPhen)

Für Untersuchungen mit an der 5-Position des Phenanthrolins substituierten Liganden steht mit dem kommerziell erhältlichen 5-Chlor-1,10-Phenanthrolin (5ClPhen) eine geeignete Verbindung zur Verfügung. In ersten Versuchen während der Diplomarbeit wurde bereits über die erfolgreiche Umsetzung mit bpy*₂RuCl₂ berichtet. Die Festkörperstruktur von [bpy*₂Ru(5-Chlorphenanthrolin)](PF₆)₂ [Ru(5ClPhen)] konnte im Rahmen der vorliegenden Dissertation erstmals kristallographisch untersucht werden (Abbildung 48).

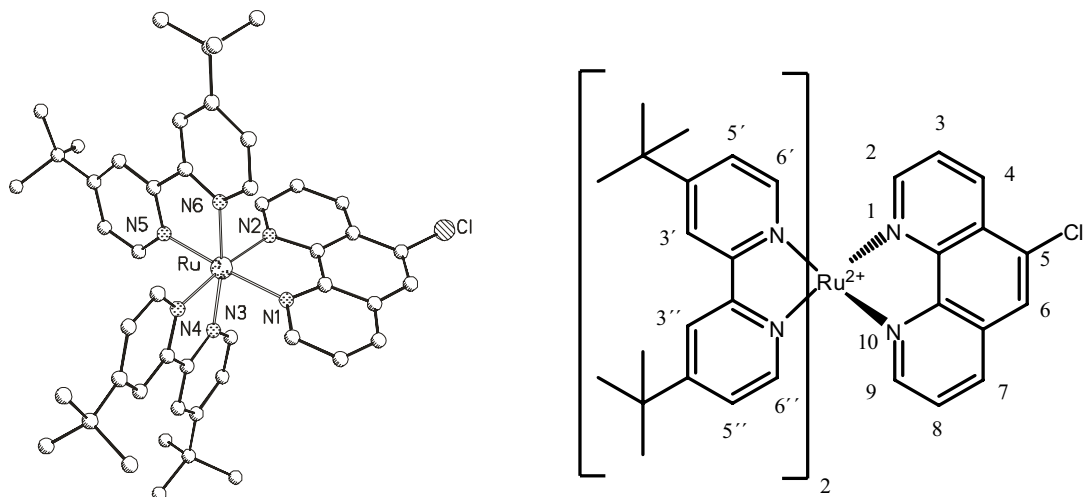


Abbildung 48 (links): Strukturmotiv von $[\text{bpy}^*_2\text{Ru}(\text{5ClPhen})] (\text{PF}_6)_2 [\text{Ru}(\text{5ClPhen})]$

[der Übersichtlichkeit halber wurde auf die Darstellung der PF_6^- -Gegenionen verzichtet]

Abbildung 49 (rechts): Strukturformel von $\text{Ru}(\text{5ClPhen})$

Als gravierender Nachteil für die Charakterisierung der entstehenden Spezies erweist sich die Verwendung des unsymmetrisch substituierten Liganden 5-Chlor-1,10-phenanthrolin, denn die Substitution an der 5-Position des Phenanthrolins verursacht komplexe ^1H -NMR-Spektren.

Das signalreiche ^1H -NMR-Spektrum des $\text{Ru}(\text{5ClPhen})$ -Komplexes ist in Abbildung 50 dargestellt. Bedingt durch die Unsymmetrie an der C5-Position zeigt das ^1H -NMR-Spektrum sieben Signale für den 5ClPhen-Liganden (Abbildung 50). Die Zuordnung der Signale konnte über H-H-COSY-Spektren durchgeführt werden.

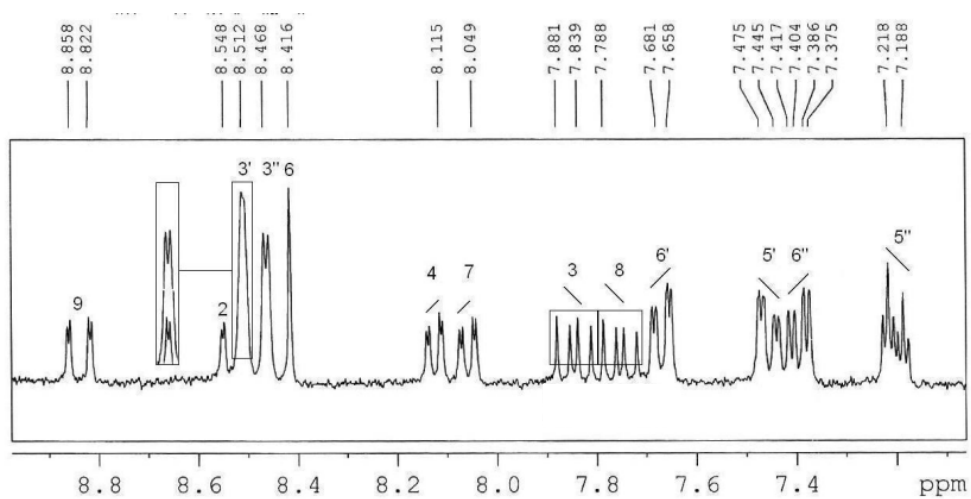


Abbildung 50 : aromatischer Bereich des ^1H -NMR-Spektrums von $\text{Ru}(\text{5ClPhen})$

3.2.2. Einfluss der terminalen Liganden am Ruthenium-5-Chlor-phenanthrolinkomplex auf die Photophysik

Ru(5ClPhen) stellt ein wichtiges Synthon für die Herstellung von heterotrinnuklearen Komplexen dar. Bevor die Derivatisierung an der 5-Position des Phenanthrolinliganden beschrieben wird, soll in diesem Kapitel der Einfluss des terminalen Liganden auf die Photochemie der Komplexe zu untersucht werden. Als Ausgangsstoffe wurden $\text{dmcbpy}_2\text{RuCl}_2$ und $\text{bpy}_2\text{RuCl}_2$ eingesetzt. Der trisheteroleptische Komplex $[\text{bpy}^*(\text{dmcbpy})\text{Ru}(5\text{ClPhen})](\text{PF}_6)_2$ [Tri05] stellt das Verbindungsglied zwischen $[\text{bpy}^*_2\text{Ru}(5\text{ClPhen})](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{dmcbpy}_2\text{Ru}(5\text{ClPhen})](\text{PF}_6)_2$ dar. Mit Ausnahme von Tri05 konnten sämtliche Rutheniumkomplexe durch die Umsetzung von 5ClPhen mit L_2RuCl_2 ($\text{L}=\text{dmcbpy}$, bpy , bpy^*) nach literaturbekannter Synthesemethode als PF_6^- -Salze erhalten werden. Besonders gut lässt sich der Einfluss der terminalen Liganden in den unterschiedlichen UV/VIS-Spektren verfolgen (Abbildung 51).

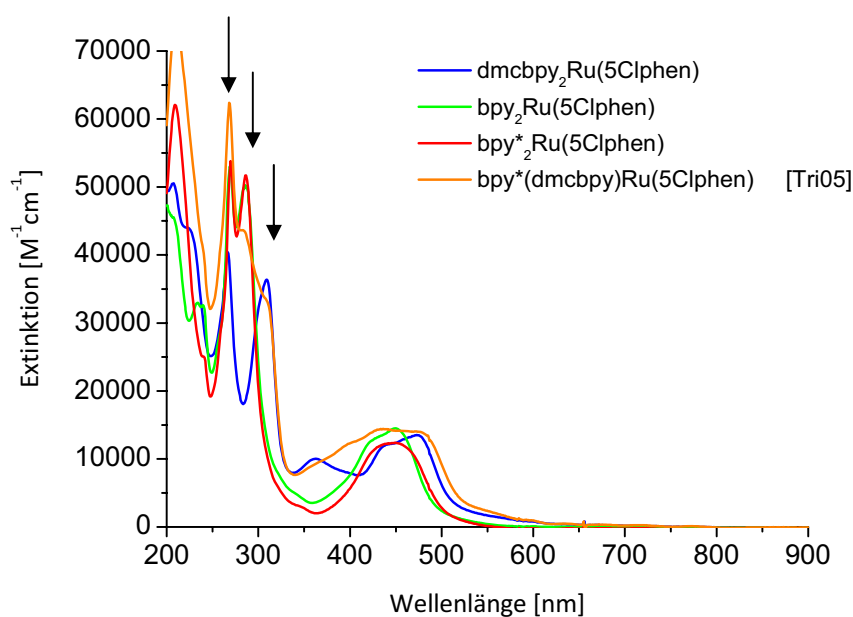


Abbildung 51 : Vergleich der UV/VIS-Spektren von $[\text{dmcbpy}_2\text{Ru}(5\text{ClPhen})](\text{PF}_6)_2$, $[\text{bpy}_2\text{Ru}(5\text{ClPhen})](\text{PF}_6)_2$, $[\text{bpy}^*_2\text{Ru}(5\text{ClPhen})](\text{PF}_6)_2$ und $\text{Tri05}(\text{PF}_6)_2$ in ACN

Beim Vergleich der Absorptionsspektren der vier Verbindungen lässt sich eine hohe Übereinstimmung zwischen dem bpy^* - und bpy -Derivat ausmachen. Die Lage des MLCT-Zustands ist offenbar nahezu unbeeinflusst von den tert-butyl-Gruppen der terminalen Bipyridine. Größeren Einfluss scheint dagegen die Einbringung elektronenziehender Gruppen an der C4-Position des Bipyridins zu haben. Bei 483 nm liegt beim

[dmcbpy₂Ru(5ClPhen)](PF₆)₂ -Komplex der MLCT-Übergang. Dieser ist um fast 30 nm bzgl. des bpy*-Systems (452 nm) verschoben. Als trisheteroleptischer Komplex ist Tri05 neben 5ClPhen aus je einem Liganden bpy* und dmcbpy aufgebaut. Diese Zusammensetzung spiegelt sich auch im Absorptionsverhalten des Komplexes wieder, welches sowohl die Merkmale des [dmcbpy₂Ru(5ClPhen)](PF₆)₂ – als auch die des [bpy*₂Ru(5ClPhen)](PF₆)₂ - Absorptionsspektrums enthält. Schwalbe konnte im Rahmen seiner Dissertation ähnliche Zusammenhänge bei der sequentiellen Ligandensubstitution von Ru(bpy*)₃(PF₆)₂ durch dmcbpy feststellen.¹²⁷

Ein π - π^* -Übergang liegt beim [dmcbpy₂Ru(5ClPhen)](PF₆)₂ bei 307 nm. Die entsprechende Bande beim bpy-Komplex befindet sich bei 283 nm und beim bpy* bei 286 nm. Lediglich die Absorptionsbande bei 269 nm ist für alle Komplexen vorhanden und hat demnach ihren Ursprung im π - π^* -Übergang des 5ClPhen.

Aus den Spektren lässt sich eine Aussage über die Lage des angeregten Zustands machen. Da sich bei dem bpy*- und bpy-Derivat nahezu kein Unterschied in der Lage des MLCT-Übergangs ausgemacht lässt, kann aus diesen Daten keine Aussage zur Lage des angeregten Zustands in diesen Komplexen gemacht werden. Im Fall der dmcbpy-Derivate, scheint dieser zunehmend auf dem dmcbpy zu liegen, da sich die MLCT-Bande bathochrom verschiebt und der π - π^* -Übergang von dmcbpy energetisch deutlich von den übrigen separiert ist. Korreliert man die elektronische Wirkung der Bipyridinderivate mit der Energie der Wellenlänge lässt sich folgende Reihe aufstellen:

$$E_{\text{dmcbpy}} \ll E_{\text{bpy}^*} \approx E_{\text{bpy}} < E_{\text{5ClPhen}}$$

Genauere Informationen zur Lage des angeregten Zustands könnten mit Hilfe der Resonanz-Raman-Spektroskopie erhalten werden. Diese Untersuchungen konnte bislang aber noch nicht durchgeführt werden.

Als Fazit lässt sich dennoch festhalten, dass für einen gerichteten Elektronen/Energieübertragungsprozess auf das komplexgebundene Phenanthrolin bpy oder bpy* als terminaler Ligand verwendet werden sollte. Dementsprechend sollte bei den dmcbpy-Rutheniumkomplexen ein gerichteter Photoelektronentransfer (PET) statt auf das Phenanthrolin eher auf den terminalen dmcbpy-Liganden erfolgen.

3.2.3. Konzept zum Aufbau supramolekularer Funktionseinheiten

Um supramolekulare Funktionseinheiten aufzubauen, ist es notwendig, bereits bestehende Komplexe weiter zu funktionalisieren. Polypyridylliganden mit funktionellen Gruppen wie z.B. Chlorid eröffnen die Möglichkeit der nachträglichen Substitutionen.¹¹³ So konnten von Hanan et

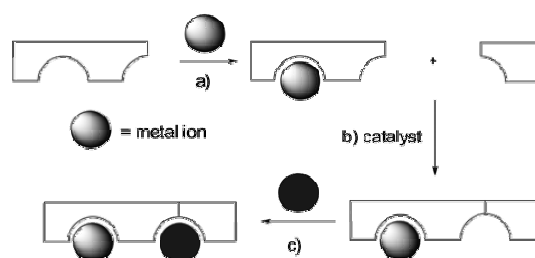


Abbildung 52: Synthesekonzept von Hanan

al. gezeigt werden, dass es möglich ist, C-C-Knüpfungsreaktionen am bestehenden Komplex durchzuführen und somit selektiv neue Koordinationssphären aufzubauen (Abbildung 52).^{114,115,116,117} Basierend auf diesem Konzept sollten Methoden zum selektiven Umsatz von organischen Substraten, die über unterschiedliche elektronische Eigenschaften verfügen, mit verschiedenen Modellkomplexen durchgeführt werden.

3.2.4. Modellkomplexe auf [terpy*Ru(terpyPhX)](PF₆)₂-Basis

Komplexe des [Ru(bpy)₂L]²⁺-Typs (bpy=2,2'-Bipyridin, L= weiterer Ligand) werden häufig für den Aufbau von oligonuklearen Komplexen verwendet, da sie neben einer hohen chemischen Stabilität auch über günstige Redox- und photophysikalische Eigenschaften verfügen.¹¹⁸ Dagegen besitzen Komplexe auf [Ru(terpy)₂]²⁺-Basis den Vorteil, dass sie keine Stereoisomere bilden.¹¹⁹ Terpyridin-Rutheniumkomplexe sind aber auf Grund ihrer verzerrten Oktaedersymmetrie am Rutheniumzentralmetall und der damit verbundenen Aufspaltung der e_g-Orbitale (Absenkung eines der e_g-Orbitale) bei Raumtemperatur praktisch nicht lumineszent und besitzen häufig nur geringe Lebenszeiten des ladungstrennten Übergangszustands (von kleiner 0,25 ns), was ihre Verwendung für die Photokatalyse limitiert.^{120,121} Dies macht die Nutzung der Energie des ladungstrennten Zustands für chemische Folgereaktionen problematisch. In der Literatur werden Terpyridin-Rutheniumkomplexe daher häufig als Modellverbindungen benutzt,¹²² um Syntheseschritte an ihnen zu optimieren.

Aus diesen Gründen werden viele der in der Arbeit vorgestellten Synthesen zunächst an der Modellsubstanz [terpy*Ru(terpyPhBr)](PF₆)₂ untersucht, um sie nach erfolgreicher Syntheseoperation, auf bpy*-basierte Rutheniumkomplexe zu übertragen.

Für die Sonogashira-Reaktion am Rutheniumkomplex lassen sich prinzipiell zwei unterschiedliche Synthesewege diskutieren, wie es in Abbildung 53 schematisch dargestellt ist:

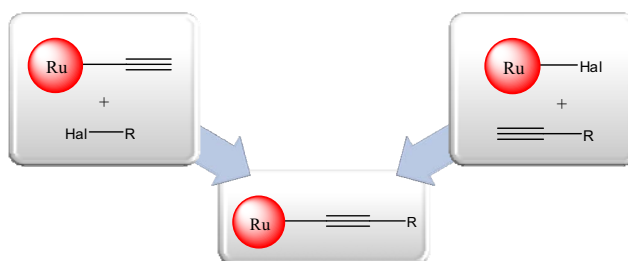


Abbildung 53: Unterschiedliche Möglichkeiten der Realisierung der Sonogashira-Kopplung am Rutheniumkomplex

So kann sich die zu verknüpfende Alkin-Funktion entweder am zu verknüpfenden Molekül oder bereits am Rutheniumkomplex befinden. Letztendlich ergeben beide Synthesewege das gleiche Produkt – möglicherweise ist jedoch ein Reaktionsweg gegenüber dem anderen bevorzugt. Um die richtige Synthesestrategie im Hinblick auf die Synthese von heterooligonuklearen Komplexen auf Phenanthrolin-Basis zu finden, sollten diese beiden Wege anhand eines Terpyridin-Ruthenium-Modellsystems untersucht werden. Erste Versuche zur Sonogashira-Reaktion an Rutheniumkomplexen wurden von Jäger durchgeführt. Er konnte elektronenreiche Acetylene wie TMS-acetylen mit $[\text{terpy}^*\text{Ru}(\text{terpyPhBr})](\text{PF}_6)_2$ in hohen Ausbeuten umsetzen.¹²³ Eine besondere Herausforderung stellt demnach die Kopplung eines elektronenarmen, komplexgebundenen Liganden mit einem elektronenarmen Substrat dar (Abbildung 54).

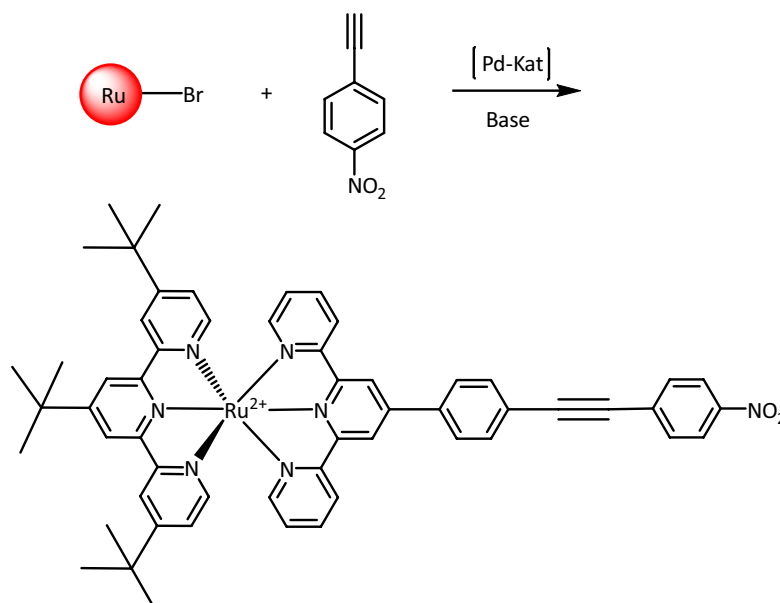


Abbildung 54 : Modellreaktion für die Sonogashira-Reaktion am Komplex

Um dies zu erproben wurde $[\text{terpy}^*\text{Ru}(\text{terpyPhBr})](\text{PF}_6)_2$ mit p-Nitrophenylacetylen unter verschiedenen Bedingungen zur Reaktion gebracht. Zunächst wurden die Reaktionsbedingungen verwendet, unter denen der halogenid-substituierte Komplex bereits erfolgreich mit TMS-acetylen umgesetzt werden konnte. Da das erwartete Produkt $[\text{terpy}^*\text{Ru}(\text{terpyPh}(p\text{-NO}_2\text{Ph}))](\text{PF}_6)_2$ aber weder massenspektroskopisch noch mittels ^1H -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte, wurden anschließend umfangreiche Versuchsreihen unter Variation der Prozessparameter durchgeführt, und die Ausbeute des Produkts anhand eines Peakflächenvergleichs zwischen Edukt und Produkt im ^1H -NMR-Spektrums bestimmt. Eine Übersicht über diese Experimente ist in Tabelle 7 wiedergegeben.

Tabelle 7 : Übersicht über die Prozessparameter zur Sonogashira-Reaktion

Reaktion	LM	Base	Katalysatorsystem	Zeit	°C	Edukt/ Produkt	Ausbeute
Ru-Br+HCCSiMe ₃	DMF	TEA	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ /CuI	4h	40	P	95
Ru-Br+HCCPhNO ₂	ACN	Isp ₂ NH	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ /CuI	7d	RT	E	0
	ACN	TEA	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ /CuI	7d	RT	E	0
	DMF	TEA	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ /CuI	4h	40	E	0
	DMF	TEA	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ /CuI	6h	60	E+P	20
	DMF	TEA	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ /CuI	96h	60	E+P	20
	DMF	TEA	Pd(PPh ₃) ₄ /CuI	7d	80	E+P+K*	10
	DMF	TEA	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ /CuI	6d	80	Z	
	DMF	TEA	Pd(PPh ₃) ₄ /CuI + PPh ₃	4d	80	P+K	70
	DMF	TEA	Pd(PPh ₃) ₄ /CuI	7d	80	E+P+K*	10
	DMF	TEA	Pd(TTOA)	7d	80	E+P	<10
	DMF	TEA	Pd(PPh₃)₄ /CuI + PPh₃ + Reinigung	7d	80	P	80
	TEA	TEA	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ /CuI	6h	60	E	
	Dioxan	TEA	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ /CuI	3h	60	E	
	THF	NH ₃	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ /CuI	3h	60	E	
	THF	NH ₃	Pd(PPh ₃) ₄ /CuI	96h	RT	E	
	THF	NH ₃	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ /CuI	96h	RT	E	
THF	TEA	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ /CuI+ U	3h	60	E		
THF	TEA	Pd(PPh ₃) ₄ /CuI + PPh ₃	150h	80	E+P+K*	70	
RuPhCCH + BrPhNO ₂	DMF	TEA	Pd(PPh ₃) ₄ /CuI + PPh ₃	6d	80	Z+P	30

U = Ultraschall

E = Edukt

P = Produkt

K = Kreuzkopplungsprodukt

Z = Zersetzungsprodukt

Lösungsmittelvolumen : 25 ml

Volumen der Base : 5 ml

* konnte nur im Massenspektrum detektiert werden

Wie Tabelle 7 ausweist, führte eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 60 °C - verbunden mit einer Verlängerung der Reaktionsdauer auf 6 Stunden - zwar zum gewünschten Produkt, allerdings nur in geringen Ausbeuten. Aus der Tabelle lässt sich auch entnehmen, wie sensibel die Reaktion auf geringe Veränderungen der Bedingungen reagiert. Das wird besonders deutlich beim Vergleich der eingesetzten Katalysatoren. Während die Verwendung von Pd(PPh₃)₄ lediglich Produktgemische liefert, kann ein hoher Umsatz mit einer Ausbeute von 80 % bei Anwendung von Pd(PPh₃)₄/PPh₃ erzielt werden. Auch das Lösungsmittel hat entscheidenden Einfluss auf die besprochene Reaktion. Reaktionen in THF, ACN und Dioxan führten zu keinem Umsatz, obwohl diese Lösungsmittel bei analogen Umsetzungen gute Ergebnisse lieferten.^{124,125}

Die besten Ergebnisse werden also erreicht, wenn als Katalysator Pd(PPh₃)₄ mit zusätzlichem PPh₃ verwendet wird. Dabei muss als Lösungsmittel 40 ml DMF, als Base 20 ml TEA benutzt und die Reaktionsmischung für sieben Tage lang auf 80 °C erhitzt werden.

Der Ersatz von Br gegen den Alkynylsubstituenten hat keine Auswirkungen auf die Lage des MLCT-Übergangs in den Absorptionsspektren bei 490 nm. In den Emissionsspektren lässt sich durch die Substitution mit p-Nitrophenylacetylen ein geringer bathochromer Shift von 13 nm gegenüber dem Edukt ausmachen, das heißt, die Erweiterung des π -Systems kann die Energie des angeregten Zustands in geringem Ausmaß beeinflussen.

Um die beiden diskutierten Synthesewege direkt miteinander vergleichen zu können, wurde auch die „Umkehrreaktion“ – also die Reaktion eines Acetylen-substituierten Rutheniumkomplexes mit p-Brom-nitrobenzol – unter den optimierten Reaktionsbedingungen untersucht mit dem Resultat, dass bei gleicher Reaktionsführung die Umkehrreaktion lediglich eine Ausbeute von 30 % (80 % beim ersten Reaktionsweg) ergibt. Offenbar scheint der erste Reaktionsweg deutlich begünstigt zu sein.

Es ist prinzipiell möglich, halogen-substituierte Rutheniumkomplexe mit elektronenarmen Acetylenen zu verknüpfen. Die Reaktion verläuft aber unter drastischen Bedingungen und erfordert eine sehr genaue Abstimmung der Reaktionsbedingungen. Auch die „Umkehrreaktion“ ist grundsätzlich möglich, liefert aber geringere Ausbeuten. Der halogensubstituierte Ligand am Komplex scheint – am Komplex gebunden – ein besseres Substrat für die Sonogashira-Reaktion zu sein als eine dort fixierte Alkylgruppe. Die Verwendung eines Rutheniumkomplexes und eines freien Alkyls in der Sonogashira-Reaktion ist daher zu bevorzugen.

3.2.4. Derivatisierungsreaktionen an Ru(5CIPhen)

Bereits im Rahmen der Diplomarbeit konnte durch metallorganische Kreuzkopplungsreaktion die Chlorfunktion durch eine Phosphonat-Gruppe ersetzt werden.¹⁸⁸ Im Folgenden sollen nunmehr Kopplungsreaktionen am komplexgebundenen halogensubstituierten Liganden 5CIPhen besprochen werden.

Die Sonogashira-Reaktion an Ruthenium-5ClPhen-Komplexen

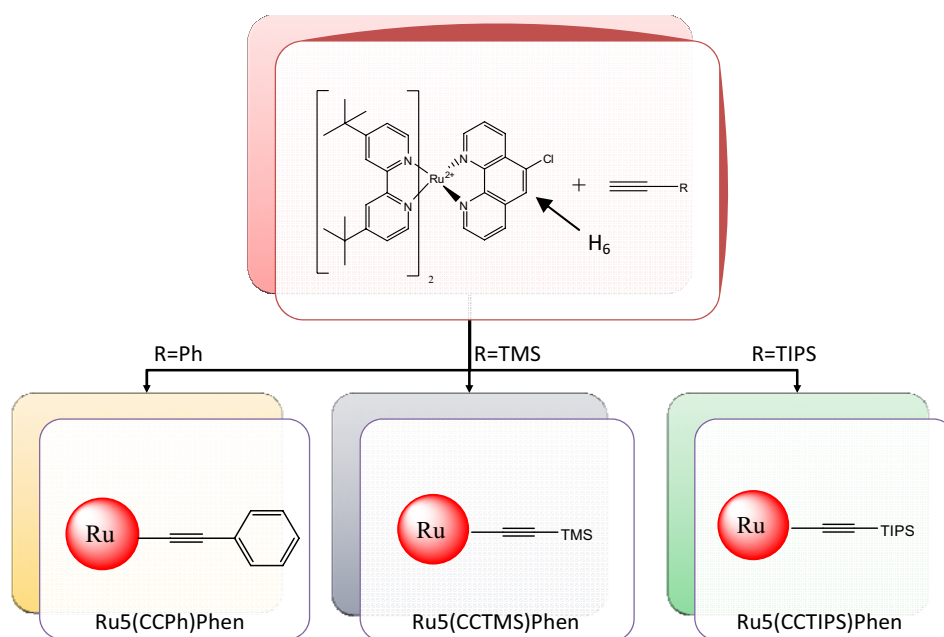


Abbildung 55 : Sonogashira-Reaktion an Ru(5ClPhen)

Mit den in Kapitel 3.2. gefundenen Bedingungen wurde die Sonogashira-Reaktion an Ru(5ClPhen) durchgeführt. Als geeignete Reagenzien wurden Trimethylsilyl- (TMS), Triisopropylsilyl- (TIPS) und Phenylacetylen ausgewählt. TIPS-acetylen stellt das elektronenreichste Alkin in dieser Reihe dar, während Phenylacetylen eher ein elektronenarmes Alkin ist. Mittels ¹H-NMR- und Massenspektroskopie wurde gefunden, dass alle drei Substrate mit Ru(5ClPhen) in einer Sonogashira-Reaktion umgesetzt werden können. Während TIPS-acetylen erwartungsgemäß die besten Resultate mit über 90 % Ausbeute liefert, sinkt die Ausbeute von Phenylacetylen (ca. 60 %) auf ungefähr 30 % bei TMS-acetylen. Die Ausbeute der letzten Umsetzungen ist damit im Vergleich zu [terpy**Ru*(terpyPhBr)](PF₆)₂ (95 % - siehe Tabelle 7) deutlich verringert. Dies ist möglicherweise auch auf die aufwändigere Reinigungsprozedur mittels Säulenchromatographie des TMS-substituierten Rutheniumkomplexes mit zurückzuführen. Um die beschriebenen Ausbeuten zu erreichen, müssen höhere Temperaturen aufgewendet und eine längere Reaktionszeit gewählt werden als bei der Reaktion von TMS-acetylen mit [terpy**Ru*(terpyPhBr)](PF₆)₂ (vgl. Kapitel 3.2). Das steht in Einklang mit Ergebnissen, die von Tor et al. veröffentlicht wurden, die beschrieben, dass die Substitution an der 5-Position

des Phenanthrolins ebenfalls nur durch hohen synthetischen Aufwand (lange Reaktionszeit, erhöhte Temperatur) in 65-prozentiger Ausbeute durchgeführt werden kann.¹²⁶

Auch der Rutheniumkomplex $[\text{dmcbpy}_2\text{Ru}(\text{5ClPhen})](\text{PF}_6)_2$ reagiert mit TMS-acetylen, doch werden unter den basischen Bedingungen teilweise die Carboxyfunktionen entschützt, so dass kein einheitliches Produkt isoliert werden konnte. Die Ausbeute mit TMS-acetylen beträgt weniger als 15 %.

Die Suzuki-Reaktion an Ruthenium-5ClPhen-Komplexen

Auf Grund der im letzten Abschnitt beschriebenen positiven Resultate für die Sonogashira-Reaktion, wurde auch die Reaktivität von Ru(5ClPhen) in der Suzuki-Reaktion näher untersucht. Dazu wurde analog zur Sonogashira-Reaktion Ru(5ClPhen) mit drei elektronisch sehr unterschiedlichen aromatischen Substraten umgesetzt (Abbildung 56).

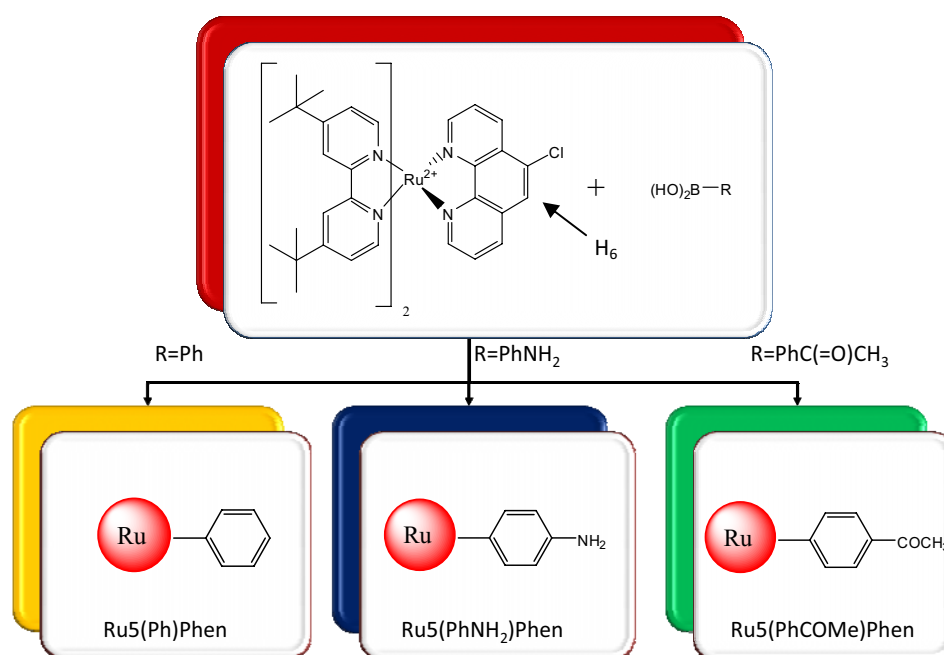


Abbildung 56 : Umsetzung von Ru(5ClPhen) mit verschiedenen Boronsäuren

Als elektronenreiche Boronsäure wurde *p*-Boronsäurepinacolesteranilin, als elektronenärmere Phenyl- und als besonders elektronenarme *p*-Acetylphenylboronsäure verwendet. Alle drei Substrate konnten in einem äquimolaren Wasser/ACN-Gemisch mit Natriumcarbonat als Base zu den gewünschten Kopplungsprodukten in hohen Ausbeuten umgesetzt werden. Die drei Produkte ließen sich vollständig mittels NMR-, MS- sowie UV/VIS-Spektroskopie charakterisieren. Ein besonders deutlicher Nachweis dafür, dass die Reaktion erfolgt ist, ergibt sich aus den 1H -NMR-Spektren, in denen das H_6 -Proton nach erfolgter Substitution verschoben ist (Tabelle 8).

Tabelle 8 : Übersicht über die chemische Verschiebung des H₆-Protons im ¹H-NMR-Spektrum in ACN

Komplex	chemische Verschiebung H ₆
Ru5ClPhen	8,40 ppm
Ru5(Ph)Phen	8,17 ppm
Ru5(PhNH ₂)Phen	8,10 ppm
Ru5(PhC(O)Me)Phen	8,23 ppm

Das Kopplungsprodukt mit p-Acetylphenylboronsäure ließ sich aus einer Aceton/Ethanol/Wasser-Mischung in Form von Einkristallen gewinnen, deren Struktur mittel Kristallstrukturanalyse aufgeklärt wurde. Dabei zeigt sich ein besonders interessantes Phänomen: Die Moleküle kristallisieren in der chiralen Raumgruppe P2₍₁₎ und die Elementarzelle besteht aus vier Rutheniumkomplexen, wie in Abbildung 57 dargestellt ist.

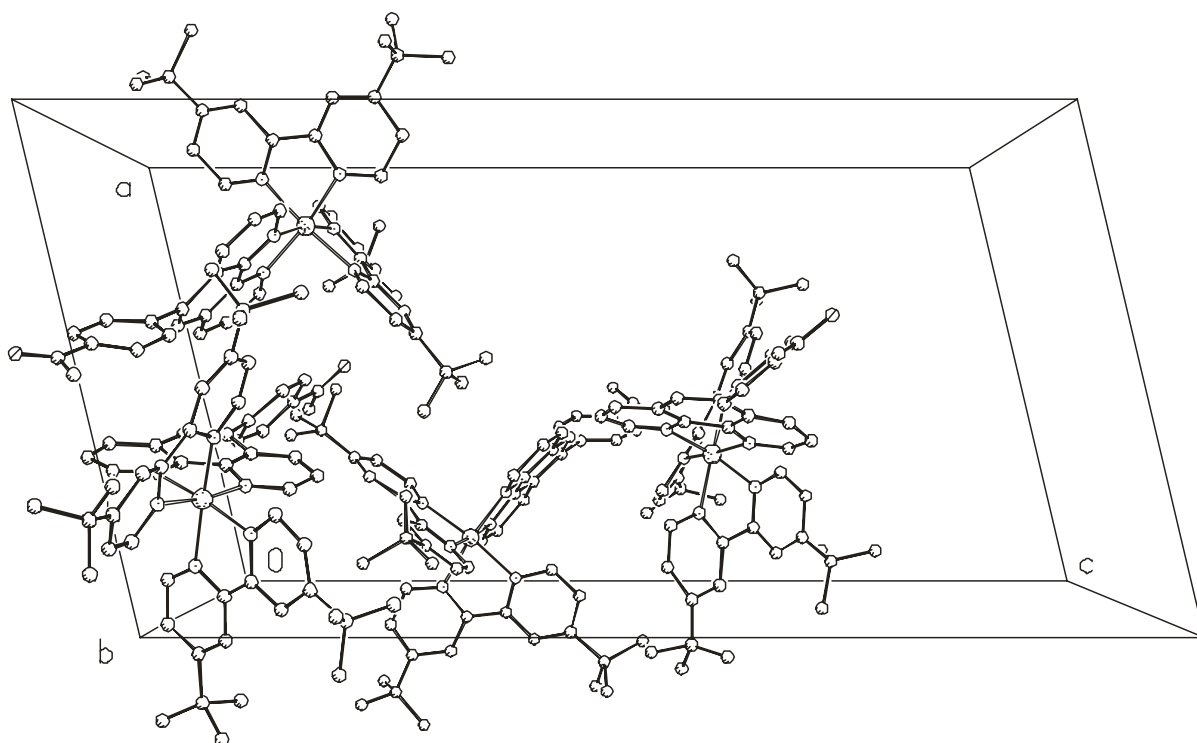


Abbildung 57: Elementarzelle von $\text{bpy}^* \cdot 2\text{Ru5}(\text{p-Acetylphenyl})\text{phenanthrolin}$
 [Die PF_6^- - Gegenionen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen]

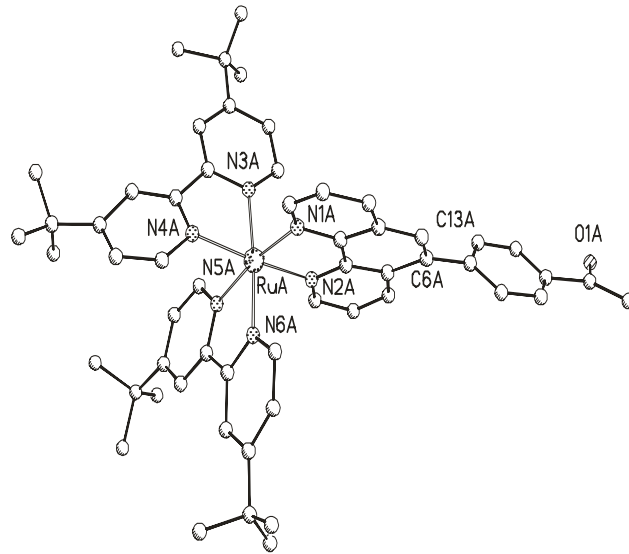


Abbildung 58 : Ein Molekül der Elementarzelle

[Die PF_6^- - Gegenionen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen]

Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°):

$\text{Ru}_A\text{-N}_{1A}$ 2,061; $\text{Ru}_A\text{-N}_{2A}$ 2,047; $\text{Ru}_A\text{-N}_{3A}$ 2,026; $\text{Ru}_A\text{-N}_{4A}$ 2,064; $\text{Ru}_A\text{-N}_{5A}$ 2,081; $\text{Ru}_A\text{-N}_{6A}$ 2,081;

$\text{N}_{1A}\text{-Ru}_A\text{-N}_{2A}$ 79,33; $\text{N}_{3A}\text{-Ru}_A\text{-N}_{4A}$ 78,53; $\text{N}_5\text{-Ru-N}_6$ 77,32; $\text{C}_{6A}\text{-C}_{5A}\text{-C}_{13A}\text{-C}_{12A}$ 54,8

Abbildung 58 zeigt, dass der Phenylring an der 5-Position des Phenanthrolins aus der Phenanthrolin-Ebene herausgedreht ist. Jeder der vier Komplexe in der Elementarzelle besitzt einen unterschiedlichen Torsionswinkel (49,5 °, 54,2 °, 48,0 ° und 54,8 °). Somit ist eine effiziente Delokalisierung des π – Elektronensystems und die damit verbundene elektronische Kommunikation zwischen dem Phenanthrolin und dem Phenylring eingeschränkt. Dieses Phänomen findet man häufig in der Literatur.¹²⁷

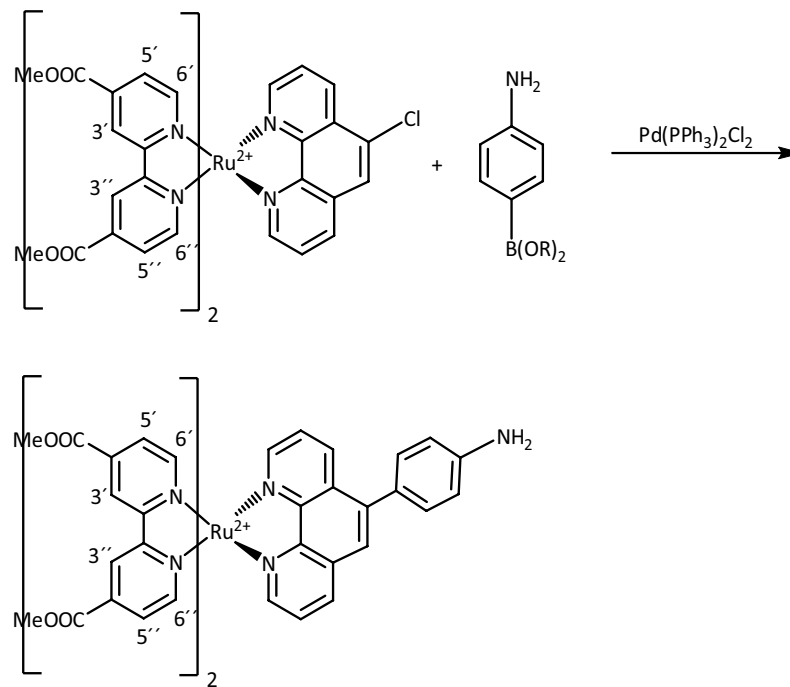


Abbildung 59 : Reaktionsschema für $\text{dmcbpy}_2\text{Ru}(5\text{ClPhen})$ mit p -Boronsäurepinacolylester-anilin

Ob eine Suzuki-Reaktion auch an den Carboxygruppen enthaltenen Komplexen möglich ist, wurde durch Umsetzung von $\text{dmcbpy}_2\text{Ru}(5\text{ClPhen})$ mit p -Boronsäurepinacolylester-anilin geklärt. Der gewünschte substituierte Rutheniumkomplex konnte in mäßigen Ausbeuten (70 %) erhalten und durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie in D_2O charakterisiert werden. Das charakteristische Singulett des H_6 -Protons konnte bei 8,05 ppm gefunden werden. Wahrscheinlich reduzieren die Wasserlöslichkeit von entschützten Nebenprodukten, die durch die basischen Reaktionsbedingungen entstehen, und die Reinigungsprozedur mittels fraktionierter Kristallisation die Ausbeute.

Palladium-katalysierte Borierung der 5-Position an $\text{Ru}5\text{ClPhen}$

Ziel war die Synthese eines Ruthenium-5(Boronsäure)Phenanthrolin-Komplexes. Williams et al. stellten aus monobromfunktionalisierten Chelatliganden die entsprechende Boronsäurefunktionen unter Verwendung von Bisneopentylglycolato-Diboron (B_2neo_2) und dem Palladiumkatalysator $\text{Pd}(\text{S-Phos})_2\text{Cl}_2$ her¹²⁸ und Losse konnte im Rahmen seiner Diplomarbeit mit dieser Methode brom- in boronsäuresubstituierte Terpyridine umwandeln. Anhand dieser Synthesevorschrift sollte auch die Substitution der Chloridfunktion durch eine Boronsäure möglich sein. Basierend auf den Ergebnissen von Losse, wurde

$[\text{bpy}^*_2\text{Ru}(\text{5ClPhen})](\text{PF}_6)_2$ ebenfalls der Reaktion unterzogen. Dazu wurden die Edukte mit Natriumacetat in DMSO für acht Stunden auf 80°C erwärmt. Es konnte gezeigt werden, dass diese zwar prinzipiell möglich ist, aber nur Ausbeuten von maximal 10 % liefert. Im Massenspektrum konnte der erwartete Molpeak bei 1074 und im ^1H -NMR-Spektrum in $d\text{-ACN}$ das Protonensignal der 6-Position bei 8,22 ppm gefunden werden. Angesichts der niedrigen Ausbeuten diese Reaktion aber keine ökonomische Synthese zum Aufbau von oligonuklearen Verbindungen dar.

3.2.5. Einfluss der Substituenten an der 5-Position auf die Photophysik von $\text{Ru}(\text{5ClPhen})$

Im vorigen Kapitel wurde gezeigt, dass durch metallorganische Kreuzkopplungsreaktionen eine Gruppe von Substanzen hergestellt werden kann, die sich lediglich hinsichtlich ihrer Substitution an der 5-Position im Phenanthrolin-Liganden unterscheiden. Im Rahmen dieses Kapitels soll nunmehr der Einfluss dieser Substituenten auf die photochemischen Eigenschaften der Komplexe näher untersucht werden.

Um die Auswirkungen einer 5-Substitution möglichst umfassend diskutieren zu können, wurde der Komplex $[\text{bpy}^*_2\text{Ru}(\text{Phenanthrolin})](\text{PF}_6)_2$ als Vergleichssubstanz dargestellt, dessen MLCT-Absorptionsmaximum bei 454 nm liegt. Einkristalle dieser Verbindung konnten durch Kristallstrukturanalyse untersucht werden und lieferten eine Molekülstruktur, die in Abbildung 60 wieder gegeben ist. Sie zeigt, dass ein Diethylether-molekül in der Elementarzelle vorhanden ist.

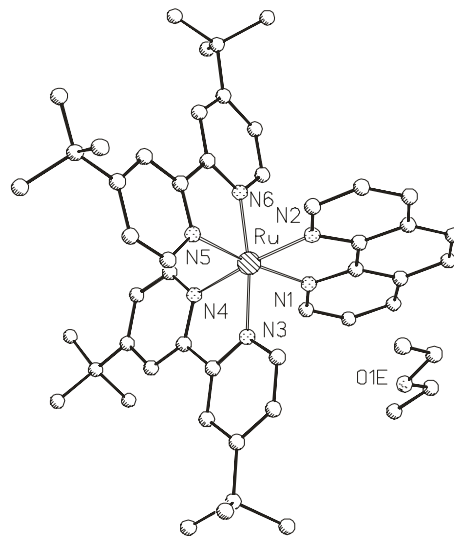


Abbildung 60 : Kristallstruktur von $[\text{bpy}^*_2\text{Ru}(\text{Phenanthrolin})](\text{PF}_6)_2$ mit eingelagertem Diethylether (RuPhen) [der Übersichtlichkeit halber wurde auf die Darstellung der PF_6^- -Gegenionen verzichtet]

Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°):

Ru-N₁ 2,068; Ru-N₂ 2,068; Ru-N₃ 2,049; Ru-N₄ 2,061; Ru-N₅ 2,061; Ru-N₆ 2,052;

N₁-Ru-N₂ 79,61; N₃-Ru-N₄ 78,41; N₅-Ru-N₆ 78,50

Der N₁RuN₂-Winkel beträgt 79,1°. Der Abstand des Rutheniums zu den Stickstoffatomen des Phenanthrolins liegt mit 2,068 Å im erwarteten Bereich.

In Abbildung 61 sind die UV/VIS-Spektren der Verbindungen gegenübergestellt.

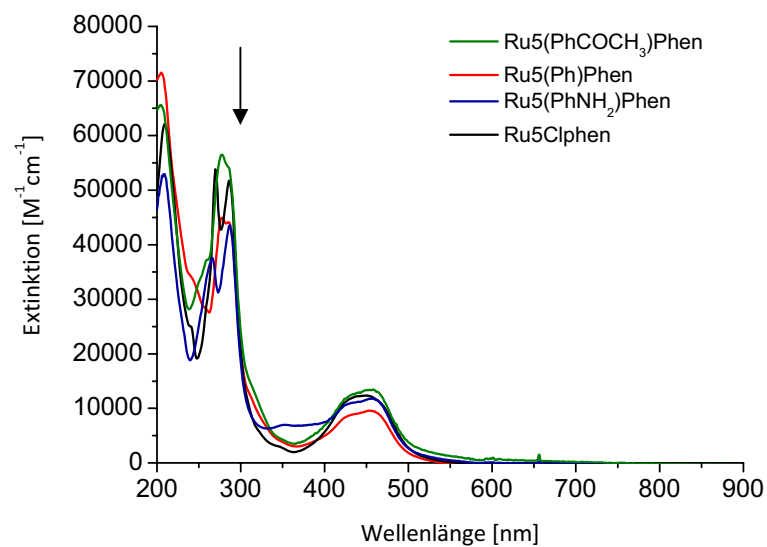


Abbildung 61 : UV/VIS-Spektren von Ru5(ClPhen), Ru5(Ph)Phen, Ru5(PhCOCH₃)Phen und Ru5(PhNH₂)Phen in ACN im Vergleich [alle Komplexe wurden als PF₆⁻ Salze eingesetzt]

Im Bereich der π - π^* -Übergänge (also zwischen 200 nm und 350 nm) lassen sich geringe Unterschiede ausmachen, welche in der Erweiterung des π -Systems am Phenanthrolin begründet sind.¹²⁹ Mit Ausnahme von Ru5(PhNH₂)Phen sind diese Absorptionsbanden im Vergleich zu Ru(5ClPhen) leicht bathochrom verschoben. Der MLCT-Übergang der Komplexe verändert sich für alle vorgestellten Komplexe kaum in seiner Lage, und auch die Absorptionsmaxima sind mit dem Absorptionsmaximum des unsubstituierten Ruthenium-Phenanthrolinkomplexes bei 454 nm hinsichtlich ihrer Lage vergleichbar; das heisst, die Erweiterung des π -Systems am Liganden beeinflusst die energetische Lage der π^* -Orbitale praktisch nicht. Eine mögliche Erklärung dafür wurde bereits bei der Diskussion der Kristallstruktur von Ru5(PhCOCH₃)Phen angesprochen. Bedingt durch den hohen Torsionswinkel des Phenylrings an der 5-Position des Phenanthrolins erfolgt keine oder nur eine geringe Überlappung der π -Orbitale des Phenylrings mit denen des Phenanthrolinringgrundkörpers. Somit werden die spektroskopischen Eigenschaften im Wesentlichen von dem Phenanthrolin-Grundgerüst bestimmt und sind (nahezu) unabhängig von den Aryl-Substituenten in der 5-Position.

Für 5-Alkynyl-Phenanthroline allerdings sollte dann ein differenziertes Spektrum zu erwarten sein: Durch den Alkynspacer wird zum einen eine gute Überlappung der konjugierten π -Systeme bewirkt,¹³⁰ und zum anderen der sterische Druck der beteiligten konjugierten Systeme verringert. Dieses sollte zu einem stärkeren rot-Shift im Absorptionsspektrum führen.

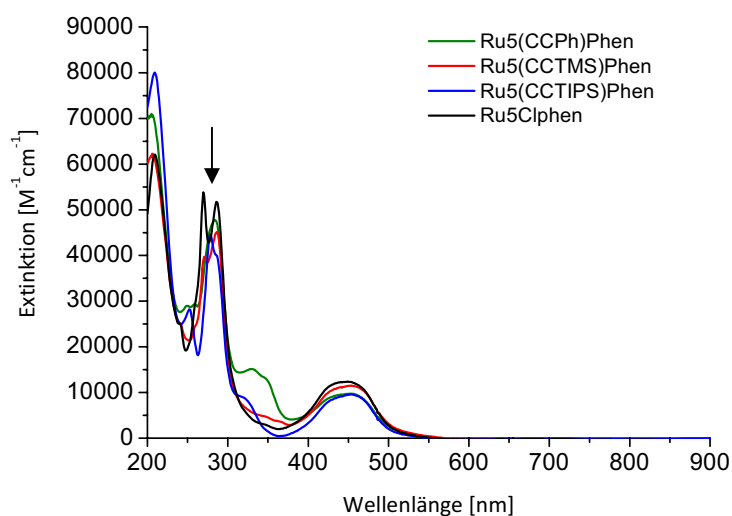


Abbildung 62 : Vergleich der UV/VIS-Spektren von Ru(5ClPhen), Ru5(CCPH)Phen, Ru5(CCTMS)Phen und Ru5(CCTIPS)Phen in ACN [alle Komplexe wurden als PF₆⁻ Salze eingesetzt]

Abbildung 62 zeigt, dass das nicht der Fall ist. Die Lage der Absorptionsmaxima der MLCT-Übergänge ist auch hier bei allen Verbindungen nahezu unverändert. Aber die π - π^* -Übergänge der Phenanthrolinderivate zeigen, dass bei Substitution des Chlors durch den Alkylsubstituenten in 5-Position des Phenanthrolins ein bathochromer Shift der π - π^* -Übergänge des Phenanthrolins zu beobachten ist. Zudem tritt beim Spektrum von Ru5(CCPH)Phen eine Schulter bei 330 nm auf. Deren Ursprung ist vermutlich auf zusätzliche π - π^* -Übergänge des erweiterten Phenanthrolinsystems zurückzuführen.

Insgesamt kann aber festgestellt werden, dass die Substituenten in der 5-Position keinen wesentlichen Einfluss auf das Absorptionsverhalten der Komplexe haben. Tor et al. konnten jüngst ähnliche Effekte für den MLCT-Übergang bei Ruthenium-Phenanthrolin-Komplexe beobachten.¹³¹ Während sich Substitutionen am Phenanthrolin an anderen Stellen außer der 5- bzw. 6-Position in den Absorptions- und Emissionsspektren deutlich bemerkbar machten, konnten sie bei Substitutionen an der 5-Position weder eine Verschiebungen des MLCT-Übergangs im Absorptionsspektrum noch der Wellenlänge des Emissionsmaximum beobachten.¹²⁹

Die Emissionsmaxima der hergestellten Komplexe sind in Tabelle 9 wiedergegeben.

Tabelle 9 : Emissionsmaxima verschiedener $\text{bpy}^*_2\text{RuPhenanthrolin}$ komplexe in ACN

Komplex	Wellenlänge des Emissionsmaximums in ACN
RuPhen	613 nm
Ru5(PhCOCH ₃)Phen	616 nm
Ru5(Ph)Phen	612 nm
Ru5(PhNH ₂)Phen	608 nm
Ru5(CCPH)Phen	627 nm
Ru5(CCTMS)Phen	625 nm
Ru5(CCTIPS)Phen	627 nm
Ru5(B(OR) ₂)Phen	625 nm
Ru5(PO ₃ H ₂)Phen	638 nm
Ru5(ClPhen)	633 nm

Danach hat die Substitution an der 5-Position einen merklichen Einfluss auf die Emission. Bei Acetylderivaten scheint diese Verschiebung zunächst weitgehend unabhängig von den terminalen Substituenten am Alkin zu sein. Gegenüber $[\text{bpy}^*_2\text{RuPhen}](\text{PF}_6)_2$ ist die Emission

jedoch leicht rot-verschoben. Veränderungen in den Emissionsspektren der Verbindungen lassen Rückschlüsse auf das konjugierte π -System im angeregten Zustand zu.¹³² Offenbar tritt das Alkin- π -System im angeregten Zustand des Komplexes mit dem des Phenanthrolins in elektronische Wechselwirkung.

Für die arylsubstituierte Komplexe kann ebenfalls eine geringe Abhängigkeit von den Substituenten in para-Position festgestellt werden. Elektronenziehende Substituenten in para-Position des Aromaten führen zu einem bathochromen Shift der Emission, während elektronenreiche Aryle einen hypsochromen Shift im Vergleich zu Ru(Phen) bewirken.

Ein ähnlicher Trend konnte auch beim Vergleich der Emission unterschiedlicher funktioneller Gruppen wie einer Chlor-, Boronsäure- oder Phosphonatgruppe an der 5-Position beobachtet werden. Elektronenziehende Substituenten bewirken ebenfalls eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums bis zu 25 nm im Vergleich zum unsubstituierten Rutheniumphenanthrolinkomplex.

Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den bereits angesprochenen Ergebnissen von Tor et al.¹³¹, die keine Veränderung in den Emissionswellenlängenmaxima von Rutheniumphenanthrolinkomplexen ausmachen konnten, die in 5-Position unterschiedliche Substituenten enthalten.

pH-Wert abhängige UV/VIS- und Emissionsmessungen an Ru5(PhNH₂)Phen

Ru5(PhNH₂)Phen besitzt mit seiner terminalen Amingruppe eine pH-sensitive Gruppe, so dass pH-Wert-Änderungen auch die Absorption und Emission beeinflussen sollten. Abbildung 63 zeigt, dass bei unterschiedlichen pH-Werten keine Änderungen im Absorptionsspektrum erfolgen, während bei den Emissionsspektren geringe Unterschiede zu erkennen sind.

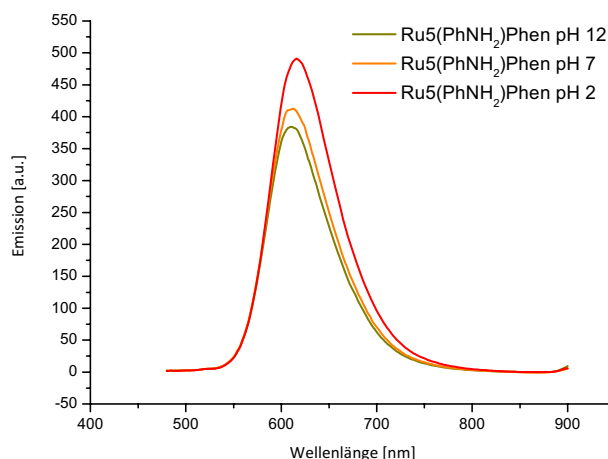


Abbildung 63: Emissionsspektren von Ru5(PhNH₂)Phen in Abhängigkeit des pH-Werts

Die Emissionsmaxima beim Ru5(PhNH₂)Phen verschieben sich von 616 nm im Sauren über 612 nm im Neutralen zu 610 nm im Basischen. Die Emissionsspektren stehen damit in Einklang mit den im letzten Abschnitt erhaltenen Ergebnissen: Bei hohen pH-Werten kann die NH₂-Funktion deprotoniert werden. Durch die erhöhte Elektronendichte am Stickstoff kann der +M-Effekt verstärkt werden. Bei niedrigen pH-Werten hingegen wird die Aminogruppe protoniert, das freie Elektronenpaar steht für einen +M-Effekt nicht mehr zur Verfügung und der –I-Effekt des Stickstoffs überwiegt, was für einen geringen Elektronenzug sorgt.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich auch die Hypothese formulieren, dass die Einführung eines stark elektronenziehenden Substrates an der 5-Position des Phenanthrolinligandgerüsts, wie es eine weitere komplexierte Metallverbindung darstellen würden, den PET gezielt auf dieses Substrat lenken könnte.

Insgesamt kann festgestellt werden, dass die Photophysik eines Phenanthrolin-Rutheniumkomplexes durch Substitution in 5-Position am Phenanthrolin nur geringfügig beeinflusst wird. Während sich die Absorptionsspektren hinsichtlich der Lage ihrer Absorptionsmaxima nur geringfügig voneinander unterscheiden, lässt sich in den Emissionsspektren ein Substituenteneinfluss erkennen. Elektronenziehende Gruppen direkt an der 5-Position bewirken die größte bathochrome Verschiebung, gefolgt von Alkynyl-Substituenten.

3.3. Synthese und Charakterisierung homogener, oligonuklearer Komplexe

3.3.1. Der Brückenligand (Collectorligand)

Um mehrere chromophore Einheiten mit einem katalytisch aktiven Metallzentrum direkt zu verknüpfen, wird ein Brückenligand benötigt, der über mindestens drei Koordinationstaschen verfügt. Bei diesen sollte es sich möglichst um zweizählige N,N-Chelatssphären handeln, da diese bekanntermaßen mit Ruthenium(II), Palladium(II) und Platin(II) stabile Komplexverbindungen eingehen können (Abbildung 64). Die Aufgabe des Brückenliganden, der im Folgenden als Collectorliganden bezeichnet wird, ist es, Elektronen aus photoangeregten Zuständen mehrerer komplexierter Chromophore (intermediär) entweder zu speichern und zu sammeln oder zu transferieren und für katalytische Reaktionen an einem ebenfalls komplexierten Katalysemetall bereitzustellen. Der Collectorligand verfügt über variable Spacer, welche die Photozentren mit einer weiteren N,N-Koordinationsosphäre verbinden, die vom Katalysezentrum belegt wird.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen nur Collectorliganden betrachtet werden, die nicht die Möglichkeit einer intermediären Elektronenspeicherung besitzen, sondern lediglich einen Photoelektronentransfer zum Katalysezentrum ermöglichen.

Rutheniumpolypyridylkomplexe sollen in der Darstellung als Photozentren dienen und als katalytische Einheit z. B. eine Bipyridin-Platin-Verbindung.

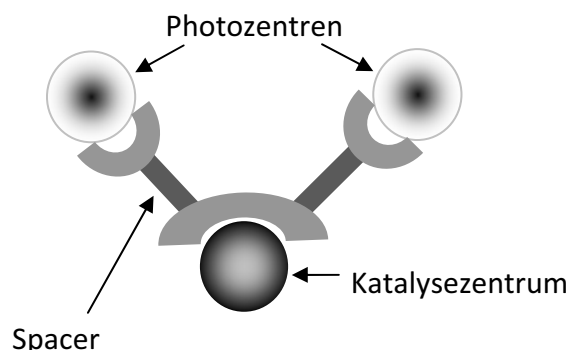


Abbildung 64 : Schematischer Aufbau einer heterotrinnuklearen Funktionseinheit

Elektronische Wechselwirkungen der Collectorligandbestandteile

Bei der Synthese des Collectorliganden aus geeigneten Synthone sind mehrere Verknüpfungsmöglichkeiten möglich, die unterschiedliche elektronische Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülteilen bewirken. Der Zusammenhang zwischen der elektronischen Wechselwirkung und der zu wählenden Verknüpfungsmethode soll in Abbildung 65 veranschaulicht werden:

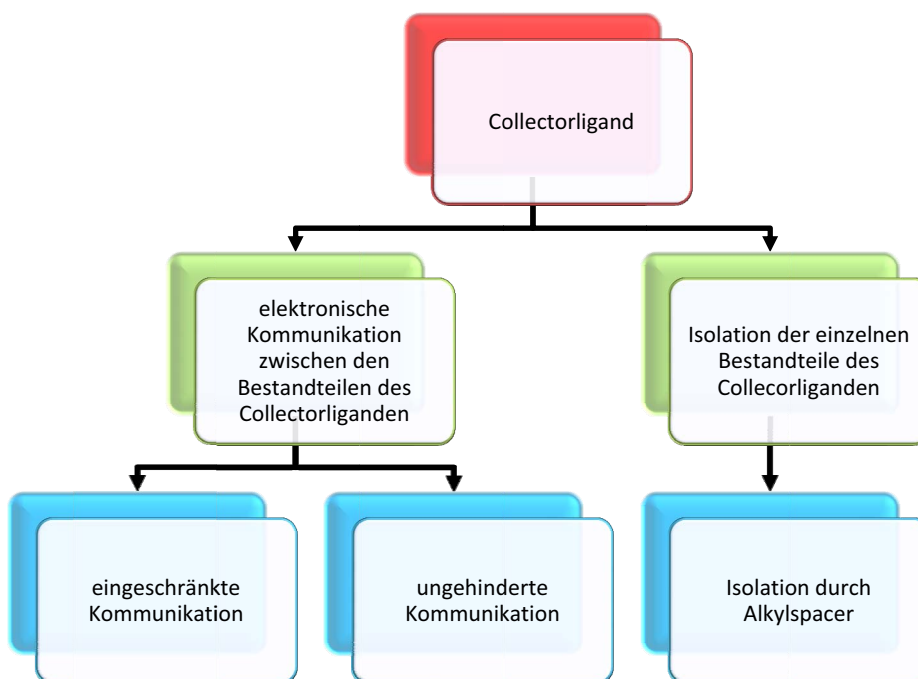


Abbildung 65 : Elektronische Wechselwirkung der einzelnen einzelnen Bestandteile des Collectorliganden

Wenn zwischen den einzelnen Bestandteilen des Collectorliganden keine elektronische Wechselwirkung über eine Konjugation möglich sein soll, müssen sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome die einzelnen Bestandteile voneinander trennen. Eine Möglichkeit, Alkylketten einzuführen, besteht in der Nutzung von Radikalreaktionen.¹⁴¹

Eine elektronische Wechselwirkung zwischen den Untereinheiten des Katalysators kann durch die Konjugation der π -Orbitale an Kohlenstoff- bzw. Heteroatomen der Liganden erzielt werden. Dabei sollen zwei Fälle unterschieden werden:

- a) Die gehinderte Wechselwirkung der Bestandteile
- b) Die ideale ungehinderte Wechselwirkung der Bestandteile

Eine nicht ideale Überlappung der π -Orbitale ist Ursache für eine gehinderte elektronische Wechselwirkung. Dieses tritt beispielsweise als Folge einer direkten Verknüpfung von zwei Arylsystemen auf. Durch den sterischen Druck der ortho-Protonen an Aromaten werden die Systeme aus ihrer gemeinsamen Ebene gedreht. Es entsteht ein Torsionswinkel, der die elektronische Überlappung der π -Systeme der beiden Aromaten vermindert. Je größer dieser Winkel ist, desto geringer ist die Überlappung. Um diese Art der Verknüpfung der einzelnen Bestandteile des Collectorliganden zu erreichen, kann die Suzuki-Reaktion angewendet werden.

Eine weitere Störung kann durch den Einbau von Heteroatomen bewirkt werden. Neben ihrer anderen Elektronegativität können sie ebenfalls über weitere besetzte und unbesetzte Orbitale verfügen, die mit dem konjugierten System wechselwirken. Eine Möglichkeit, die Collectorbestandteile mittels eines Heteroatoms zu verknüpfen, besteht in der Kondensation eines primären Amins mit einer Carbonylverbindung zu einer Iminbindung.

Für eine ungehinderte elektronische Wechselwirkung der Bestandteile im Grundzustand ist es hingegen notwendig, den sterischen Druck durch geeignete Verknüpfung so gering wie möglich zu halten. Für diese Aufgabe sind Alkin-Spacer gut geeignet, da diese auf Grund ihrer sp -Hybridisierung eine optimale Überlappung der beteiligten π -Systeme erlauben. Alkin-Spacer lassen sich über die Sonogashira-Reaktion an Halogenverbindungen einführen.

Synthesekonzept für den Collectorliganden

Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten, einen Collectorliganden zu synthetisieren:

Variante 1: Aufbau des Collectorliganden in separaten organischen Reaktionen und anschließende sequenzielle und selektive Komplexierung der entsprechenden Metallzentren.

Variante 2: Aufbau über Precursorverbindungen (bei denen die Metalle bereits komplexiert sein können), die in einer finalen Reaktion den fertigen Collectorliganden ergeben.

3.3.2. Ligandsysteme zum Aufbau des Collectorliganden

Für die Synthese des Collectorliganden ist es notwendig, geeignete Ausgangsverbindungen herzustellen. Im Rahmen dieses Kapitels sollen ausschließlich 1,10-Phenanthrolin- oder 2,2'-Bipyridinderivate für diese Aufgabe verwendet werden. In einem späteren Kapitel soll die Verwendung von Oxalamidinen als Collectorliganden untersucht werden.

Systeme auf 2,2'-Bipyridin-Basis

Neben Phenanthrolinliganden enthalten Rutheniumkomplexe häufig auch Bipyridinderivate als N,N-Chelatliganden. Das Substitutionsmuster an diesen Liganden kann einen erheblichen Einfluss sowohl auf die Photophysik des Komplexes als auch auf deren Löslichkeitseigenschaften haben, wie bereits in Kapitel 3.2. gezeigt werden konnte. Im Folgenden soll eine Reihe von Bipyridinderivaten vorgestellt werden, welche im Verlauf der vorgestellten Untersuchungen Anwendung in der Synthese von supramolekularen Verbindungen finden werden. Einen wichtigen Ausgangsstoff für die Synthese von in 4,4'-Position substituierten 2,2'-Bipyridinderivaten stellen die entsprechenden 4,4'-Dihalogenverbindungen dar, welche über eine mehrstufige Synthese aus 2,2'-Bipyridin erhalten werden können (Abbildung 66).¹³³ 4,4'-Dibrom-2,2'-bipyridin (Br_2bpy) eignet sich besonders gut als Substrat für die gewünschten Folgereaktionen. Mittels Sonogashira-Reaktion lassen sich sowohl das TMS-acetylen-, als auch das TIPS-acetylen-Derivat an den 4-Positionen aufbauen. Durch Abspaltung der jeweiligen Schutzgruppen konnten die freien Alkinfunktionen ($(\text{HCC})_2\text{bpy}$) in 65-prozentiger Ausbeute erhalten werden.

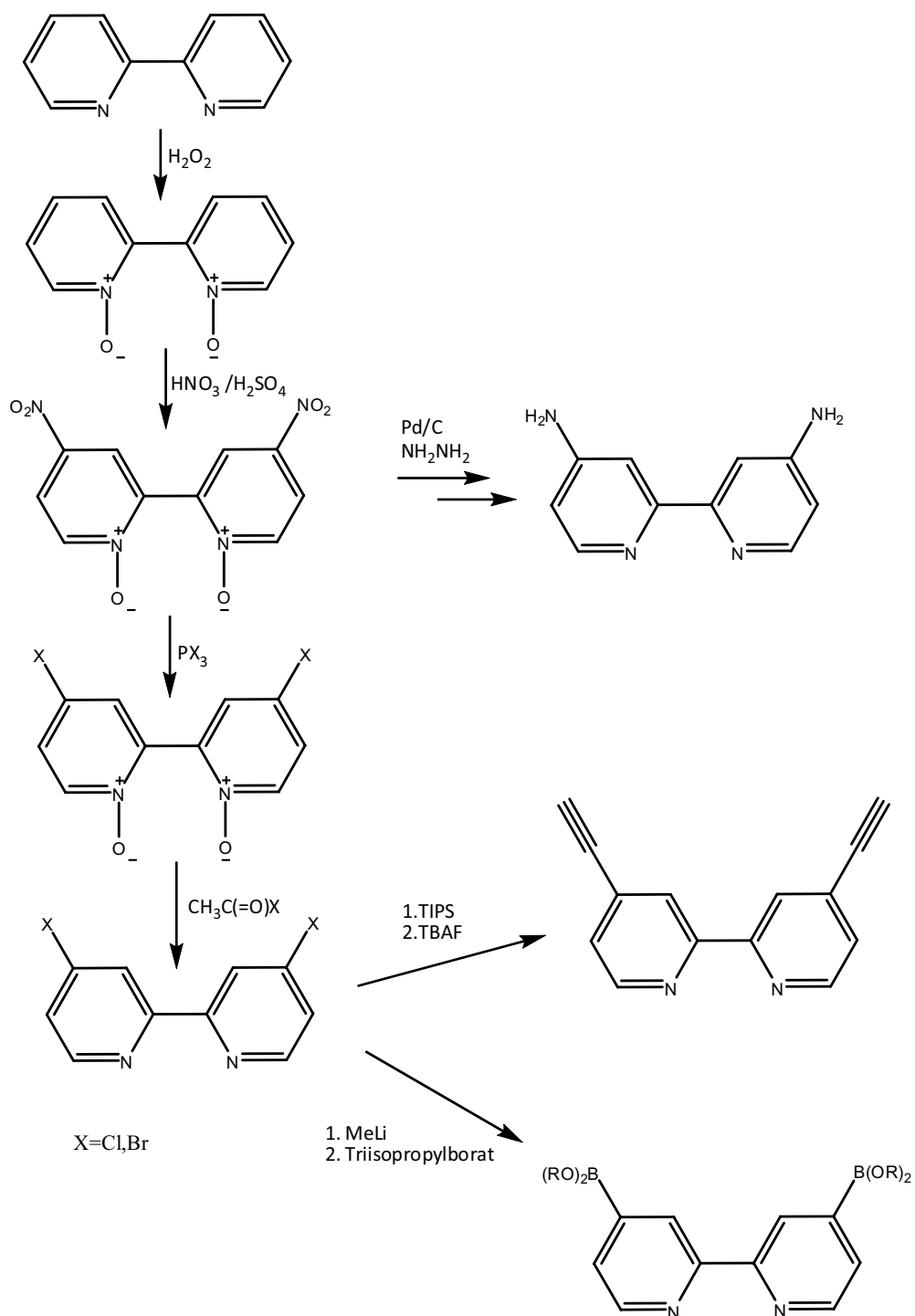


Abbildung 66 : Herstellung von 4,4'-Bipyridinderivaten aus Bipyridin

Br₂bpy lässt sich durch Umsetzung mit MeLi und Triisopropylborat in der Kälte substituieren.²¹³ Als Produkt kann in über 80-prozentiger Ausbeute das 4,4'-Diboronsäure-2,2'-bipyridin (dbbpy) erhalten werden. Dbbpy, Br₂bpy, (NH₂)₂bpy und (HCC)₂bpy stellen besonders attraktive Bausteine für metallorganische Knüpfungsreaktionen dar, auf die nachfolgend näher eingegangen werden soll. Neben den in der 4,4'-Position substituierten

Bipyridinen, wurde ebenfalls 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyridin hergestellt, das aber nicht erfolgreich nach der zuvor beschriebenen Prozedur mit Triisopropylborat substituiert werden konnte. Aus diesem Grund sollte im Rahmen der vorliegenden Dissertation ausschließlich auf die 4,4'-substituierten Bipyridinderivate eingegangen werden.

Mit den bisher vorgestellten Liganden auf 1,10-Phenanthrolin- bzw. 2,2'-Bipyridinbasis stehen Ausgangsstoffe für die direkte Collectorligandsynthese zur Verfügung. Durch Reaktion dieser unkomplexierten Ausgangsstoffe sollte separat der Collectorligand hergestellt werden, welcher anschließend mit Metallverbindungen zu heterotrinnuklearen Komplexen umgesetzt werden kann. Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen sind allerdings unbefriedigend. Während die durchgeführten Kondensationsreaktionen^{134,135} zu keinem Reaktionsumsatz führten, konnten bei den metallorganischen Kreuzkopplungsreaktionen (Sonogashira-, Suzuki-Reaktion^{136,137}) lediglich die Zersetzungsprodukte des Halogen-substituierten Liganden nachgewiesen werden.

Deswegen wurde im Folgenden der Syntheseweg über den Aufbau von Metall-Precursorverbindungen besprochen, die anschließend zu den fertigen oligonuklearen Komplexen umgesetzt werden sollen.

Synthese von Metall-Komplex-Precursor-Verbindungen

Mononukleare Komplexe mit Bipyridin-Liganden

LMX₂ - Komplexe

Zunächst soll die Substanzklasse betrachtet werden, die das katalytische Zentrum eines hetero-oligonuklearen Komplexes enthalten und als Precursorverbindungen zum Aufbau von supramolekularen Funktionseinheiten verwendet werden können. Der Einsatz dieser bereits metallhaltigen Precursor in einer metallorganischen Aufbaureaktion zum gewünschten Collectorliganden besitzt den Vorteil, dass das Katalysmetall bereits im Precursor gebunden ist. Dieses ermöglicht eine günstigere Reaktionsführung, da weniger Nebenprodukte, wie die Komplexierungsprodukte des Katalysators mit dem Precursor, gebildet werden. Durch Komplexierung einer Metall-Verbindung mit einem Bipyridin-Derivat lässt sich eine Vielzahl von Precursorverbindungen darstellen, die den erwähnten Ansprüchen genügen. Abbildung 67 zeigt Beispiele.

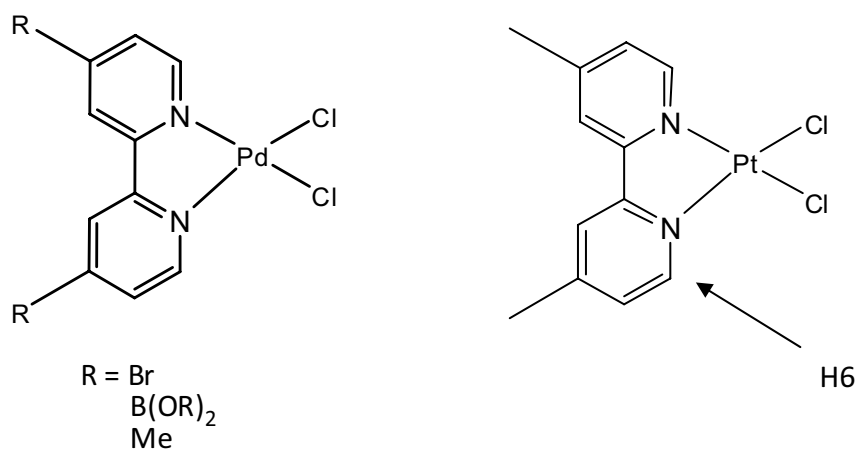


Abbildung 67 : 4,4'-Dibrom-2,2'-bipyridin-Palladiumdichlorid (Pd(Br₂bpy))
 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin-Palladiumdichlorid (Pd(4dmbpy))
 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin-Platindichlorid (Pt(4dmbpy))
 4,4'-Diborsäure-2,2'-bipyridin-Palladiumdichlorid (Pd(dbbpy))

Vergleicht man die ¹H-NMR-Spektren der beiden Dimethylbipyridinkomplexe in DMSO, so ist zu erkennen, dass Platin im Komplex eine Tieffeldverschiebung des H6-Protons des Bipyridins um ca. 0,3 ppm gegenüber dem des Palladiumkomplexes (8,90 ppm) bewirkt. Der Einfluss des Substituenten an der C4-Position des Bipyridins kann ebenfalls anhand der

Verschiebung des H6-Protons im ^1H -NMR-Spektrum verdeutlicht werden. Beim $\text{Pd}(\text{Br}_2\text{bpy})$ kann dieses Signal auf Grund des hohen Elektronendefizits durch die Bromfunktionen am Bipyridin bei 9,04 ppm beobachtet werden. Man sollte erwarten, dass die Boronsäure des 2,2'-Bipyridins wegen des Elektronendefizits des Bors eine ähnliche Tieffeldverschiebung des H6-Signals liefert. Stattdessen ist dieses Signal in $\text{Pd}(\text{dbbpy})$ bei 8,30 ppm zu finden. Damit ist es deutlich hochfeldverschoben gegenüber dem Signal des $\text{Pd}(\text{4dmbpy})$ (8,902 ppm). Dieses Ergebnis überrascht, würde man doch für $\text{Pd}(\text{4dmbpy})$ wegen der elektronenschiebenden Wirkung der Methylgruppen die niedrigsten ppm-Werte vermuten. Möglicherweise koordiniert DMSO an den Boronsäuregruppen und bedingt somit einen differenzierten elektronischen Einfluss.

$\text{Pd}(\text{dbbpy})$ ist die erste literaturbekannte Palladiumverbindung mit einer Diboronsäure. Da sie in vielen organischen Lösungsmitteln nur sehr schlecht löslich ist, kann sie in Folgereaktionen nur eingeschränkt verwendet werden. Die besser löslichen Komplexe $\text{Pd}(\text{4dmbpy})$ und $\text{Pt}(\text{4dmbpy})$ sind hingegen für Folgereaktionen viel besser einsetzbar.

bpy*₂RuL – Komplexe

Komplexe der Zusammensetzung bpy^*_2RuL dienen als Metall-Komplex-Precursor-Verbindung für die Photozentren des heterooligonuklearen Komplexes und werden durch Umsetzung von $\text{bpy}^*_2\text{RuCl}_2$ mit einem weiteren Liganden L hergestellt. Walther et al. konnten einen mikrowellenassistierten Syntheseablauf entwickeln, der es erlaubt, die Komplexierung innerhalb weniger Stunden und mit hohen Ausbeuten zu erzielen.^{138,139} Mit dieser Methode konnten unterschiedliche Rutheniumkomplexe dargestellt und charakterisiert werden (Abbildung 68).

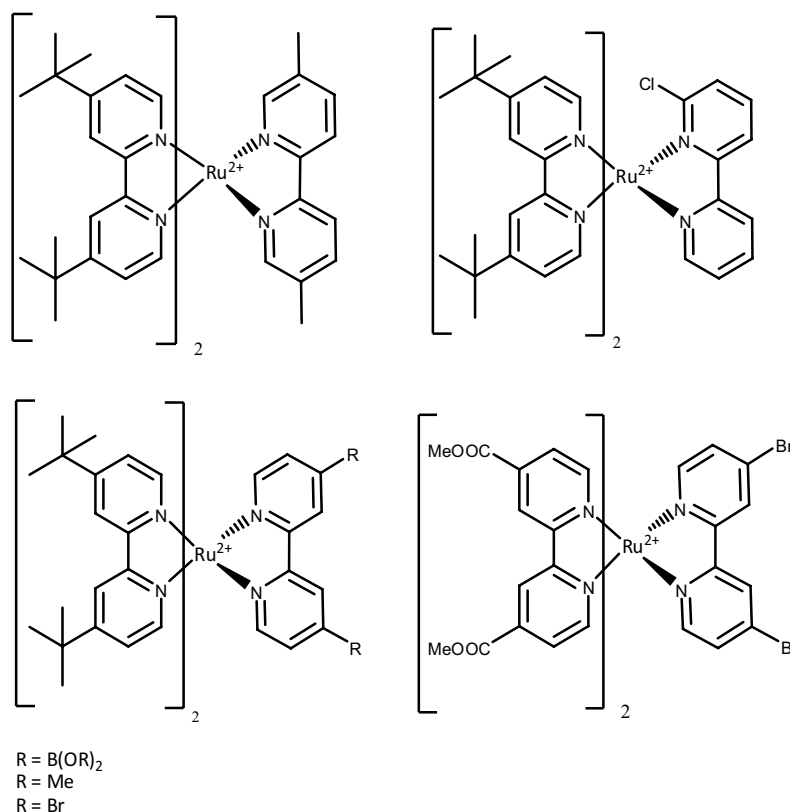


Abbildung 68 : Bis-4,4'-*tert.*-butyl-2,2'-bipyridin-ruthenium-5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridin (Ru(5dmbpy))

Bis-4,4'-*tert.*-butyl-2,2'-bipyridin-ruthenium-6-mono-chlor-2,2'-bipyridin (Ru(6Clbpy));

R = B(OR)₂ : Bis-4,4'-*tert.*-butyl-2,2'-bipyridin-ruthenium-4,4'-diboronsäure-2,2'-bipyridin (Ru(dbbpy))

R = Me : Bis-4,4'-*tert.*-butyl-2,2'-bipyridin-ruthenium-4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridin (Ru(4dmbpy))

R = Br : Bis-4,4'-*tert.*-butyl-2,2'-bipyridin-ruthenium-4,4'-Dibrom-2,2'-bipyridin (Ru(Br₂bpy))

Bis-4,4'-methylcarboxy-2,2'-bipyridin-ruthenium-4,4'-Dibrom-2,2'-bipyridin (dmcbpy₂Ru(Br₂bpy))

Aus dmcbpy₂RuCl₂ und Br₂bpy wurde der dmcbpy₂Ru(Br₂bpy)-Komplex hergestellt und mittels NMR-, Massenspektroskopie und UV/VIS-Messungen charakterisiert. Dieser Komplex und Ru(Br₂bpy), der bereits von Pautzsch beschrieben wurde,¹⁴⁰ lassen sich über metallorganische Kopplungsreaktionen in Polymere einzubinden. Durch die Carboxyfunktionen in der Peripherie des Komplexes ist der erstere Komplex außerdem in der Lage, an TiO₂-Oberflächen zu binden.

Mit Ru(6Clbpy) wurde ein mononuklearer Rutheniumkomplex synthetisiert und charakterisiert, der in der 6-Position eine funktionelle Gruppe enthält. Aufgrund der Unsymmetrie des Liganden ist das ¹H-NMR-Spektrum sehr komplex, konnte aber mit Hilfe der H-H-COSY-Spektroskopie interpretiert werden.

Dieser Komplex stellt eine Modellverbindung dar, bei der untersucht werden kann, ob in 6-Position weitere Substitutionsreaktionen durchgeführt werden können, was bislang in der

Literatur noch nicht bekannt ist. Um das zu überprüfen, wurde der Komplex mit Phenylboronsäure in einem siedenden Gemisch aus Acetonitril und Wasser mit Hilfe von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ und Natriumcarbonat umgesetzt. Die Analyse der Reaktionsprodukte ergab aber keinen Hinweis auf die erfolgreiche Substitution des Chlor-Substituenten. Das deutet darauf hin, dass die 6-Position am komplexierten Bipyridin für metallorganische Folgereaktionen ungeeignet ist.

Durch Reaktion von $\text{bpy}^*_2\text{RuCl}_2$ mit 5,5'-Dimethyl-2,2'-bipyridin bzw. 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin konnten die entsprechenden Rutheniumkomplexe $\text{Ru}(\text{4dmbpy})$ und $\text{Ru}(\text{5dmbpy})$ in einer Ausbeute von über 80 % erhalten werden. Aus den Produkten von $\text{Ru}(\text{4dmbpy})$ und $\text{Ru}(\text{5dmbpy})$ ließen sich röntgenfähige Kristalle isolieren, welche mittels Kristallstrukturanalyse untersucht wurden. Abbildung 69 zeigt die Molekülstrukturen.

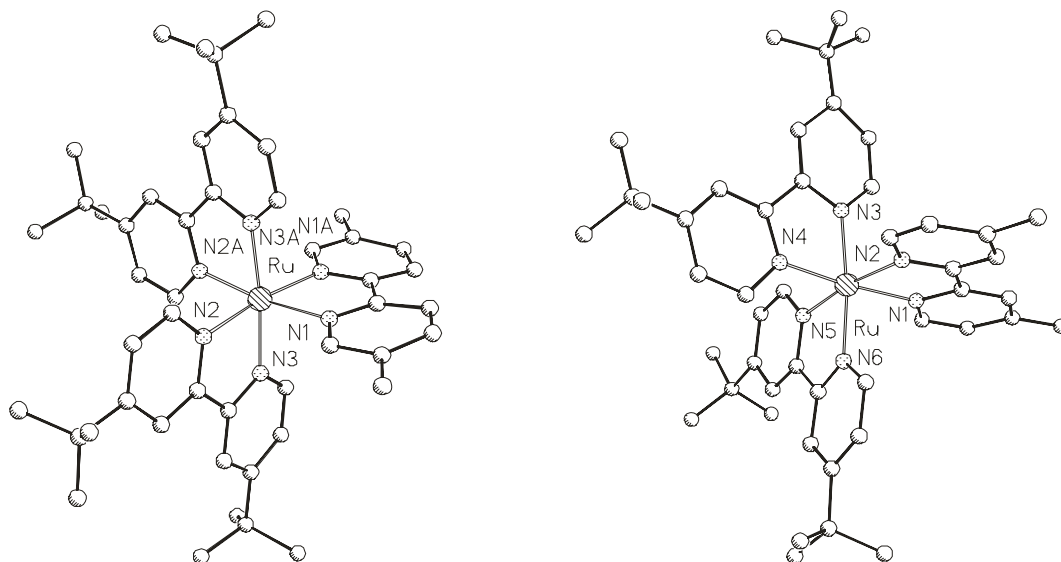


Abbildung 69 : Kristallstrukturen der Komplexe $\text{Ru}(\text{5dmbpy})$ (links) und $\text{Ru}(\text{4dmbpy})$ (rechts)

[der Übersichtlichkeit halber wurde auf die Darstellung der PF_6^- -Gegenionen verzichtet]

Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) $\text{Ru}(\text{4dmbpy})$:

$\text{Ru}-\text{N}_1$ 2,081; $\text{Ru}-\text{N}_2$ 2,068; $\text{Ru}-\text{N}_3$ 2,057; $\text{Ru}-\text{N}_4$ 2,053; $\text{Ru}-\text{N}_5$ 2,036; $\text{Ru}-\text{N}_6$ 2,060;

$\text{N}_1-\text{Ru}-\text{N}_2$ 78,08; $\text{N}_3-\text{Ru}-\text{N}_4$ 78,87; $\text{N}_5-\text{Ru}-\text{N}_6$ 78,92

Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) $\text{Ru}(\text{5dmbpy})$:

$\text{Ru}-\text{N}_1$ 2,063; $\text{Ru}-\text{N}_{1A}$ 2,063; $\text{Ru}-\text{N}_{3A}$ 2,047; $\text{Ru}-\text{N}_{2A}$ 2,059; $\text{Ru}-\text{N}_3$ 2,047; $\text{Ru}-\text{N}_2$ 2,059;

$\text{N}_1-\text{Ru}-\text{N}_{1A}$ 78,71; $\text{N}_{2A}-\text{Ru}-\text{N}_{3A}$ 79,29; $\text{N}_2-\text{Ru}-\text{N}_3$ 79,29

In beiden Komplexen sind die $\text{Ru}-\text{N}_1$ -Abstände nahezu gleich. Für $\text{Ru}(\text{5dmbpy})$ beträgt dieser 2,06 Å, während für $\text{Ru}(\text{4dmbpy})$ ein Abstand von 2,08 Å gefunden wurde. Der N_1RuN_2 -Winkel der Liganden liegt in vergleichbarer Größenordnung. Er beträgt 78,1° für das 4-

substituierte- und $78,8^\circ$ für das 5-substituierte Bipyridin und weicht damit um ca. 11° vom idealen Oktaederwinkel von 90° ab. In den UV/VIS-Spektren sind nur geringe Unterschiede zwischen den beiden Komplexen auszumachen, wie Abbildung 70 zeigt.

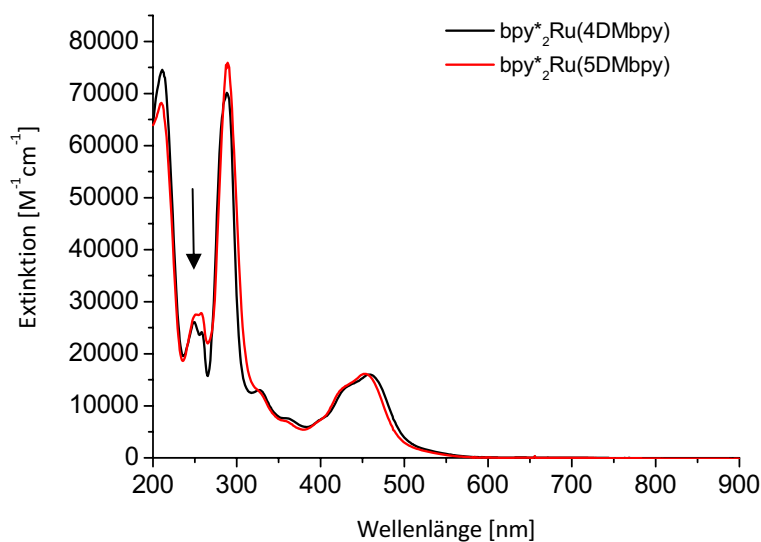


Abbildung 70 : Absorptions-Spektren von Ru(4dmbpy) und Ru(5dmbpy) in ACN im Vergleich
[alle Komplexe wurden als ihre PF₆-Salze eingesetzt]

Das MLCT-Maximum liegt für Ru(4dmbpy) bei 458 nm und für Ru(5dmbpy) bei 456 nm. Geringe Unterschiede lassen sich im Bereich zwischen 200-330 nm ausmachen, in dem sich die Intensitäten der Absorptionsbanden etwas unterscheiden.

Diese beiden Komplexe können als Precursorverbindungen zum Aufbau von Collectorliganden mit isolierendem Alkylspacer verwendet werden, wenn sie mit MeLi in das dilithiierte Produkt überführt werden, worauf in Kapitel 3.3.3.1 näher eingegangen werden soll.

Mit Ru(dbbpy) wurde ein Rutheniumkomplex hergestellt, der durch seine zwei Boronsäurefunktionalitäten zu Folgereaktionen wie der Suzuki-Reaktion, befähigt ist. Im Gegensatz zu Ru(Br₂bpy) ist das ¹H-NMR-Spektrum von breiten Signalen gekennzeichnet, was auf eine Wechselwirkung der Boronsäure mit den benachbarten Wasserstoff-Atomen schließen lässt. Das Vorhandensein von Boronsäurefunktionen konnte durch ein Singulettsignal bei -1,321 ppm im ¹¹B-NMR-Spektrum bestätigt werden. Um die Reaktivität von Ru(dbbpy) in metallorganischen Kopplungsreaktionen zu untersuchen, wurde die

Verbindung mit zwei Äquivalenten Brombenzol, K_2CO_3 und $Pd(PPh_3)Cl_2$ zur Reaktion gebracht.

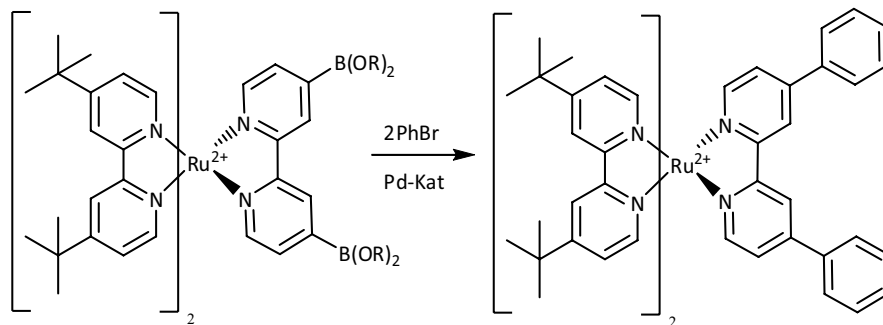


Abbildung 71: Umsetzung von $Ru(dbbpy)$ mit Brombenzol

Das Produkt, $[bpy^*_2Ru(4,4'\text{-Diphenyl-2,2'\text{-bipyridin}})](PF_6)_2$ ($Ru(4DPhbpy)$), konnte in 77-prozentiger Ausbeute isoliert werden. Es wurde mittels 1H -NMR- und Massenspektroskopie charakterisiert. Das zeigt, dass eine zweifache Substitution an einem Diboronsäurebipyridin-Rutheniumkomplex möglich ist.

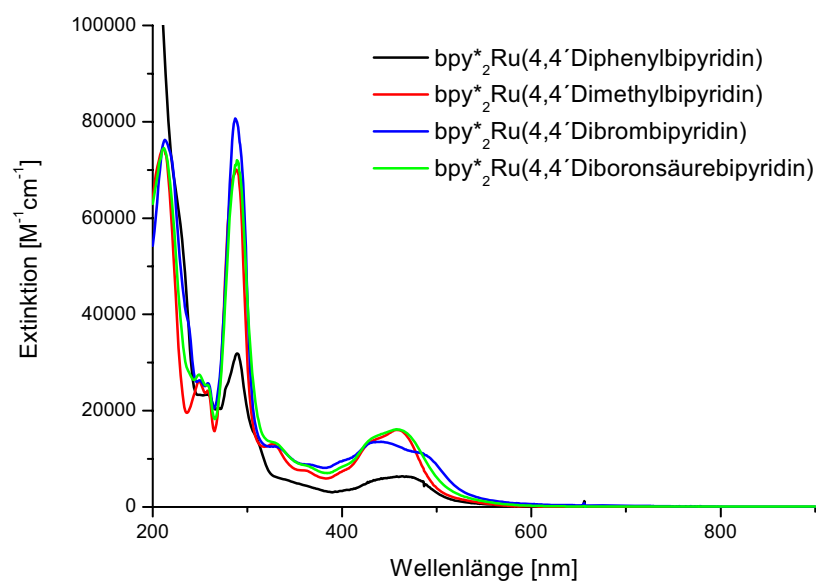


Abbildung 72: UV/VIS-Spektren von $Ru(Br_2bpy)$, $Ru(4dmbpy)$, $Ru(4DPhbpy)$ und $Ru(dbbpy)$ in ACN im Vergleich [alle Komplexe wurden als ihre PF_6 -Salze eingesetzt]

In Abbildung 72 sind die Absorptionsspektren von $Ru(Br_2bpy)$, $Ru(4dmbpy)$, $Ru(4DPhbpy)$ mit $Ru(dbbpy)$ vergleichend dargestellt. Während die Spektren von $Ru(Br_2bpy)$ und $Ru(dbbpy)$ einen ähnlichen Verlauf zeigen, ist der MLCT-Übergang für $Ru(4DPhbpy)$ um wenige Nanometer bathochrom verschoben. Dieses deutet darauf hin, dass sich die Konjugation des

π -Systems ebenfalls auf die peripheren Phenylringe ausdehnen kann. Durch Substitution an den 4-Positionen des Bipyridin-Liganden können demnach die photophysikalischen Eigenschaften des Rutheniumkomplexes beeinflusst werden. Das zeigt sich auch in einer veränderten Emission der entsprechenden Rutheniumkomplexe (Tabelle 10).

Tabelle 10: Vergleich der Emissionsmaxima von 4,4'-Disubstituierten Ruthenium-2,2'-Bipyridinkomplexen in ACN

Komplex	Wellenlänge des Emissionsmaximums in ACN
Ru(4dPhbpy)	636 nm
Ru(4dmbpy)	615 nm
Ru(dbbpy)	633 nm
Ru(Br ₂ bpy)	668 nm

Besonders deutlich wird dies beim Vergleich von Ru(4dmbpy) (615 nm) und Ru(Br₂bpy) (668 nm).

Dies Ergebnis steht im Einklang mit den Ergebnissen von Pautzsch, der in Rutheniumkomplexe enthaltenen Polymeren ähnliche Effekte feststellen konnte.¹⁴⁰

3.3.3. Dinukleare Rutheniumkomplexe auf 2,2'-Bipyridin-Basis

Für die Herstellung von heterooligonuklearen Verbindungen eignen sich dinukleare Rutheniumkomplexe, die über eine weitere freie N,N-Chelatsphäre auf Bipyridin-Basis verfügen. Die dazu notwendigen Metallkomplexe wurden zuvor beschrieben.

3.3.3.1. Homodinukleare Rutheniumkomplexe mit Alkyl-Spacer

Um die drei Koordinationssphären des Collectorliganden elektronisch voneinander zu isolieren, muss eine Alkylgruppe in den Collectorliganden integriert werden. Als geeignete Substrate erweisen sich für diesem Zweck die kommerziell erhältlichen Ligandverbindungen 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin und 5,5'-Dimethyl-2,2'-bipyridin bzw. die analogen Rutheniumkomplexe.

In der Literatur sind Verfahren beschrieben, die es erlauben, die beiden Methylgruppen zu deprotonieren und in einer anschließenden Reaktion mit Alkylhalogeniden zu substituieren.¹⁴¹ Dazu wird das substituierete Bipyridin in THF gelöst und in der Kälte mit LDA deprotoniert. Anschließend erfolgt die Zugabe der Halogenidkomponente. Da diese Methode am freien Liganden 5ClPhen zu keinem Erfolg geführt hatte, sollte dieses Verfahren nun an dessen Rutheniumkomplex Ru(5ClPhen) getestet werden (Abbildung 73).

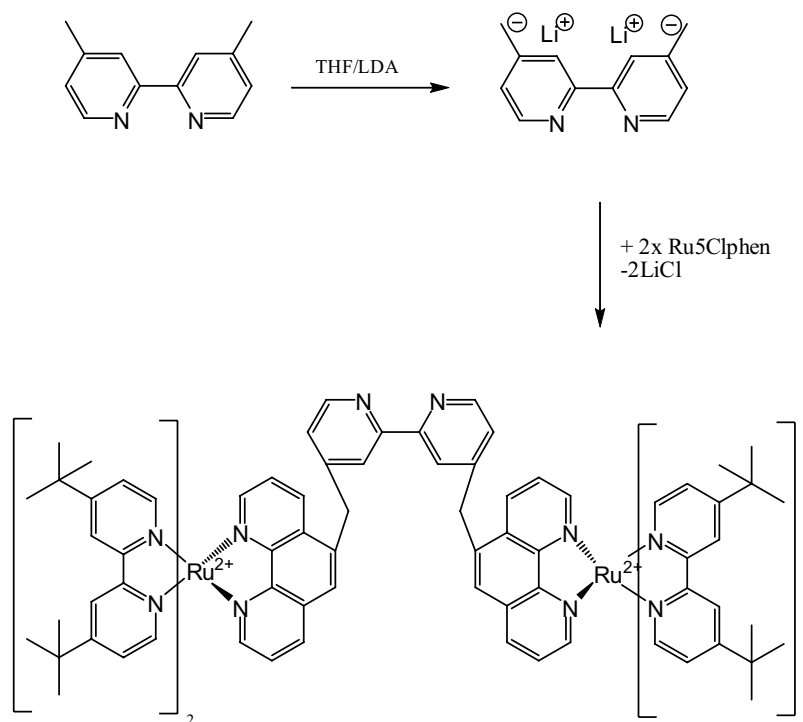


Abbildung 73 : Reaktionschema für eine Reaktion von 4,4'-Dimethyl-2,2'-Bipyridin mit Ru(5ClPhen)

Für das 5,5'-Dimethylbipyridin konnte keine Umsetzung beobachtet werden. Die doppelte Deprotonierung verläuft am freien 4,4'-Dimethylbipyridin aber offensichtlich ab, denn es ließ sich die typische dunkle Färbung des Dianions beobachten. Nach dessen Herstellung wurde von [bpy₂*Ru(5ClPhen)](PF₆)₂ in der Kälte hinzu gegeben. Die Reaktion verlief allerdings nicht wie erwartet. Es konnten drei unterschiedliche Produkte isoliert werden, von denen die ersten beiden jeweils mit Ausbeuten < 5 % isoliert werden konnten. In den ersten beiden Fraktion ließ sich aus massenspektroskopisch ein dinuklearer Rutheniumkomplex nachweisen, der aber noch zwei Chloratome enthält.

Die dritte Fraktion entsteht in einer Ausbeute von 40 % und ist möglicherweise der dinukleare Rutheniumkomplex (Abbildung 74). Im Massenspektrum lässt sich zwar dessen

Molpeak nicht identifizieren, dafür konnte aber im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine entsprechende Zuordnung wahrscheinlich gemacht werden. Auf Grund der unterschiedlichen chemischen Verschiebung des charakteristischen H_6 -Protonen Signals des Phenanthrolins im Vergleich zum Ausgangskomplex unter gleichen Bedingungen, liegt jedenfalls diese Vermutung nahe. Ähnliches wurde bereits von Campagna berichtet.¹⁴² Er konnte an dem strukturverwandten dinuklearen Rutheniumkomplex $[\text{bpy}_2\text{Ruphen-phenRubpy}_2](\text{PF}_6)_4$ lange Lebenszeiten des angeregten Zustands von $1,3 \mu\text{s}$ ermitteln. Dieser Komplex zeigte bei elektrochemischen Untersuchungen in ACN eine reversible Zwei-Elektronen-Reduktion des Brückenliganden. In den verwandten $[\text{bpy}_2\text{Rubpy-bpyRubpy}_2](\text{PF}_6)_4$ Komplexen ist hingegen nur eine einfache Reduktion des Brückenliganden möglich.¹⁴³ Dies Ergebnis ist wichtig, denn es zeigt, dass es möglich sein sollte, auf einen Collectorliganden, der zwei Phenanthrolineinheiten enthält, intermediär zwei Elektronen zu übertragen.

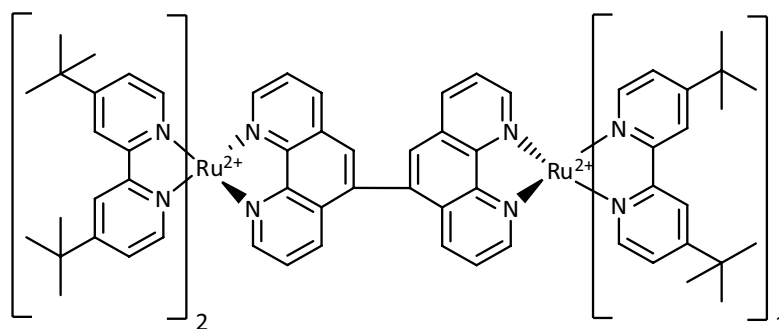


Abbildung 74: Postuliertes Hauptprodukt der Reaktion von $\text{Ru}(\text{5ClPhen})$ und 4,4'-Dimethylbipyridin

Es muss aber festgestellt werden, dass die Synthese des gewünschten Rutheniumkomplexes über Collectorligandfragmente mit einem isolierend wirkenden Spacer nicht nach dieser Vorgehensweise durchgeführt werden kann.

3.3.3.2. Verknüpfung über einen Akynylspacer

Bereits in Kapitel 3.2. wurde die Sonogashira-Reaktion an Terpyridin-Rutheniumkomplexen und Ruthenium-Phenanthrolin-Komplexen untersucht. Es konnten Reaktionsbedingungen gefunden werden, die eine Sonogashira-Kopplung mit elektronenarmen Acetylenen

ermöglichte. Diese Reaktionsbedingungen lassen sich möglicherweise auch für eine doppelte Sonogashira-Reaktion zur Herstellung dinuklearer Komplexe ausnutzen.

[terpy**Ru*(terpyPhBr)](PF₆)₂ - basierende Systeme

Zu diesem Zweck wurde das Modellsystem [terpy**Ru*(terpyPhBr)](PF₆)₂ mit dem hergestellten 4,4'-Diethinyl-2,2'-bipyridin zur Reaktion gebracht. Außerdem wurde die „Umkehrreaktion“ - also die Umsetzung von [terpy**Ru*(terpyPhCCH)](PF₆)₂ mit 4,4'-Dibrom-2,2'-bipyridin - durchgeführt, die nach den Erkenntnissen aus Kapitel 3.2. zu deutlich geringeren Umsätzen führen sollte.

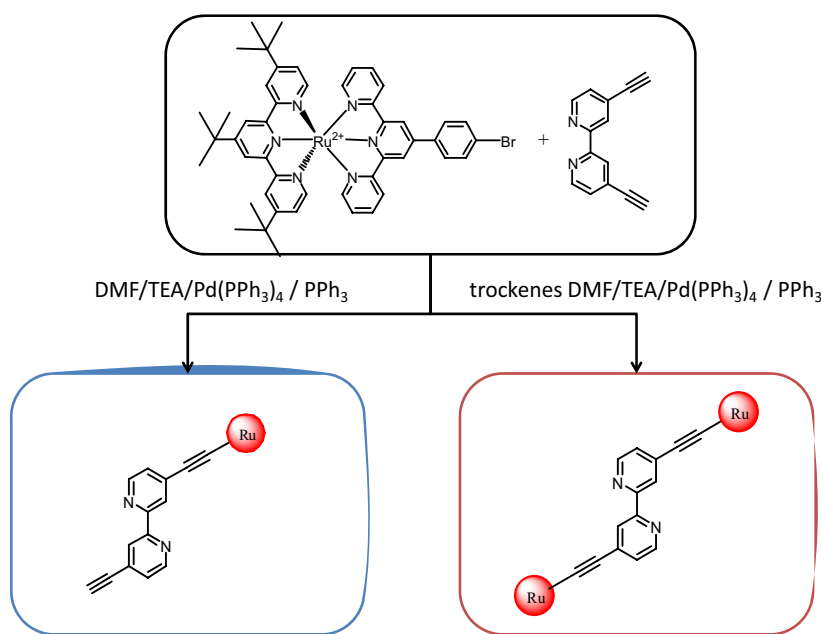


Abbildung 75 : Reaktion von terpy**Ru*(terpyPhBr) mit (HCC)₂bpy

Die bereits in der Modellreaktion gefundenen optimierten Synthesebedingungen führten bei der Reaktion von [terpy**Ru*(terpyPhBr)](PF₆)₂ und (HCC)₂bpy zum gewünschten Ergebnis. Trockenes DMF als Solvens führte zum gewünschten Produkt in 30-prozentiger Ausbeute, konventionelles DMF nur zum monosubstituierten Produkt. Die Reinigung des Rohprodukts stellte eine besondere Herausforderung dar. Die Nebenprodukte (z. B. das dehalogenierte Edukt) ließen sich nur über eine aufwändige HPLC-Prozedur, die von Losse optimiert wurde, vom Zielprodukt separieren. Die ¹H-NMR-Spektren zeigten trotzdem zusätzliche Signale, welche durch Wechselwirkung der beiden Rutheniumkomplexe oder Verunreinigungen

hervorgerufen werden könnten. Bei der „Umkehrreaktion“ ließ sich lediglich das monosubstituierte Produkt nachweisen.

Sowohl der mono- als auch der disubstituierte Komplex wurden neben Massenspektroskopie- und NMR-Experimenten auch mittels Absorption- und Emissionsmessungen untersucht. Durch Vergleich mit den ^1H -NMR-Spektren der Ausgangsverbindung und durch H-H-COSY-Experimente ließen sich die Signale des substituierten mononuklearen Komplexes terpyRu1CCbpy sowie des dinuklearen Komplexes terpyRu2CCbpy zuordnen. Die UV/VIS-Spektren unterscheiden sich beim mono- und disubstituierten Rutheniumkomplex lediglich in ihren Extinktionskoeffizienten, nicht aber in der Lage der Absorptionsbanden (siehe Abbildung 76).

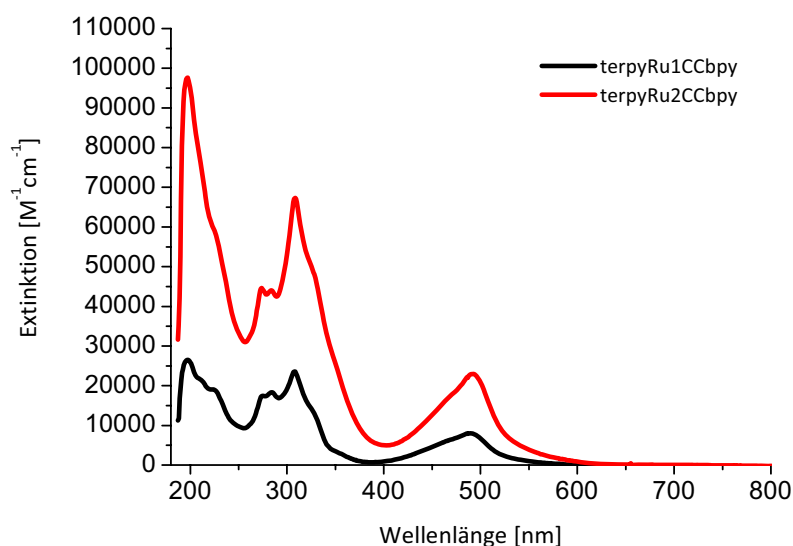


Abbildung 76 : Vergleich der Extinktionen des mono (terpyRu1CCbpy) - und di-substituierten (terpyRu2CCbpy) Komplexes in ACN [die Komplexe wurden als ihre PF_6^- -Salze eingesetzt]

[$\text{bpy}_2^*\text{Ru}(5\text{ClPhen})$](PF_6)₂-basierende Systeme

Nachdem im letzten Abschnitt Hinweise auf eine erfolgreich ablaufende Sonogashira-Reaktion an Terpyridin-Ruthenium-Komplexen beschrieben wurde, sollte die Syntheseprozedur auf $\text{bpy}_2^*\text{Ru}(5\text{ClPhen})$ -basierende Systeme übertragen werden. Unter Einbeziehung der Ergebnisse aus dem Kapitel 3.2., das die Sonogashira-Reaktion an $\text{Ru}(5\text{ClPhen})$ beschreibt, könnte man annehmen, dass die Reaktion von $\text{Ru}(5\text{ClPhen})$ mit 4,4'-Diethinyl-2,2'-bipyridin beim bpy_2^* -substituierten Rutheniumkomplex (verglichen mit dem Terpyridin-Komplex) nur eine geringe Ausbeute liefert. Im Fall des

[dmcbpy₂Ru(5ClPhen)](PF₆)₂-Komplexes ist es zweifelhaft, ob dieser reaktiv genug für eine Reaktion ist, da bei der Umsetzung dieses Komplexes mit TMS-acetylen nur ein geringer Umsatz erzielt wurde.

Die Reaktion von Ru(5ClPhen) mit (HCC)₂bpy gelingt unter den analogen Bedingungen der Terpyridin-Rutheniumkomplexe – allerdings erwartungsgemäß nur mit Ausbeuten von ca. 10%. Diese niedrige Ausbeute ist angesichts der Ergebnisse in Kapitel 3.2. zu erwarten gewesen. Es konnte eine Monosubstitution bei Verwendung von ungetrockneten Lösungsmitteln beobachtet werden, während trockene Lösungsmittel den gewünschten dinuklearen Rutheniumkomplex liefern (Abbildung 77).

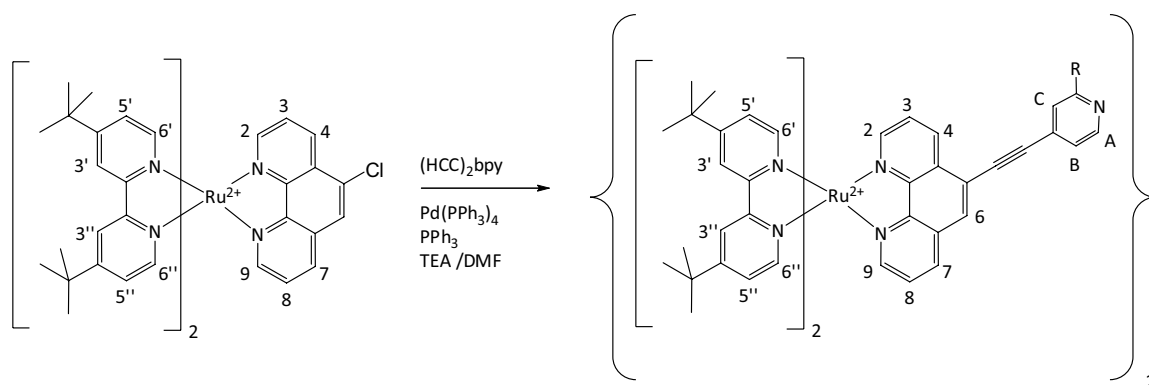


Abbildung 77 : Herstellung des dinuklearen Rutheniumacetylidkomplexes

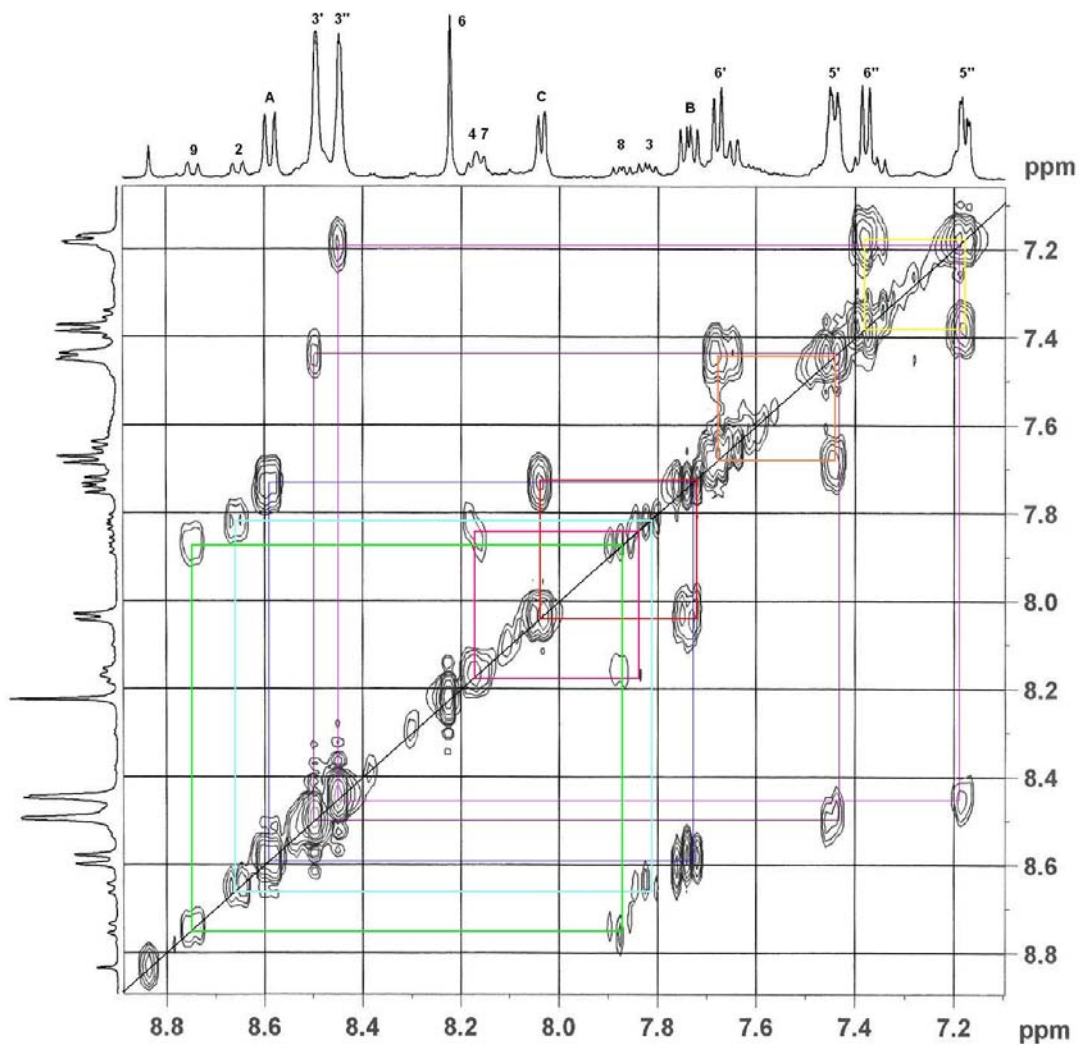


Abbildung 78: H-H-COSY-Spektrum des dinuklearen Rutheniumkomplexes

Mittels H-H-COSY-Spektrum konnten die Signale zugeordnet werden (Abbildung 78). Im ^1H -NMR-Spektrum kann ein weiteres Signal bei 3 ppm beobachtet werden, das von der Lage her möglicherweise einem Acetylid-Proton zugeordnet werden kann. Möglicherweise ist das Produkt noch mit monosubstituierten Komplex verunreinigt.

Die UV/VIS-Spektren des mono- und dinuklearen Komplexes unterscheiden sich (analog den Terpyridin-Komplexen) lediglich in ihren Extinktionskoeffizienten voneinander. Die Lage des MLCT-Übergangs bleibt nahezu unverändert, wie in Abbildung 79 dargestellt wird. Zudem zeigen beide Komplexe eine Emission bei 621 nm.

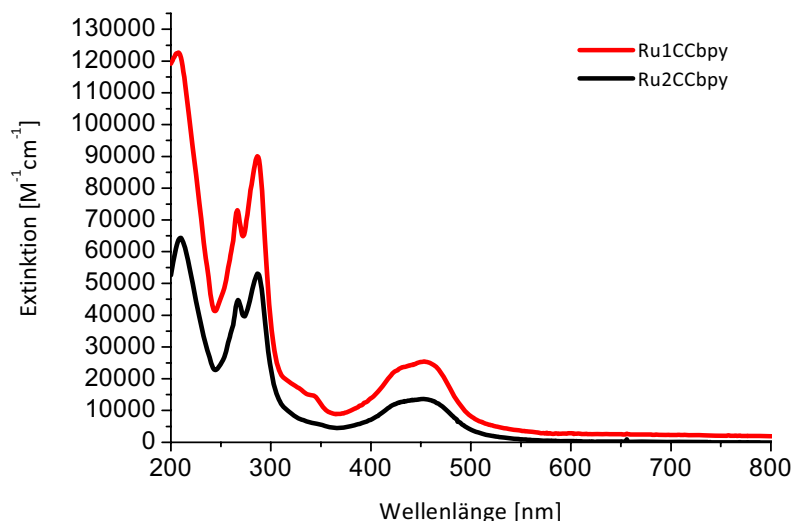


Abbildung 79: Vergleich der Extinktion des mono- (Ru1CCbpy) und di-substituierten (Ru2CCbpy) Rutheniumkomplexes auf bpy*-Basis in ACN [die Komplexe wurden als ihre PF_6^- Salze eingesetzt]

Bei der Sonogashira-Reaktion mit $[\text{dmcbpy}_2\text{Ru}(\text{5ClPhen})](\text{PF}_6)_2$ -Komplex wurde kein Umsatz zum dinuklearen Rutheniumkomplex gefunden.

3.3.3.3. Direkte Verknüpfung von Rutheniumkomplexen mittels Suzuki-Reaktion

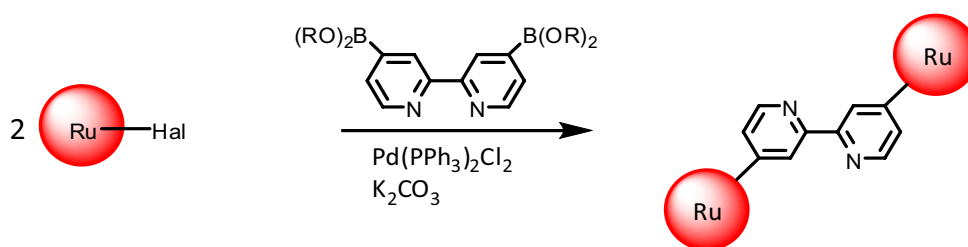


Abbildung 80: Syntheschema zur Darstellung von homodinuklearen Rutheniumkomplexen über Suzuki-Reaktion

Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln festgestellt, läuft die Suzuki-Reaktion im Allgemeinen am Komplex mit höheren Ausbeuten ab als die Sonogashira Reaktion. Durch Reaktion eines Ruthenium-Halogen-Komplexes mit dbbpy sollten sich also homodinukleare Komplexe aufbauen lassen. Wegen des hohen sterischen Anspruchs und des damit zu erwartenden großen Torsionswinkel zwischen dem zentralen Bipyridin und dem übrigen Komplexrumpf könnte es zu einer deutlich eingeschränkten elektronischen Kommunikation im Grundzustand kommen. Als Folge dessen könnte ein PET im angeregten Zustand zwischen

den Chromophoren und der Bipyridin-Einheit möglich sein, der Rückelektronentransfer aber deutlich behindert werden. Bereits am mononuklearen Ru(5ClPhen)-Komplex konnte die Suzuki-Reaktion erfolgreich durchgeführt werden (Kapitel 3.2.). Die dort benutzten Reaktionsparameter sollten auch auf die Umsetzung von den Rutheniumkomplexen Ru5Clphen und [terpy**Ru*(terpyPhBr)](PF₆)₂ mit dbbpy angewendet werden.

Suzuki-Reaktion mit Terpyridin-Komplexen

Analog zu der Vorgehensweise bei der Sonogashira-Reaktion wurde zunächst [terpy**Ru*(terpyPhBr)](PF₆)₂ mit dbbpy zur Reaktion gebracht, die zum dinuklearen Rutheniumkomplex (terpyRu2bpy) in guter Ausbeute führten. Im ¹H-NMR-Spektrum ließen sich die Signale des homodinuklearen Rutheniumkomplexes mit Hilfe von H-H-COSY Spektren zugeordnet. Bei der säulenchromatographischen Reinigung konnten neben dem dinuklearen Rutheniumkomplex zwei weitere Fraktionen erhalten werden. Eine enthält nach Auswertung der Analyseergebnisse das monosubstituierte Produkt (terpyRu1bpy) (Abbildung 81).

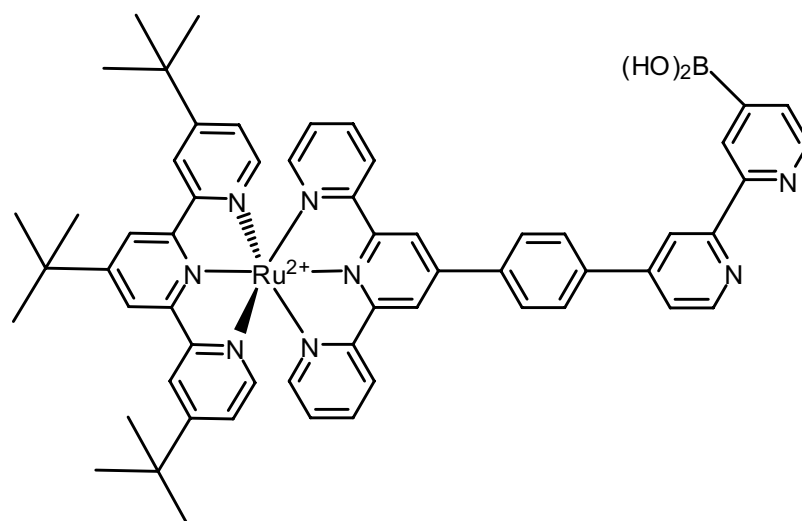


Abbildung 81 : Struktur des mononuklearen Rutheniumkomplexes

Beim anderen Produkt, gelöst in Acetonitril, konnte im Laufe der Zeit bei Anwesenheit von Luftsauerstoff und Licht die Bildung eines schwarzen Niederschlags beobachtet werden. Mittels konzentrierter Salpetersäure wurde der Niederschlag in Lösung gebracht und durch

Zusatz von Dimethylglyoxim positiv auf Palladium getestet. Zudem ließen sich in den entsprechenden NMR-Spektren zwei typische Phosphorsignale bei -29 ppm sowie ein Bor-Signal bei -1,166 ppm ausmachen, so dass möglicherweise eine Palladium-Phosphinspezies in die Bipyridin-Tasche koordiniert hat. Im Verlauf der Zeit verändert sich das ^1H -NMR-Spektrum mit zunehmender Palladiumbildung und es traten zusätzliche Signale auf. Die entsprechenden DOSY-Spektren zeigten eine Zunahme von freien Triphenylphosphinderivaten in Lösung. Der Komplex scheint sich daher unter Luftsauerstoff und Licht so zu verändern, dass Palladium (0) ausfällt. Dieser sehr interessante Komplex konnte aus Zeitgründen bislang nicht näher untersucht werden.

Suzuki-Reaktion mit bpy*-Rutheniumkomplexen

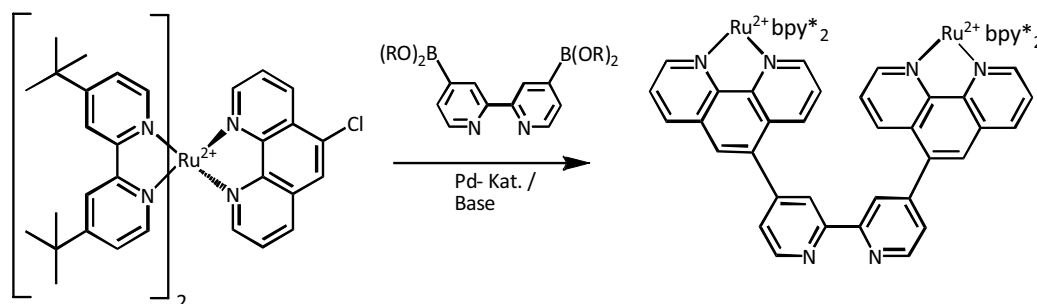


Abbildung 82 : Synthese des dinuklearen Komplexes $[(\text{bpy}^*\text{Ru}(5\text{Phen}))_2\text{bpy}](\text{PF}_6)_4$ (Ru_2bpy)

Nachdem die Suzuki-Reaktion mit freiem dbbpy erfolgreich an Terpyridin-Ruthenium-Komplexen durchgeführt werden konnte, sollte diese Methode auf Bipyridin-basierende Rutheniumkomplexe übertragen werden. Für diese Reaktion wurden $\text{Ru}(5\text{ClPhen})$, $[\text{dmcbpy}_2\text{Ru}(5\text{ClPhen})](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{bpy}_2\text{Ru}(5\text{ClPhen})](\text{PF}_6)_2$ als Ausgangsverbindungen verwendet.

Nach längerer Reaktionsdauer als bei den Terpyridin-Komplexen kann der dinukleare Rutheniumkomplex (Ru_2bpy) (Abbildung 82) in 45-prozentiger Ausbeute erhalten werden. Die aufwändige Reinigungsprozedur des homodinuklearen Komplexes lieferte nach zweimaliger säulenchromatographischer Trennung mit Silica 60 ein Produkt, dessen ^1H -NMR-Spektrum noch geringe Spuren von Verunreinigungen aufweisen. Mittels H-H-COSY-Spektren lassen sich die sehr komplexen Signalsätze zuordnen (Abbildung 83).

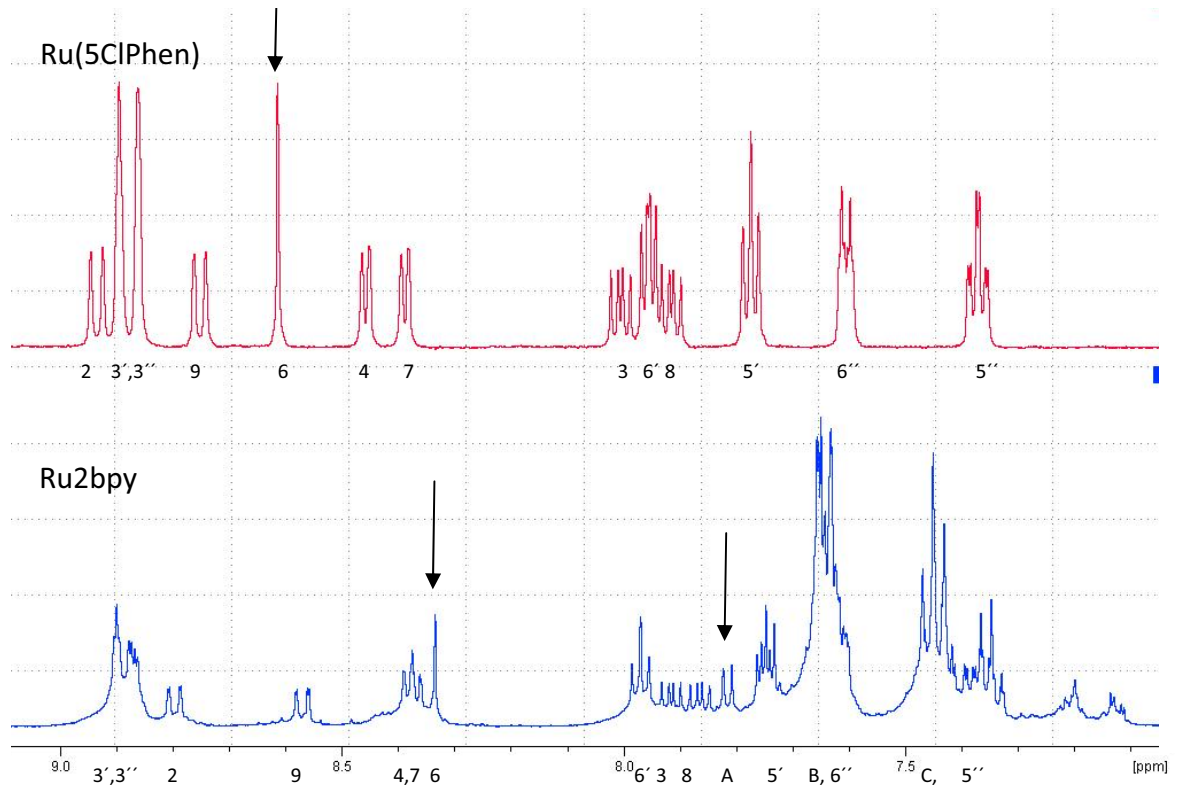


Abbildung 83 : Vergleich der Protonen-NMR Spektren von Ru(5ClPhen) und Ru2bpy in Aceton (400Mhz)

Besonders eindrucksvoll wird die Bildung des dinuklearen Komplexes beim Vergleich der ^1H -NMR-Spektren vom Ru(5ClPhen) und Ru2bpy deutlich (Abbildung 83). Während sich die Bipyridin-Signale der terminalen Liganden erwartungsgemäß nur wenig verändern, kann eine deutliche Hochfeldverschiebung des charakteristischen Singulets des Protons H_6 (Pfeil) des Phenanthrolins beobachtet werden. Bei ca. 7,8 ppm (Pfeil) lässt sich ein neues Dublett ausmachen, welches zu der zentralen Bipyridin-Einheit gehört. Die übrigen Signale des Phenanthrolins verschieben sich ebenfalls deutlich. Im Massenspektrum lässt sich ein Molpeak bei 2223 finden, der dem Molekülion - PF_6 entspricht. Das berechnete Isotopenmuster dieses Peaks stimmt mit dem gefundenen Produktpeak überein.

Um das Verhalten der Signale bei tieferen Temperaturen zu beobachten, wurde ein weiteres ^1H -NMR-Spektrum in Methylenchlorid aufgenommen. Die Signalsätze sind generell in Methylenchlorid weniger gut voneinander separiert und zeigen eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Bei 203 K sind die Signale der Aromaten stark verbreitert, die Signale der tert-Butylgruppen sind als scharfe Resonanzen vorhanden. Bei Temperaturerhöhung auf 273 K, konnte eine bessere Separation der Signale im aromatischen Bereich erreicht werden, dafür spalten die tert-Butylgruppen erneut auf.

Dieses ist ein deutlicher Hinweis auf eine gehinderte Rotation, die man bei diesem System auch erwartet.

Als Nebenprodukt kann auch hier das monosubstituierte Produkt mit freier Boronsäure isoliert werden (Ru1bpy). Dieser mononukleare Rutheniumkomplex ist ein wichtiger Baustein für den Aufbau von unsymmetrischen oligonuklearen Komplexen, da an ihm weitere Umsetzungen möglich sein sollten. Durch die freie Koordinationssphäre ist er außerdem zu einer weiteren Komplexierung eines Metalls befähigt und stellt eine wichtige Modellsubstanz für die mechanistische Studien einer möglichen photokatalytischen Reaktion dar.

Analog der gefundenen Prozedur wurde der [dmcbpy₂Ru(5ClPhen)](PF₆)₂-Komplex mit dbbpy zur gewünschten dinuklearen Verbindung (dmcbpyRu2bpy) umgesetzt, wobei das Produkt

durch fraktionierte Kristallisation isoliert werden konnte. Im Massenspektrum ließen sich im Gegensatz zum strukturverwandten bpy*-Komplex nicht der gesuchte Molpeak beobachten – dies stellt aber für dmcbpy-Komplexe einen typischen Sachverhalt dar. Im ¹H-NMR-Spektrum wurde eine Signalverschiebung des H₆-Protons des Phenanthrolinliganden nachgewiesen, was ein deutlicher Hinweis für eine Umsetzung im Sinne der Zielstellung ist. Die weiteren Signale konnten über H-H-COSY-Spektren den jeweiligen Protonen zugeordnet werden.

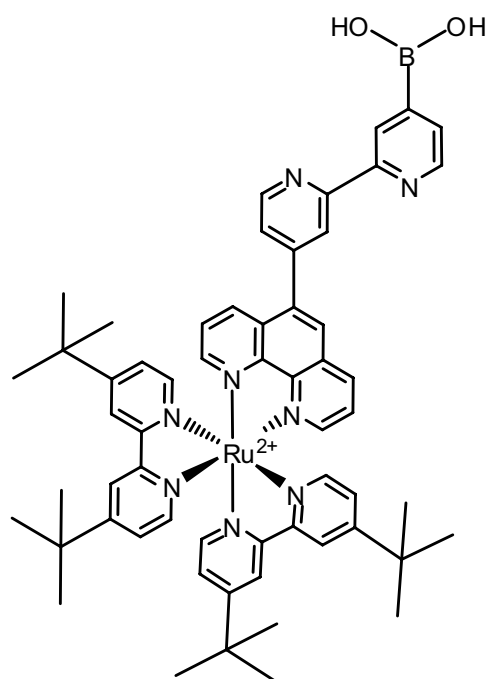


Abbildung 84: Strukturformel von **bpy*₂Ru5(bpy)Phen(PF₆)₂ [Ru1bpy]**

3.3.4. (Hetero-)oligonukleare Komplexe

Für die Herstellung von heterooligonuklearen Aggregaten können die in Kapitel 3.3.3 beschriebenen mono- bzw. dinuklearen Rutheniumkomplexe mit einer weiteren Metallverbindung umgesetzt werden. Für diese Zwecke wurde eine Platinverbindung

gewählt, da Platinverbindungen bekanntermaßen in der photokatalytischen Wasserstoffproduktion aktiv sein können.¹⁵² Dabei kann die Platinverbindung generell über zwei verschiedene Wege mit den Rutheniumkomplexen umgesetzt werden. Die Komplexierung kann entweder über eine Reaktion von Platin(DMSO)₂Cl₂ mit den Rutheniumkomplexen erfolgen oder durch eine Phasentransferreaktion zwischen dem in Methylenchlorid gelösten dinuklearen Rutheniumkomplex und einer wässrigen Lösung von K₂PtCl₄. Beide Methoden kamen zur Anwendung.

Heterotrinnukleare Komplexe mit Alkylinspacer

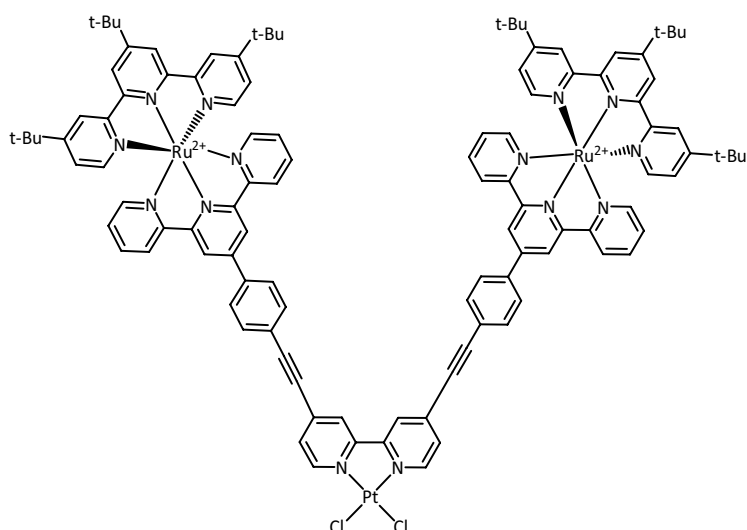


Abbildung 85 : Schematische Darstellung von terpyRu2CCbpyPt

Zur Komplexierung mit einer Platinverbindung an den Terpyridin-Modellsystemen wurden sowohl der dinukleare (terpyRu2CCbpy) als auch der mononukleare Rutheniumkomplex (terpyRu1CCbpy) mit K₂PtCl₄ umgesetzt und die ¹H-NMR-Spektren mit denen der Edukte verglichen. Es konnte nur eine geringe Verschiebung der Bipyridin-signale von 0,1 ppm beobachtet werden. Die geringe Verschiebung der Signale wirft die Frage auf, ob eine Reaktion überhaupt erfolgt ist, die eine weit höhere Verschiebung der Signale zur Folge haben sollte. Auch eine Umsetzung mit dem reaktiveren Pt(DMSO)₂Cl₂-Addukt liefert die gleichen Befunde. Möglicherweise ist die Verschiebung der NMR-Signale des organischen Gerüsts auf Grund der Anwesenheit der Rutheniumkomplexe nicht so ausgeprägt, wie es von anderen heterodinuklearen Komplexen zu bekannt ist.

Nicksch stellte in seiner Diplomarbeit Platinkomplexe von 2,2'-Bipyridinderivaten her, die in der 5-Position substituiert waren.¹⁴¹ Anhängig vom eingesetzten Rest ist die chemische Verschiebung durch die Koordination des Platins weniger ausgeprägt (Tabelle 11).

Tabelle 11 : chemische Verschiebung des H₆-Protons in Platin-Bipyridin-Komplexen in CDCl₃

Rest an der 5 Position des Bipyridins	chemische Verschiebung des H ₆ -Protons ohne Platin	chemische Verschiebung des H ₆ -Protons ohne Platin
Methyl	9,61 ppm	8,16 ppm
Nonadecyl	9,56 ppm	8,46 ppm
Dimethylisopropyl	9,39 ppm	8,42 ppm
Triphenylethyl	8,44 ppm	9,24 ppm

In der Literatur sind wenige Platin-Bipyridin-Verbindungen bekannt, in denen das Bipyridin in der 4-Position mit großen Resten substituiert wurde.^{144,145,146,147} Es handelt sich dabei häufig um wenig sterisch anspruchsvolle Substituenten, die eine chemische Verschiebung des H₆-Protons um die 9 ppm bewirken. Eine zu den in 5-Position substituierten Bipyridinen analoge Reihe für diese Verbindungen konnte daher nicht aufgestellt werden.

Um die Anwesenheit von Platin in der Verbindung nachzuweisen, wurden die Proben mittels Totalreflektions-Röntgenfluoreszenz-Analyse (TRFA) untersucht. Es zeigte sich, dass die Proben Platin enthalten. Auf Grund der verwendeten Messmethode konnten aber keine quantitativen Aussagen zum Ruthenium/Platin-Verhältnis gemacht werden.

Sowohl der homodinukleare bpy*- Rutheniumkomplex Ru2CCbpy als auch der mononukleare Rutheniumkomplex Ru1CCbpy wurde mit K₂PtCl₄ in einem Zwei-Phasen-Gemisch aus Methylen/Wasser umgesetzt. Die erhaltenen ¹H-NMR-Spektren ließen aber keine eindeutige Identifizierung der Signale zu. Aus diesem Grund soll an dieser Stelle auf diese Komplexe nicht weiter eingegangen werden. Mittels TRFA konnte an diesen Komplexen allerdings ebenfalls die Anwesenheit von Platin bestätigt werden.

Platin kann zwar in den hier vorgestellten Komplexen qualitativ nachgewiesen werden, doch die typische Protonenverschiebung im ¹H-NMR-Spektrum ließ sich nicht ausmachen.

Heterotrinnukleare Komplexe mit direkter Verknüpfung

Nach der bereits mehrfach erwähnten Vorgehensweise wurde die Komplexbildungsreaktion von homodinuklearen Rutheniumkomplexen mit einer Platinverbindung zunächst an Terpyridin-Komplexen erprobt, aus denen die entsprechenden heterodinuklearen (terpyRu1bpyPt) bzw. heterotrinnuklearen (terpyRu2bpyPt)-Komplexe entstehen sollten. Während sich bei der Umsetzung des monosubstituierten Produkts leichte Verschiebungen der Signale im ^1H -NMR-Spektrum im Vergleich zur Ausgangsverbindung ausmachen lassen, sind diese bei der Umsetzung des homodinuklearen Komplexes nur marginal, wie Abbildung 86 (Pfeile) verdeutlicht. Mittels TRFA konnte Platin auch in diesem Fall nachgewiesen werden. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Platin-Komplexierungsexperimenten mit Alkylspacern und scheinen möglicherweise einen generellen Sachverhalt darzustellen.

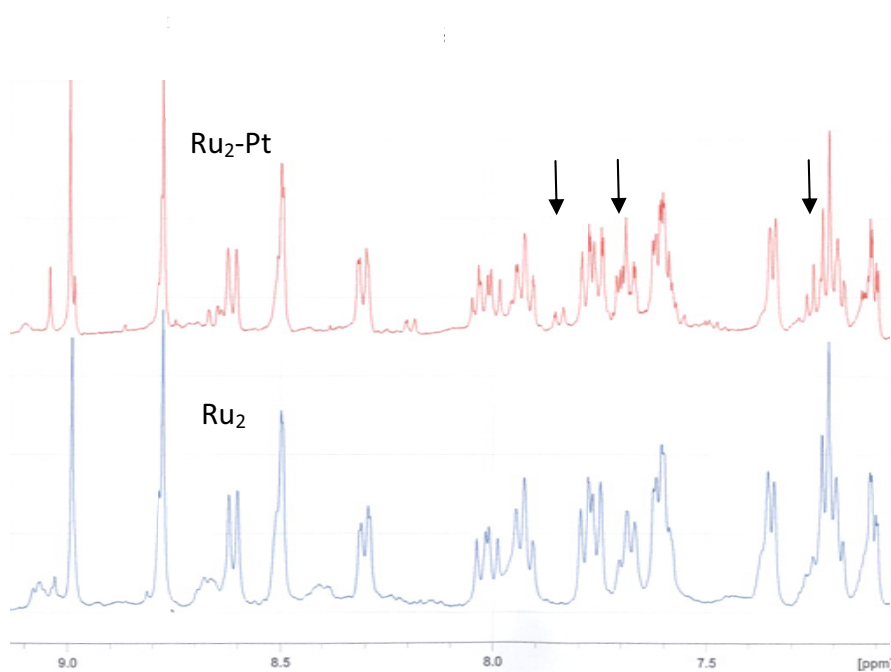


Abbildung 86: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren (aromatischer Bereich) des dinuklearen Rutheniumkomplexes terpyRu2bpy (blau) und des heterotrinnuklearen Komplexes terpyRu2bpyPt (rot) in ACN

Anschließend sollten der homodinukleare Rutheniumkomplex Ru2bpy und der mononukleare Komplex Ru1bpy mit K_2PtCl_4 in bereits beschriebener Weise zum heterodi- bzw. heterotrinnuklearen Komplex umgesetzt werden.

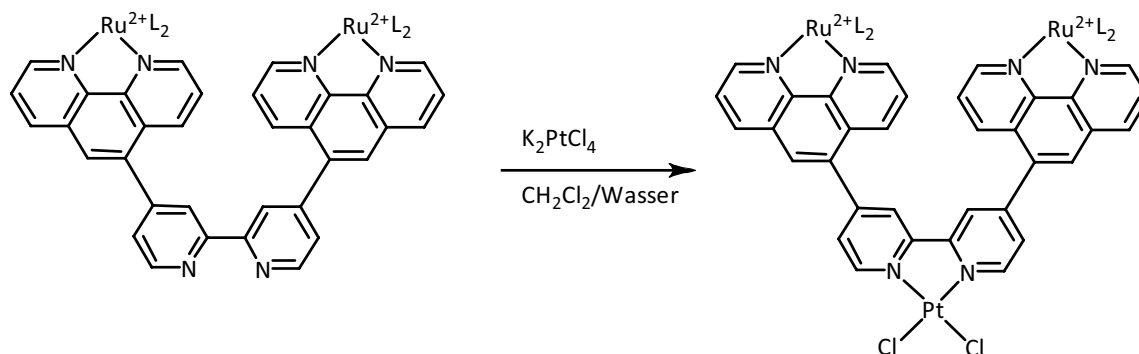


Abbildung 87: Syntheschema des trinuklearen Komplexes Ru₂bpyPt

Der aus der Reaktion von K₂PtCl₄ und Ru1bpy resultierende heterodinukleare Ruthenium-Platinkomplex (Ru1bpyPt) zeigt eine starke Löslichkeitsverminderung in Acetonitril, während der heterotrinukleare Komplex (Ru2bpyPt) (Abbildung 87) relativ gut in Acetonitril löslich ist. Ru2bpyPt ist für eine photokatalytische Untersuchung von besonderem Interesse, da der Komplex die in der Zielstellung formulierten Ansprüche erfüllt. In Abbildung 88 sind die ¹H-NMR-Spektren von Ru2bpy und Ru2bpyPt vergleichend dargestellt. Farblich hervorgehoben sind die wichtigen Signale des zentralen Bipyridin-Fragments, an welchem das Platinfragment koordiniert. Diese konnten mittels H-H-COSY-Spektren zugeordnet werden. Es lässt sich analog zu vorangegangenen Ergebnissen nur eine geringe Verschiebung ausmachen. Dies könnte möglicherweise durch Substituenten an Bipyridin hervorgerufen werden. Einen weiteren Hinweis auf den gewünschten Komplex kann aus dem signalreichen ¹³C-NMR-Spektrum abgeleitet werden. Es konnten zwei Signale bei 152 ppm beobachtet werden, die bei Ru2bpy nicht ausgemacht werden konnten und eine Platinkoordination nahe legen.

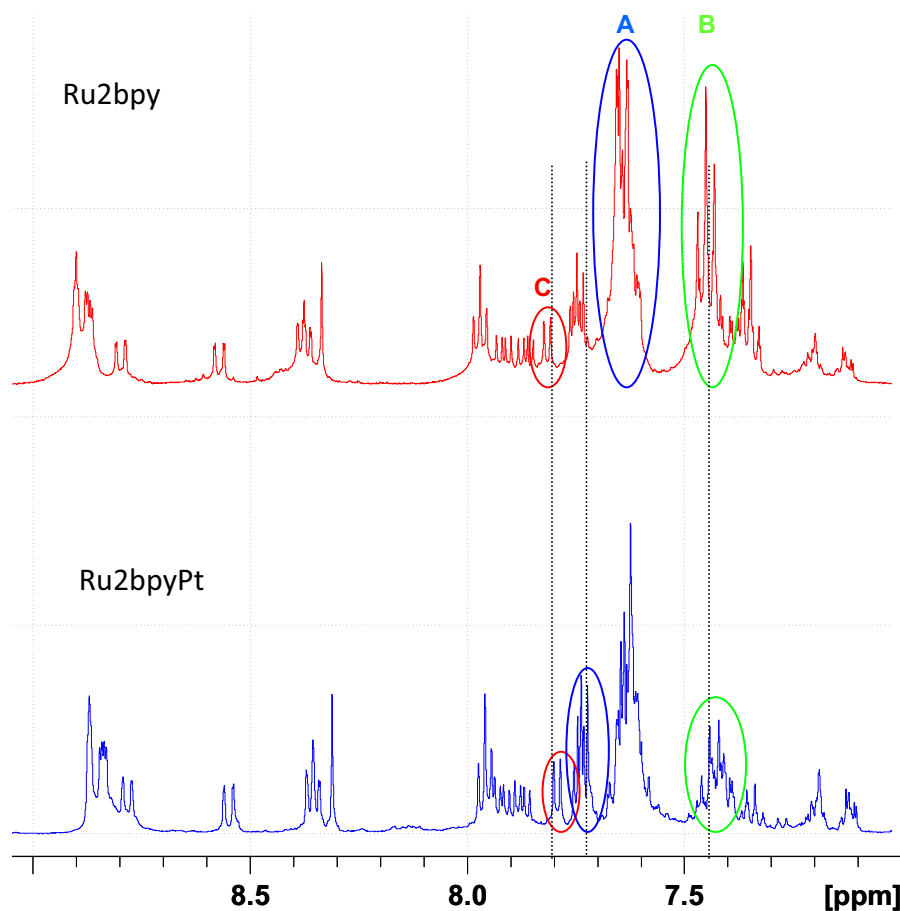


Abbildung 88 : Vergleich von der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren Ru2bpy (rot) und Ru2bpyPt (blau) in Aceton- d_6 . A,B,C sind die zentralen bpy-Signale und konnten über H-H-COSY-Spektren zugeordnet werden

Platin konnte aber auch bei diesem trinuklearen Rutheniumkomplex (Ru2bpyPt) mittels TRFA nachgewiesen werden - aus diesem Grund wird nachfolgend von einer Platinkoordination am zentralen Bipyridinfragment ausgegangen.

Da es im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur zu geringen Unterschieden in der chemischen Verschiebung kam, sollte die Auswirkung der Platin-Koordination auf das Absorptionsverhalten des Komplexes untersucht werden. Beim Vergleich der Absorptionsspektren des heterodi- und heterotrinuklearen Komplexes lassen sich nur geringe Unterschiede in den $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergängen ausmachen (Pfeil/Abbildung 89), während der MLCT-Übergang nahezu unverändert ist. Damit sollte die elektronische Wechselwirkung zwischen den Rutheniumzentren und dem Platinzentrum im Grundzustand gering sein.

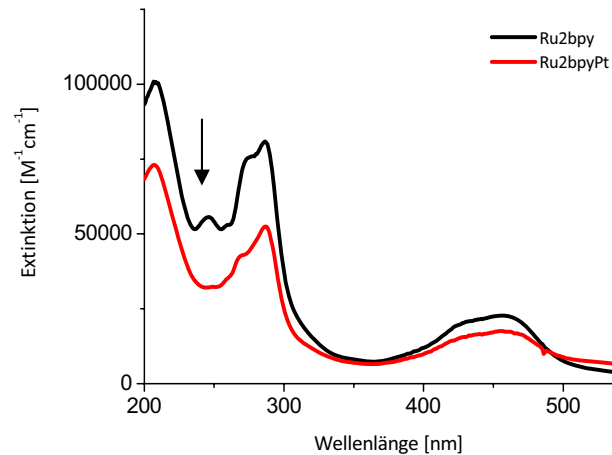


Abbildung 89 : Vergleich der Absorptionsspektren von Ru2bpy (schwarz) und Ru2bpyPt (rot) in ACN [die Komplexe wurden als ihre PF_6^- -Salze eingesetzt]

Aus dem Vergleich der Emissionsspektren lassen sich Informationen über den Einfluss der Platinkoordination auf das elektronische System im angeregten Zustand des Komplexes erhalten. Bei gleicher Komplex-Konzentration ist die Komplexierung des Platins deutlich mit einem Abfall der Intensität der Emission verbunden (Abbildung 90).

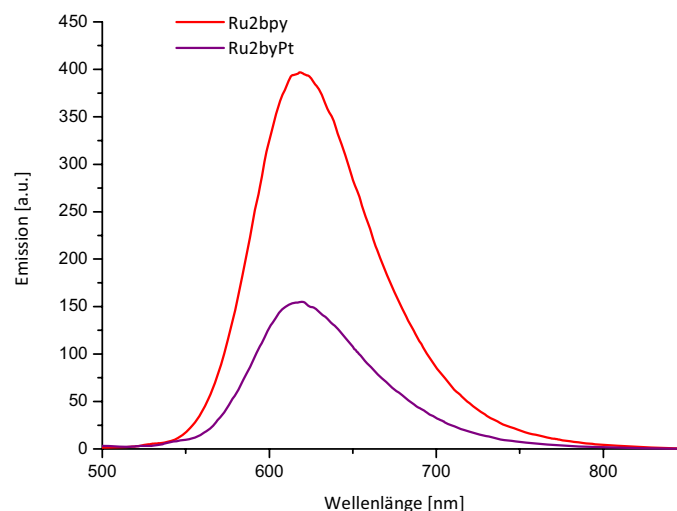


Abbildung 90: Vergleich der Emission des homodinuklearen Rutheniumkomplexes (Ru2bpy) und heterotrinnuklearen Ruthenium-Platin Komplexes Ru2bpyPt

Dieses Ergebnis ist für bekannte heterodinukleare Komplexe auf reiner bpy*-Basis ungewöhnlich, denn bei diesen ging die Komplexierung einer weiteren Metallverbindung mit einer vollständigen Auslöschung der Emission einher.^{127,188} Die Existenz einer Lumineszenz bei Ru2bpyPt deutet auf eine Stabilisierung des $^3\text{MLCT}$ -Zustands hin, da aus diesem die Emission erfolgt. Eine hohe Lebenszeit des ladungsgetrennten Zustandes ist

wiederum entscheidend für die Verwendung dieser Energie in Folgereaktionen, wie z. B. einer Photokatalyse. Somit steht nun ein besonders interessanter heterotrinnuklearer Komplex zur Verfügung, auf dessen katalytisches Potenzial in einem gesonderten Kapitel eingegangen werden wird.

Die Umsetzung von dmcbpyRu2bpy mit $\text{Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2$ zum schwerlöslichen heterotrinnuklearen Komplex $\{[\text{dmcbpy}_2\text{Ru}(\text{5Phen})]_{2-4,4'}\text{-bipyridin}(\text{PtCl}_2)\}(\text{PF}_6)_4$ (dmcbpyRu2bpyPt) konnte erfolgreich durchgeführt werden. Auch hierbei kann lediglich über TRFA eine Aussage gemacht werden, dass Platin in die N,N-Tasche des zentralen Bipyridins koordiniert hat. Weitere Untersuchungen zu diesem Sachverhalt sind notwendig und werden zur Zeit durchgeführt.

Fazit

Mit den Komplexen Ru1bpyPt und Ru2bpyPt stehen zwei strukturverwandte bpy^* -Rutheniumkomplexe zur Verfügung, welche sich lediglich in der Anzahl ihrer Chromophoren unterscheiden. Die Bildung der Alkin-Spacer enthaltenen Komplexe (Ru1CCbpyPt und Ru2CCbpyPt) konnte nicht eindeutig belegt werden. Sie wären potenziell befähigt, im Grundzustand elektronische Kommunikation zwischen einzelnen Metallverbindungen zu vermitteln, wohingegen die Komplexe ohne Spacer (Ru1bpyPt und Ru2bpyPt) auf Grund der sterischen Wechselwirkungen der beteiligten Aromaten eine elektronische Beeinflussung im Grundzustand behindern könnten. Somit lassen sich bei Katalysen möglicherweise erstmals der direkte Zusammenhang zwischen Nuklearität und katalytischer Aktivität untersuchen (Abbildung 91).

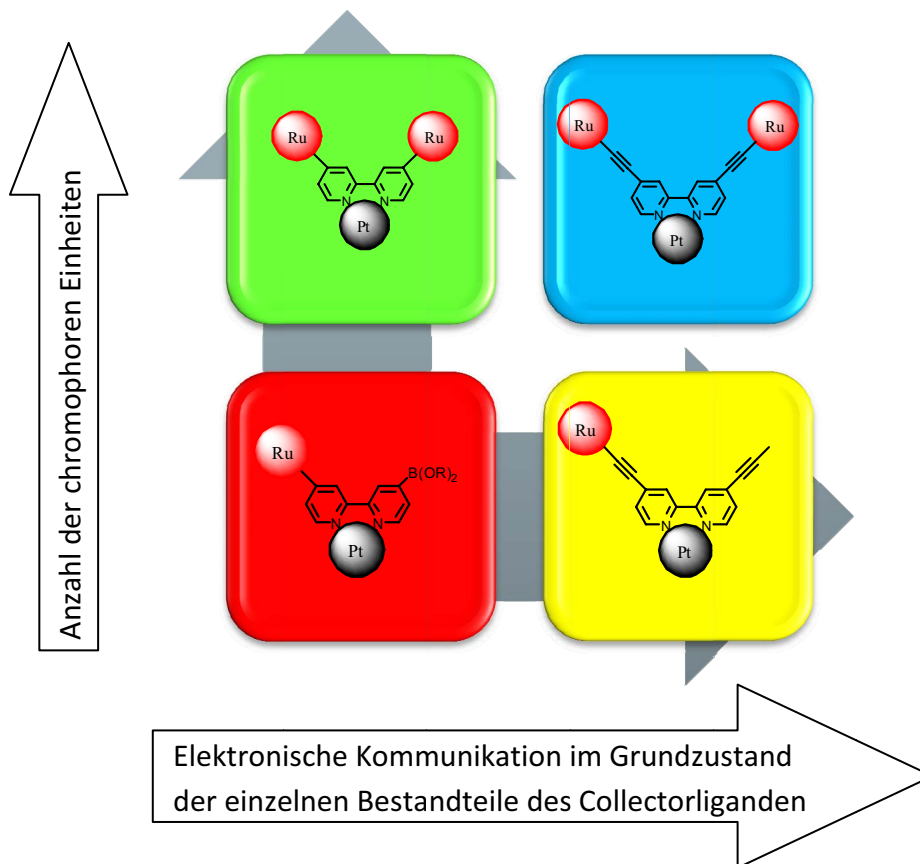


Abbildung 91 : Korrelation zwischen Nuklearität und elektronischer Kommunikation im Grundzustand

Zusammenfassend lassen sich für die Herstellung von trinuklearen Systemen mit zwei Chromophoren sowie einem Katalysezentrum folgende Aussagen treffen:

- Die generellen spektroskopischen Eigenschaften des dinuklearen Rutheniumkomplexes werden im Wesentlichen durch den Ausgangs-Rutheniumkomplex bestimmt.
- $[\text{terpy}^*\text{Ru}(\text{terpyPhBr})](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{bpy}^*_2\text{Ru}(5\text{ClPhen})](\text{PF}_6)_2$ lassen sich in zufriedenstellenden Ausbeuten mit 4,4'-Diethinyl-2,2'-bipyridin verknüpfen. Dabei kann durch die Art der Reaktionsführung die Nuklearität des resultierenden Komplexes gezielt beeinflusst werden. Wasserfreie Reaktionsführung in DMF liefert die dinuklearen Rutheniumkomplexe terpyRu2CCbpy und Ru2CCbpy , während der Zusatz von Wasser zu den monosubstituierten Komplexen terpyRu1CCbpy und Ru1CCbpy führt. Die so erhaltenen Terpyridin-Ruthenium-Komplexe lassen sich mit einer Platinverbindung zu den heterodi- bzw. heterotrinuklearen Rutheniumkomplexen terpyRu1CCbpyPt und terpyRu2CCbpyPt umsetzen.

-
- $[\text{terpy}^*\text{Ru}(\text{terpyPhBr})](\text{PF}_6)_2$, $[\text{bpy}^*_2\text{Ru}(\text{5ClPhen})](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{dmcbpy}_2\text{Ru}(\text{5ClPhen})](\text{PF}_6)_2$ liefern mit dbbpy homodinukleare Komplexe. Als Nebenprodukt konnten die monosubstituierten Produkte von den terpy- und bpy*-Rutheniumkomplexen isoliert werden, die noch über eine weitere Boronsäurefunktion verfügen.
 - Die Umsetzung dieser Komplexe mit einer Platinverbindung liefert die entsprechenden heterotrinuklearen (terpyRuBpyPt , Ru2bpyPt und dmcbpyRu2bpyPt), bzw. die heterodinuklearen Verbindungen Ru1bpyPt , terpyRu1bpyPt .

3.4. Photokatalysen an heterooligonuklearen Rutheniumkomplexen und Untersuchungen zum Mechanismus der photokatalytischen Wasserstofferzeugung

3.4.1. Wasserstofferzeugung an heterooligonuklearen Systemen

In den vorhergehenden Kapiteln wurden einige Verbindungen vorgestellt, die potenziell als Photokatalysatoren geeignet sind. Zunächst sollen noch einmal einige Anforderungen an formuliert werden, die erfüllt sein müssen, damit ein konkurrenzfähiges System entsteht:

- Der Katalysator soll möglichst viel Wasserstoff in möglichst geringer Zeit bilden,
- er soll über eine hohe chemische Stabilität verfügen, um lange katalytische Lebenszeiten zu ermöglichen,
- im angeregten Zustand sollen die chromophoren Einheiten ein Elektron möglichst quantitativ an das Katalysemetall übertragen,
- durch eine geeignete elektronische Struktur sollen die chromophoren Einheiten über möglichst lange Lebenszeiten des ladungstrennten Zustands verfügen, um eine hohe Effizienz des Photokatalysators zu erreichen,
- im Grundzustand soll die elektronische Kommunikation zwischen der chromophoren und der katalytischen Einheit gehindert sein, um den Rückelektronentransfer zu behindern, welcher stets als Konkurrenz zur Katalyse auftritt.

3.4.2. Versuchsaufbau der photokatalytischen H₂-Erzeugung

Ausgangspunkt für die Untersuchungen zur Wasserstoffbildung sind die von Rau et al. vorgestellten Reaktionsbedingungen.⁵⁷ Als Elektronendonator zur Reduktion der photochemisch gebildeten Ruthenium(III)-Zentren wurde Triethylamin (TEA)¹⁴⁸ und als Lösungsmittel ACN verwendet. Die Messungen von Rau wurden in einem Schlenkreaktor durchgeführt, dessen Temperatur über ein Wasserbad eingestellt wurde. Der Abstand zwischen LEDs und Reaktor kann bei diesem Versuchsaufbau nicht präzise eingestellt werden, so dass hier Fehler auftreten können. Abhilfe kann durch die Verwendung eines eigens für diese Zwecke konstruierten Makroreaktors geschaffen werden. Abbildung 92 zeigt den schematischen Aufbau dieses Reaktors. Eine genaue Beschreibung der

vorgestellten Reaktoren ist im experimentellen Teil zu finden. Mittels Luftkühlung kann die Temperatur der Katalysemischung konstant gehalten werden.

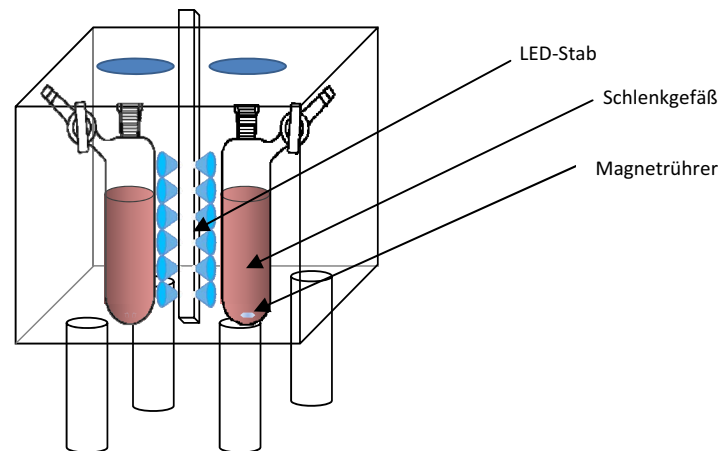


Abbildung 92 : Darstellung des Makroreaktors

Dieser Reaktortyp ist besonders für Katalysatoren geeignet, die eine niedrige TON besitzen, denn auf Grund des Verhältnisses „Reaktionsmischung zu Gasraum“ kann eine hohe Empfindlichkeit erzielt werden. Nachteilig wirkt sich das hohe Reaktorvolumen aus, da mit einer relativ große Stoffmenge des Katalysators gearbeitet werden muss. Außerdem fehlt die Möglichkeit, verschiedene Reaktionstemperaturen gezielt einzustellen.

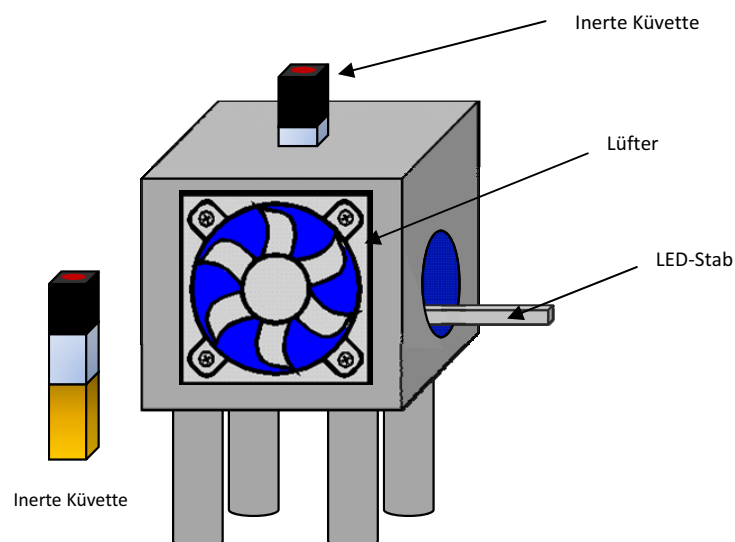
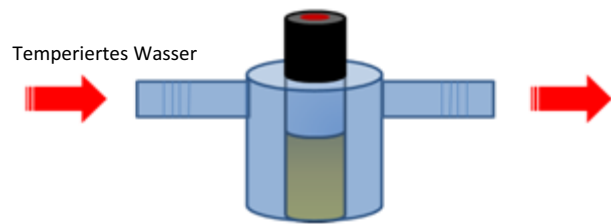


Abbildung 93: Mikrobestrahlungsapparatur für verschiedene Mikroreaktoren (hier mit inerter UV/VIS-Küvette)

Eine Lösung für dieses Problem konnte in der Verwendung von Einweg – GC-Vials als Reaktorgefäße gefunden werden. Für diese Zwecke wurde eine Mikrobestrahlungsapparatur



(Abbildung 93) entwickelt, in welcher die GC-Vials als Gefäße mit kleinem

Abbildung 94 : Darstellung eines Reaktorgefäßes mit Wassertemperierung

Reaktionsraum unter Luftkühlung verwendet werden können. Ohne hohen Aufwand können neben GC-Vials auch inerte UV/VIS-Küvetten, Gefäße mit Wassertemperierung (Abbildung 94), sowie Reaktoren für Leitfähigkeitsmessungen implementiert werden. Hervorzuheben ist neben der Möglichkeit, die Wellenlänge der LEDs einfach variieren zu können, die Tatsache, dass die Ventilatoren flexibel angeordnet und entfernt werden können, so dass sowohl Messungen in einem Winkel von 180° (wie z. B. UV/VIS-Messungen) als auch in einem Winkel von 90° unter Bestrahlung durchgeführt werden können. Zudem besteht die Möglichkeit, die Reaktionsmischung permanent zu rühren. Die untere Nachweisgrenze dieses Reaktortyps ist auf Grund der niedrigen eingesetzten Katalysatorstoffmenge geringer als beim „Schlenkreaktor“. So sind die TONs im Vergleich zum Schlenkreaktor stets um circa 10 Prozent geringer, wie aus Vergleichsexperimenten ermittelt werden konnte, auf die im späteren Verlauf näher eingegangen werden soll. Gründe hierfür könnten z. B. die unterschiedliche Permeabilität der Septen oder die veränderte Bestrahlungsgeometrie sein. Während die Bestrahlung beim Mikroreaktor von der Unterseite des Gefäßes erfolgt, wird beim „Schlenkreaktor“ von der Seite bestrahlt.

Der hier vorgestellte Mikroreaktor (Abbildung 93) zeichnet sich durch seine hohe Flexibilität und Anpassungsfähigkeit aus, die ihn von ähnlichen, literaturbekannten Reaktortypen signifikant unterscheidet.¹⁴⁹ Für umfassende Untersuchungen an den wasserstofferzeugenden Komplexen wurde zudem ein Reaktortyp entwickelt, welcher bei konstanter Temperatur, die durch Luftkühlung erreicht wird, vier parallele Versuche in GC-Vials unter Rühren erlaubt (Screeningreaktor, Abbildung 95).

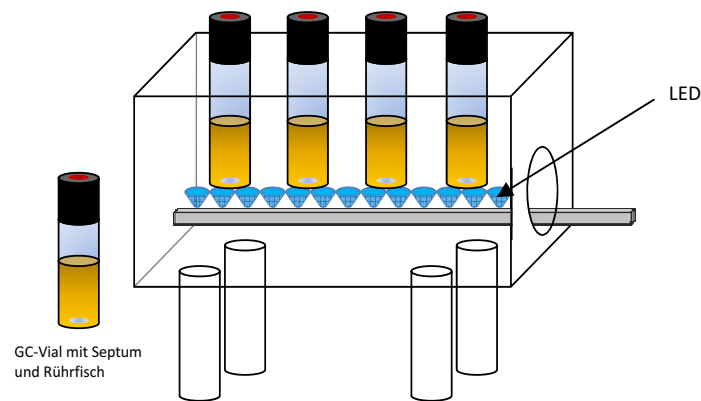


Abbildung 95 : schematischer Aufbau des inneren Teils des Screening-Reaktors

In diesem sog. „Screeningreaktor“ wurden die meisten der Experimente in Einmal-GC-Vials bei Raumtemperatur durchgeführt. Die ersten orientierenden Versuche an Ru₂bpyPt wurden im Schlenkreaktor durchgeführt. Für die Wasserstofferzeugung wurde in Kooperation mit Dr. W. Poppitz (IAAC, FSU Jena) eine GC-Messmethode entwickelt, die es erlaubt, Wasserstoff quantitativ zu detektieren.

Für die Effizienz eines Katalysators existieren die Kenngrößen TON (Turnover number) und TOF (Turnover frequency). Die TON ist das Stoffmengenverhältnis des gebildeten Produkts zum eingesetzten Katalysator und errechnet sich nach:

$$TON = \frac{n(\text{Wasserstoff})}{n(\text{Katalysator})}$$

Die TON ist ein Maß für die Stabilität des Katalysators. Je höher die TON, desto effizienter arbeitet der Katalysator. Die TON gibt allerdings keine Auskunft darüber, wie hoch die Geschwindigkeit der Katalyse ist. Diese Information kann aus der TOF gewonnen werden. Sie ist definiert als :

$$TOF = \frac{TON}{\text{Zeit}}$$

3.4.2. Photokatalytische Wasserstoffherzeugung mit Hilfe von Ru2bpyPt

Unter den von Rau beschriebenen Bedingungen⁵⁷ (ACN, TEA (2mol/l)) erzeugt der heterotrinnukleare Ruthenium-Platin-Komplex Ru2bpyPt reproduzierbar Wasserstoff mit einer TON von 80. Dieses stellt eine etwa 1,5-fache Steigerung gegenüber dem [bpy*₂Ru(tpphz)PdCl₂](PF₆)₂-System dar.⁵⁷ Der homodinukleare Rutheniumkomplex Ru2bpy entwickelt hingegen unter den gleichen Bedingungen keinen Wasserstoff. Damit ist die Wasserstoffbildung wahrscheinlich an die Einführung des katalytisch aktiven Metalls gekoppelt. Ob die Aktivität des vorgestellten Systems noch gesteigert werden kann, sollte durch die Variation der Katalyseparameter untersucht werden (Kapitel 3.6.). Zuvor war es von besonderem Interesse zu klären, ob es sich bei dem Katalysator um einen intramolekularen arbeitenden Katalysator handelt bei dem alle notwendigen Schritte in einem Molekül ablaufen, und falls ja, wie die Wasserstoffbildung mechanistisch am Katalysator abläuft.

3.4.3. NMR-spektroskopische Messungen unter Bestrahlung

Eine Möglichkeit, Hinweise auf die Vorgänge während der Wasserstoffbildung zu bekommen, ist die Nutzung der ¹H-NMR-Spektroskopie. Für den Fall, dass Platin bei der Verbindung Ru2bpyPt aus seiner Koordinationssphäre dissoziiert, sollten sich Verschiebungen vor allem im aromatischen Bereich des ¹H-NMR-Spektrums ergeben. Zu diesem Zweck wurde eine NMR-Probe von Ru2bpyPt in Aceton mit TEA in bestimmten Zeitintervallen unter Bestrahlung vermessen.

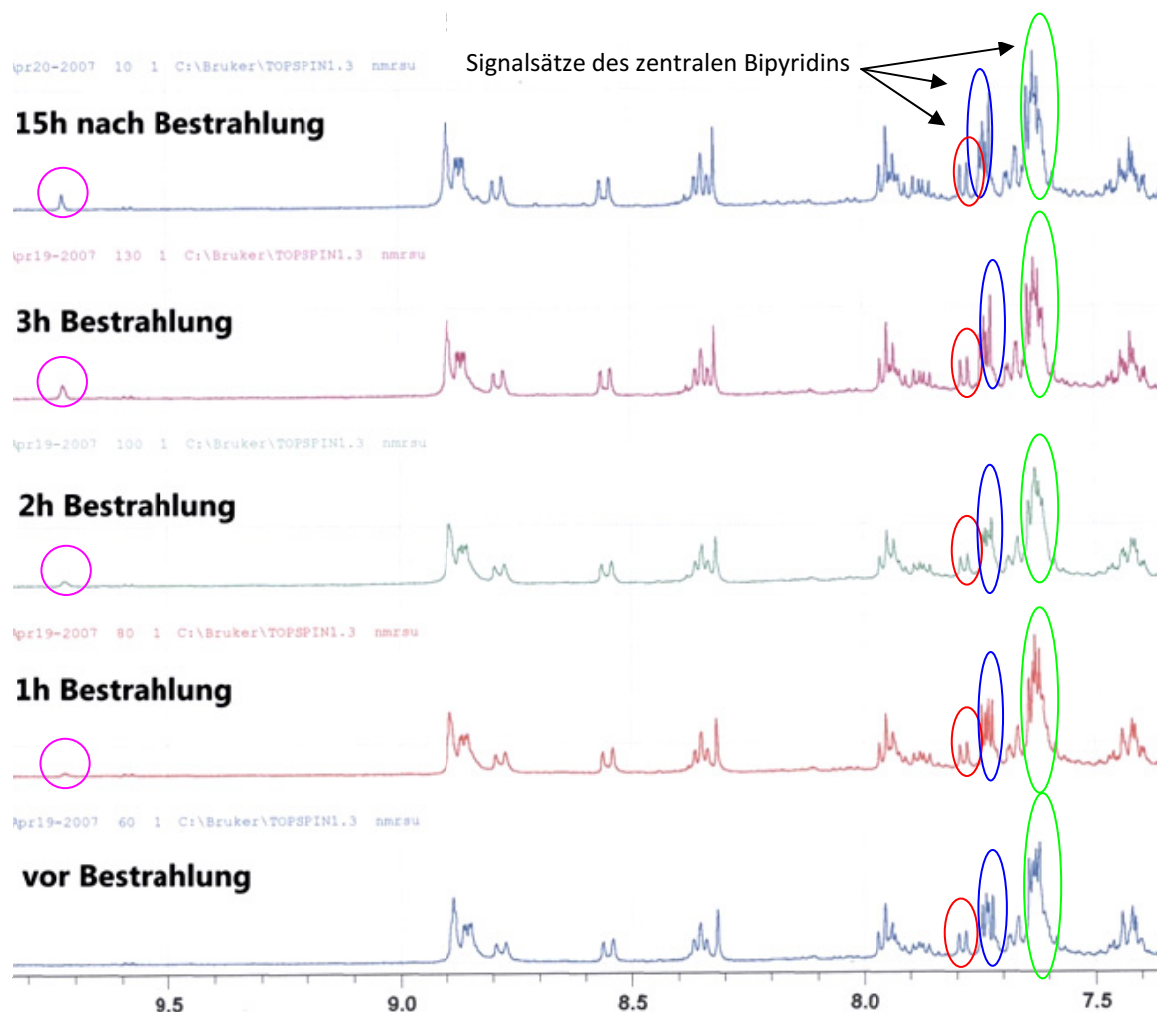
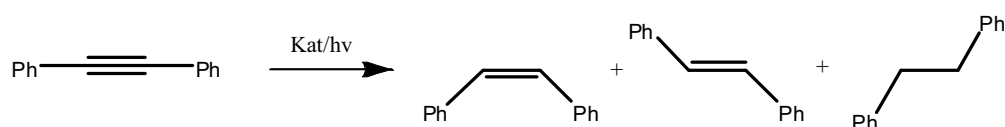


Abbildung 96 : ^1H – NMR-Spektren von Ru₂bpyPt unter Bestrahlung in Abhängigkeit von der Zeit

In d_6 -Aceton konnten - in Folge einer besseren Separation der Signalsätze - die jeweiligen Protonen über H-H-COSY-Spektren zugeordnet werden. Die Veränderung des aromatischen Bereichs des ^1H -NMR-Spektrums im Laufe der Bestrahlung ist in Abbildung 96 dargestellt. Aus der Abbildung ist zu erkennen, dass sich die Signale des zentralen Bipyridins während der Bestrahlung nicht signifikant ändern und bei ca. 9,7 ppm ein neues Signal auftaucht, das stetig an Intensität zunimmt. Das Auftauchen dieses Signals ist bedeutsam, denn es ist ein Indiz für das Ablaufen der gewünschten Reaktion. Es steht in direktem Zusammenhang mit der Wasserstoffherzeugung und ist vermutlich einem Zerfallsprodukt des TEA zuzuordnen, dessen Charakterisierung für die Aufklärung des Ablaufs der Katalyse von Interesse ist. Die chemische Verschiebung könnte auf eine Iminium-Spezies hinweisen.

3.4.4. Hydrierungsreaktionen – die Tolanhydrierung

Um den Verbleib des Platins in der N,N-Koordinationssphäre des zentralen Bipyridins während der Katalyse anhand einer chemischen Reaktion zu belegen, sollte Ru₂bpyPt als Katalysator in der Tolanhydrierungsreaktion eingesetzt werden. Zahlreiche Möglichkeiten zur Hydrierung von Dreifach-Bindungen sind in der Literatur beschrieben.^{150,151,152,153,154} Dabei stellt die Selektivität der Hydrierung ein wesentliches Problem dar. Es existieren nur wenige Beispiele für selektiv arbeitende Palladium- bzw. Platin-Katalysatoren.^{155,156} Elsevier et al. konnten zeigen, dass Hydrierungen von kolloidalem Palladium zu einem Produktgemisch aus cis-Alken, trans-Alken und Alkan führen. Im Vergleich dazu kann die Reaktivität von N,N-Chelat-Palladiumverbindungen soweit optimiert werden, dass selektiv nur cis-Stilben gebildet wird.^{157,158} Ein Hinweis auf einen intramolekular arbeitenden Photokatalysator kann demnach durch die selektive Hydrierung von Tolan zu cis-Stilben gewonnen werden. Würde es sich bei dem aktiven Katalysator um kolloidales Platin handeln (das Platin also die Chelatsphäre am Collectorliganden verlassen), sollte dieses aus Ergebnisse von Hydrierungsexperimenten an Tolan ablesbar sein.



Die Experimente zur Hydrierung von Tolan wurden im Mikroreaktor durchgeführt – eine Übersicht der Ergebnisse zeigt Tabelle 12:

Tabelle 12 : Übersicht über die Ergebnisse der Tolanhydrierungsexperimente mit Ru₂bpyPt

Katalysator in ACN/TEA	Zeit	Bestrahlung	cis - Stilben	trans - Stilben	Diphenylethan
-	20h	-	-	-	-
-	20h	Ja	-	-	-
Ja	20h	-	-	-	-
Ja	20h	Ja	Ja	-	-
Ja + 0,05 ml H ₂ O	4h	Ja	Ja	-	-

Eine Stammlösung bestehend aus Tolan, ACN, TEA, Ru2bpyPt und Toluol als interner Standard wurde auf fünf verschiedene Reaktoren verteilt. Drei Reaktionsgemische wurden bestrahlt, zwei wurden als Referenz im Dunkeln aufbewahrt. Aus den Ergebnissen, die in Tabelle 12 aufgeführt sind, kann abgeleitet werden, dass nur unter Bestrahlung von der Ru2bpyPt-Lösung eine selektive Bildung von cis-Silben erfolgt. Die möglichen Produkte trans-Stilben, Diphenylethan oder Wasserstoff konnten nicht nachgewiesen werden. Mit Hilfe des internen Standards konnte die TON in wasserfreier Umgebung ermittelt werden. Die berechnete TON von 80 korreliert gut mit den Umsatzzahlen des Ru2bpyPt-Komplexes bei der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung. Dieses Ergebnis bestärkt die Hypothese eines intramolekular arbeitenden Photokatalysators.

3.4.5. Zeitabhängige Absorptions-Messungen

Von besonderem Interesse für die Aufklärung des Ablaufs der Wasserstoffentwicklung ist das photophysikalische Verhalten des Katalysators unter Bestrahlung. Zu diesem Zweck wurde das UV/VIS-Spektrometer so umgebaut, dass eine zyklische Messung unter Bestrahlung und gleichzeitigem Rühren der Lösung durchgeführt werden konnte. Der Aufbau ist in Abbildung 97 dargestellt. In reinem Acetonitril ist das UV/VIS-Spektrum unter Bestrahlung über Stunden unverändert – setzt man TEA und Wasser zur Mischung zu, lässt sich ohne Bestrahlung ebenfalls keine Änderung des Absorptionsspektrums über Stunden erkennen.

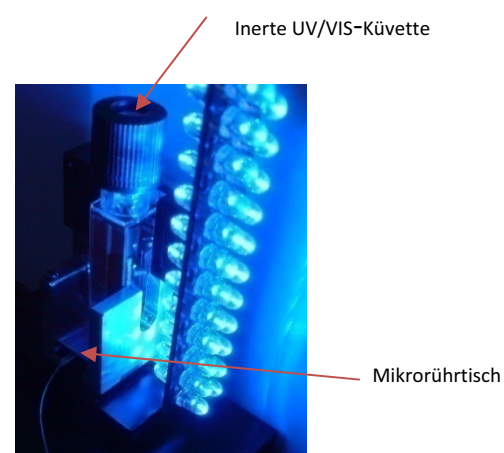


Abbildung 97 : Aufbau für inerte UV/VIS Messungen unter Bestrahlung

Wird diese Lösung jedoch der LED-Bestrahlung ausgesetzt, werden dramatische Änderungen innerhalb kurzer Zeit beobachtet. Während Abbildung 97 die Absorptionsspektren in den ersten 20 Minuten in 10-Sekundenabständen verdeutlichen, wird in Abbildung 99 das

Verhalten unter längerer Bestrahlungsdauer (10 Minuten Abstände) dokumentiert (siehe auch Kapitel 3.4.6).

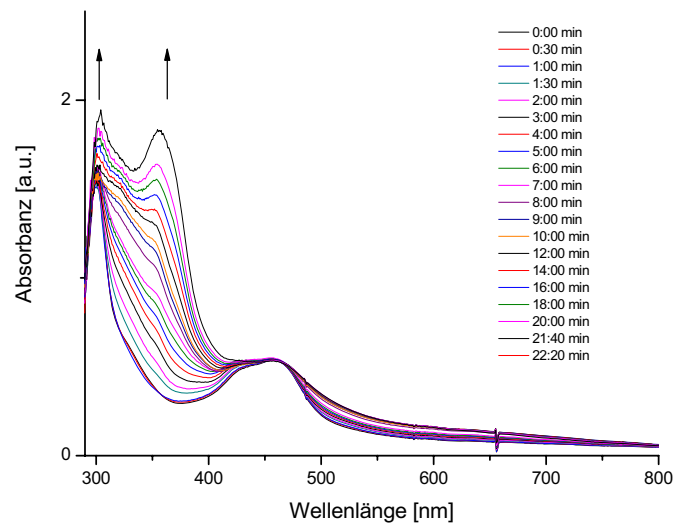


Abbildung 98 : Zeitliche Änderung der Absorptionsspektren in ACN/TEA/Wasser über die Zeit

Deutlich zu erkennen ist das Auftreten eines neuen Absorptionsmaximums bei ungefähr 360 nm. Der MLCT-Übergang bei 457 nm verändert sich in seiner Lage kaum.

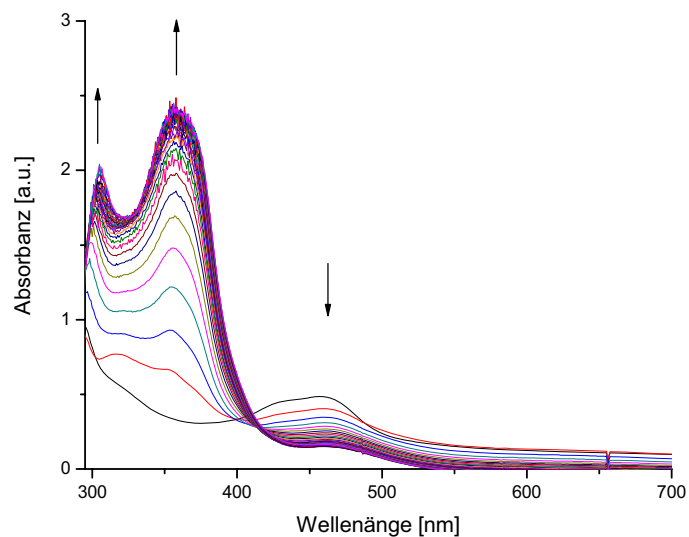


Abbildung 99 : UV/VIS-Spektren von Ru₂bpyPt in ACN/TEA/Wasser in 10-Minuten-Intervallen. Die Intervalle 10 Minuten – 290 Minuten sind dargestellt

Bei längerer Bestrahlungsdauer wird die Änderung des Absorptionsspektrums noch deutlicher. Während der Bereich zwischen 300 nm und 400 nm weiter an Intensität zunimmt, geht die Intensität des MLCT Übergangs bei 457 nm zurück. Nach 90 Minuten ändert sich das gesamte Spektrum nicht mehr. Möglicherweise bildet sich während der Startphase zunächst der aktive Katalysator zur H₂-Entwicklung. Dieser kann nicht kolloidales Platin sein, denn kolloidales Platin besitzt ein Absorptionsmaximum bei 210 nm, dessen Intensität unter Wasserstoffatmosphäre stetig abnimmt, was bei Ru2bpyPt nicht beobachtet werden konnte.¹⁵⁹ Im Falle einer Platindissoziation würde man das leicht veränderte UV/VIS-Spektrum von Ru2bpy, sowie eine Absorption bei 210 nm erwarten. Das UV/VIS-Spektrum von Ru2bpy unterscheidet sich aber erheblich von dem Bestrahlungsspektrum nach 300 Minuten (Abbildung 100).

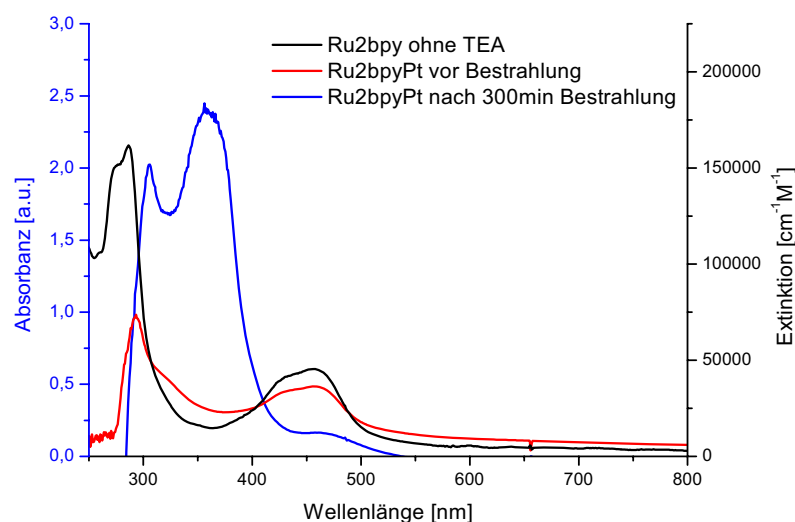


Abbildung 100 : Absorptionsspektrum von Ru2bpy und Ru2bpyPt in ACN/TEA im Vergleich

Kritisch dagegen scheint das Absinken der Bande des MLCT-Übergangs bei 457 nm zu sein. Das Verschwinden der Bande scheint aber nicht unmittelbar mit der Ausbildung der neuen Bande bei 360 nm gekoppelt zu sein, da diese Veränderung bereits nach wenigen Sekunden auftritt, während man das Absinken der Absorptionsbande des MLCT-Übergangs erst nach einigen Minuten beobachten kann. Dieses könnte als ein Anzeichen einer möglichen Katalysatordeaktivierung angesehen werden. Eine mögliche Erklärung wäre aber auch die Bildung eines katalytisch aktiven Platin(0)-Zentrums. In der Literatur existieren Beispiele für Absorptionmessungen an einem Platin(II)-Komplex ($[(\text{mpt})\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CCPhCl})]\text{ClO}_4$) [mpt = 4'-(4-methylphenyl)-2,2',6',2''-terpyridyl; CCPhCl = chlorophenylacetylid]. Dort tritt ebenfalls nach

Zugabe von TEA ein Absinken der Absorptionsbande bei 450 nm und die Bildung einer Bande bei 360 nm auf, welche der einfach reduzierten Platinspezies zugeordnet werden konnte.¹⁶⁰ In diesem Beispiel konnte aber ebenfalls eine Absorbanz bei 520 nm festgestellt werden, die charakteristisch für das Entstehen des Platin(I)radikals ist.^{161,162} Unter Berücksichtigung dieser Zusammenhänge kann vermutet werden, dass es sich bei der gebildeten Spezies unter Bestrahlung von Ru2bpyPt um eine Platin(0)-Verbindung handeln könnte. Dieses würde einem Zwei-Elektronentransfer entsprechen. Das Entstehen der Absorptionsbande bei 360 nm könnte aber auch durch einen π - π^* -Übergang eines veränderten Ligandensystems hervorgerufen werden, das sich als Folge der Bestrahlung bildet.

Als Fazit der UV/VIS-Experimente lässt sich festhalten, dass sich das UV/VIS-Spektrum nur unter Bestrahlung verändert, während es in Dunkelheit über mehrere Stunden konstant bleibt. Licht hat zwei wesentliche Auswirkungen auf die Absorption: Zum einen bedingt es die Ausbildung einer neuen Absorptionsbande bei 360 nm zum anderen sinkt die Intensität des MLCT-Übergangs. Es bleibt nun zu klären, ob die Ausbildung der Absorptionsbande mit der Wasserstoffherzeugung einhergeht und wie lange der Katalysator aktiv ist.

3.4.6. Zeitlicher Verlauf der Wasserstoffentwicklung

Um die Lebenszeit des Katalysatorsystems zu testen und diese mit den Veränderungen im Absorptionsspektrum in Bezug zu bringen, sind mehrere Experimente notwendig. Zunächst wurden zeitabhängige Versuche im Schlenkreaktor durchgeführt. Dazu wurde ein Schlenkgefäß mit 25 ml ACN, 1 ml Wasser, 10 ml TEA und 8×10^{-8} mol Katalysator befüllt. Von dieser Reaktionsmischung wurden 2 ml abgenommen und unter Sauerstoffausschluss in eine gasdichte Küvette überführt. Diese Küvette wurde für die zeitabhängigen Absorptionsmessungen (s.o.) verwendet. Anschließend wurden zeitgleich die Küvette und der Schlenkreaktor bestrahlt. Alle 10 Minuten wurde durch das Septum des Schlenkgefäßes mit einer GC-Spritze eine Probe des Gasraums genommen und der Wasserstoffgehalt mittels GC ermittelt. Die Menge an Wasserstoff bei gegebener Zeit ist in Abbildung 101 dargestellt.

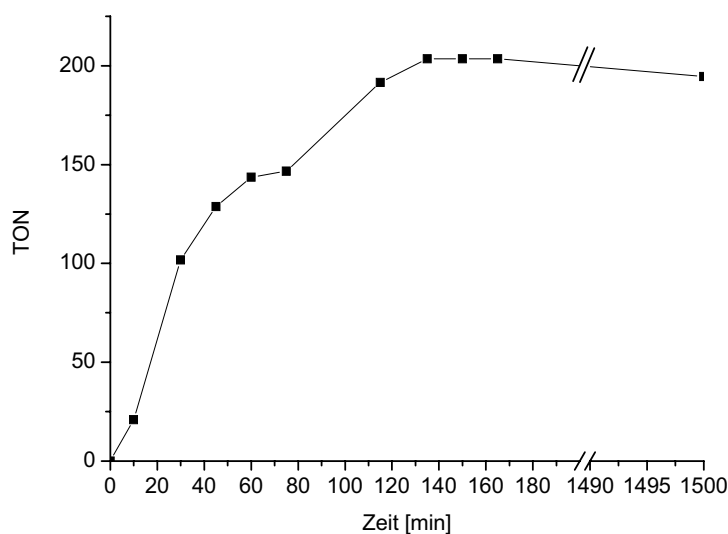


Abbildung 101 : Zeitlicher Verlauf der Wasserstoffentwicklung im Schlenkreaktor bei kleinem Gasraum

Die Resultate zeigen, dass sich bereits nach wenigen Minuten Wasserstoff detektieren lässt und somit die Wasserstofferzeugung mit den starken Veränderungen im Absorptionsspektrum einhergeht. Sie ist also nicht, wie beim System von Rau, mit einer Induktionsphase verbunden¹⁵⁵, sondern setzt unmittelbar ein. Die Wasserstoffmenge nimmt anfangs annähernd linear zu und erreicht nach drei Stunden ein Plateau, bei dem sie konstant bleibt. Nach 1500 Minuten (25 Stunden) ist der Wasserstoffgehalt im Gasraum noch auf einem hohen Niveau, wenn auch im Vergleich zu den Werten nach drei Stunden leicht abgefallen. Unter Einbeziehung der Ergebnisse der zeitabhängigen Absorptionsmessungen scheint die Ausbildung der Absorptionsbande bei 360 nm mit der Wasserstoffbildung zeitlich zu korrelieren. Um herauszufinden, wie lange der Katalysator eine Wasserstoffbildung ermöglicht, waren ein weitere Versuche notwendig.

Dazu wurde der Gasraum eines baugleichen Schlenkgefäßes befüllt mit einer Mischung aus 28 ml ACN, 7 ml TEA und Katalysatorkomplex ($c=2,2857 \times 10^{-5}$ mol/l) nach 24-stündiger Bestrahlung auf H₂-Entwicklung analysiert. Es konnte eine TON von 32 ermittelt werden. Anschließend erfolgte der Austausch des Septums, und der Gasraum wurde mehrfach sekuriert. Wird die Bestrahlung unterbrochen, kann keine weitere Wasserstoffbildung beobachtet werden. Wird jedoch die Probe einen weiteren Tag bestrahlt, konnte gezeigt werden, dass die Wasserstoffentwicklung nach 48 Stunden eine nahezu konstante Rate (TON 26) besitzt, sie dann aber drastisch abfällt. Nach 96 Stunden Bestrahlung lässt sich lediglich

ein Zehntel des ursprünglichen Werts ausmachen (TON=3,9), nach 120 Stunden lassen sich nur noch Spuren von Wasserstoff detektieren.

Das Fazit der Untersuchungen ist folgendes: Das Katalysatorsystem erzeugt auch nach fünf Tagen noch Spuren von Wasserstoff. Zwar sinkt die Aktivität nach zwei Tagen rapide ab, doch das System ist immer noch aktiv. Das Vorhandensein einer Wasserstoffatmosphäre könnte demzufolge einen Einfluss auf die Wasserstoffbildung haben, da die Wasserstofferzeugung im ersten Versuch bereits nach ungefähr 3 Stunden ihr Maximum erreicht hatte und dann nahezu konstant blieb. So wurde eine mögliche Hydrierung von Katalysatorkomponenten in Folge der Bildung einer Wasserstoffatmosphäre bereits von Amouyal als mögliche Ursache für eine Katalysatordeaktivierung bei dem intermolekular arbeitenden System $[\text{bpy}_3\text{Ru}](\text{PF}_6)_2/\text{Methylviologen}/\text{kolloidalem Platin}$ diskutiert.³² Möglicherweise wird auch Ru_2bpyPt durch eine Hydrierung des Katalysators deaktiviert.

Die für die im Schlenkreaktor durchgeführten Untersuchungen verbrauchten Mengen an Katalysator sind relativ groß. Um einen schnellen Zugang zu wichtigen katalysebeeinflussenden Größen zu erhalten, wurden in den im Folgenden beschriebenen Versuchen „Mikroreaktoren“ (GC-Vials) mit einem Gesamtvolumen von 5 ml verwendet. Dazu wurde jeweils der Gasraum von vier separaten GC-Vials (Katalysatorstammlösung ($n_{\text{Kat}}=4,9 \times 10^{-8}$ mol), 2 M TEA und 2,5 Vol% Wasser) nach unterschiedlicher Bestrahlungsdauer vermessen. Die Resultate sind in Abbildung 102 wiedergegeben. Es wird klar, dass innerhalb der ersten vier Stunden bereits ein Großteil des Wasserstoffs gebildet wird. Nach 17 Stunden erreicht der Katalysator sein Aktivitätsmaximum mit einer TON von 489 ± 30 . Anschließend verringert sich die Menge des nachweisbaren Wasserstoffs möglicherweise auf Grund der Diffusion des Wasserstoffs aus dem Gefäß. Für die weiteren Messungen wird daher zumeist die Zeitspanne von vier Stunden gewählt, da bei dieser Änderungen in der Aktivität des Katalysators am besten beobachtet werden können. Die TONs sind in dieser Zeit ausreichend hoch, um Veränderungen zu niedrigeren TONs feststellen zu können, andererseits sind sie auch nicht zu hoch, so dass eine weitere Steigerung der Aktivität detektierbar ist. Mittels Zeitschaltuhr lässt sich die Bestrahlungsdauer exakt einstellen.

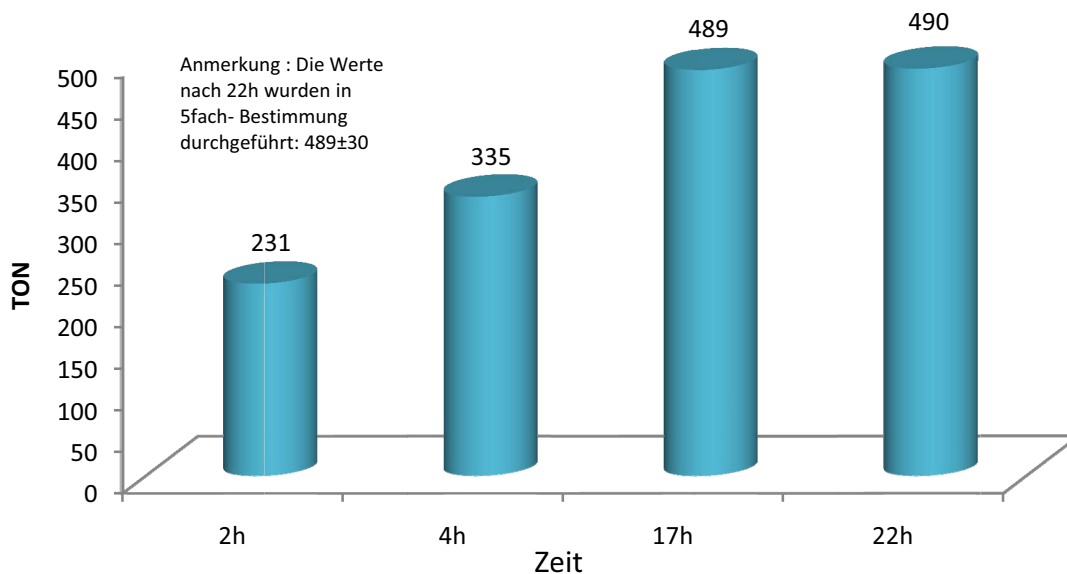


Abbildung 102 : Wasserstoffherzeugung mit Hilfe von Ru2bpyPt im Mikroreaktor in Abhängigkeit von der Zeit

$$(n_{\text{Ru2bpyPt}} = 4,9 \times 10^{-08} \text{ mol in ACN; } c_{\text{TEA}} = 2 \text{ mol/l; } 2,5 \text{ Vol\% Wasser})$$

Ru2bpyPt stellt den zur Zeit aktivsten intramolekular arbeitenden Katalysatorkomplex mit einer maximalen TON von 489 dar. Der Vergleich mit den Katalysatoren von Brewer (TON 30)¹⁵⁹, Rau (TON 56)¹⁵⁵ und Sakai (TON 2,4)¹⁵² verdeutlicht die Leistungsfähigkeit dieses Komplexes.

Aus den TONs lassen sich die entsprechenden Turnover-Frequenzen (TOFs) errechnen. Deren zeitliche Verlauf der TOF ist in Abbildung 103 dargestellt.

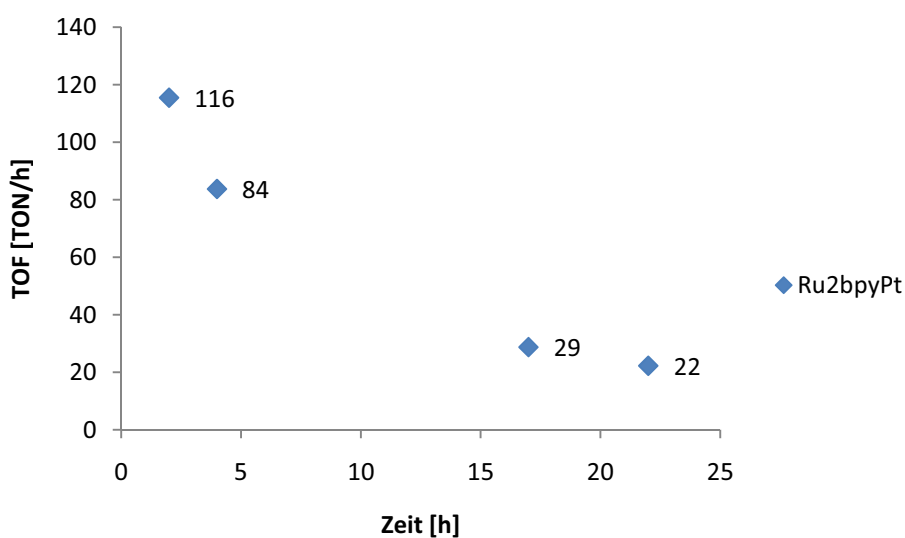


Abbildung 103 : Änderung der TOF der H₂-Entwicklung mit Hilfe von Ru2bpyPt über die Zeit

Deutlich zu sehen ist der stetige Abfall der TOF. In den oben beschriebenen Experimenten in den Schlenkgefäßen, bei denen nach 24 Stunden der Gasraum sekuriert wurde, konnte gezeigt werden, dass zumindest in den ersten beiden Tagen kein signifikanter Unterschied zwischen den erzielten TONs besteht – der Katalysator demnach nach 24 Stunden weiter aktiv ist. Wird dagegen nicht sekuriert, kann die TON nicht wesentlich gesteigert werden. Somit könnte die bereits diskutierte Wasserstoffkonzentration im Gasraum im Verhältnis zur Katalysatorkonzentration einen Einfluss auf die Katalyseaktivität zu haben. Untersuchungen dazu sollen in Kapitel 3.5.1 beschrieben werden.

3.4.7. Einfluss der Katalysatorkonzentration auf die TON

Die Abhängigkeit der TON der H₂-Entwicklung von der Katalysatorkonzentration gibt einen wichtigen Hinweis darauf, ob es sich um eine intra- oder intermolekulare Reaktion handelt. Bei einer intramolekularen katalytischen Umsetzung muss die TON unabhängig von der Katalysatorkonzentration sein. Um das zu prüfen wurde eine Stammlösung des in ACN gelösten Komplexes Ru2bpyPt mit ACN verdünnt und die TON bei unterschiedlicher Bestrahlungsdauer bestimmt. Eine Zusammenfassung der Resultate ist in Abbildung 104 dargestellt.

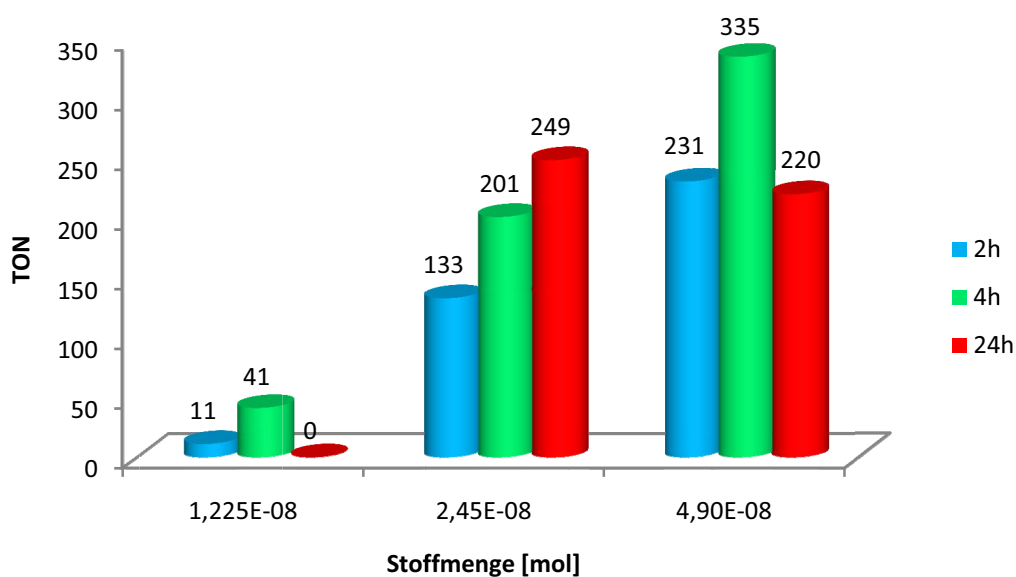


Abbildung 104 : Abhängigkeit der TON von der Katalysatorkonzentration in ACN; $c_{\text{TEA}} = 2 \text{ mol/l}$; 2,5 Vol% Wasser

Aus der Abbildung wird deutlich, dass die Konzentration des Katalysators einen Einfluss auf die TON* hat. Dies deutet darauf hin, dass es sich um einen intermolekularen Katalyse-Mechanismus handeln könnte. Die Resultate stellen aber keinesfalls einen Beweis für einen intermolekularen Katalyse-Ablauf dar, da die Mengen des erzeugten Wasserstoffs bei den extrem niedrigen Katalysatorkonzentrationen an der Nachweisgrenze liegen. Diskutiert man nur die beiden höheren Konzentrationen, so sind die Werte nach einem Tag nicht signifikant verschieden. Dass sich die Werte nach zwei und vier Stunden Reaktionszeit voneinander unterscheiden, könnte möglicherweise daran liegen, dass sich unterschiedliche Anteile Wasserstoff gelöst hatten, da diese Versuchsreihe nicht unter Rühren durchgeführt wurde. Um diese Hypothese zu überprüfen, wurden die Versuche unter ständigem Rühren wiederholt. Dabei zeigte sich, dass die gefunden TONs nach vier Stunden bei den beiden höheren Konzentrationen nicht signifikant verschieden sind. Die Wasserstoffkonzentration bei der niedrigsten Katalysatorkonzentration lag unterhalb der Nachweisgrenze. Diese Ergebnisse bestätigen also weder einen intra- noch einen intermolekularen Katalyse-Ablauf. Ausführlichere Untersuchungen zu dieser Problematik sind also notwendig, wurden aber aus Zeitgründen nicht durchgeführt.

3.4.8. Weitere Untersuchungen zum Ablauf der H₂-Erzeugung

Aus den bisherigen Untersuchungen (¹H-NMR-Spektrum unter Bestrahlung, selektive Tolanhydrierung) ergaben sich Hinweise auf das Vorliegen eines intramolekular agierenden Photokatalysators. Dennoch konnte bislang nicht ausgeschlossen werden, dass die Katalyse der Wasserstoffherzeugung über einen intermolekularen Mechanismus verläuft. Deshalb sollte untersucht werden, inwieweit strukturverwandte intermolekulare Systeme unter den gleichen Reaktionsbedingungen (Lösungsmittelgemisch, Gasraum, Bestrahlungszeit etc.) Wasserstoff erzeugen und wenn ja, mit welchen TON. Dazu wurden zunächst K₂PtCl₄ ohne weiteres Chromophor und anschließend mit Zusatz des homodinuklearen Rutheniumkomplex Ru₂bpy unter optimalen Katalysebedingungen bestrahlt und der Gasraum analysiert. Es konnte aber mit diesem System keine Bildung von Wasserstoff beobachtet werden (Abbildung 105).

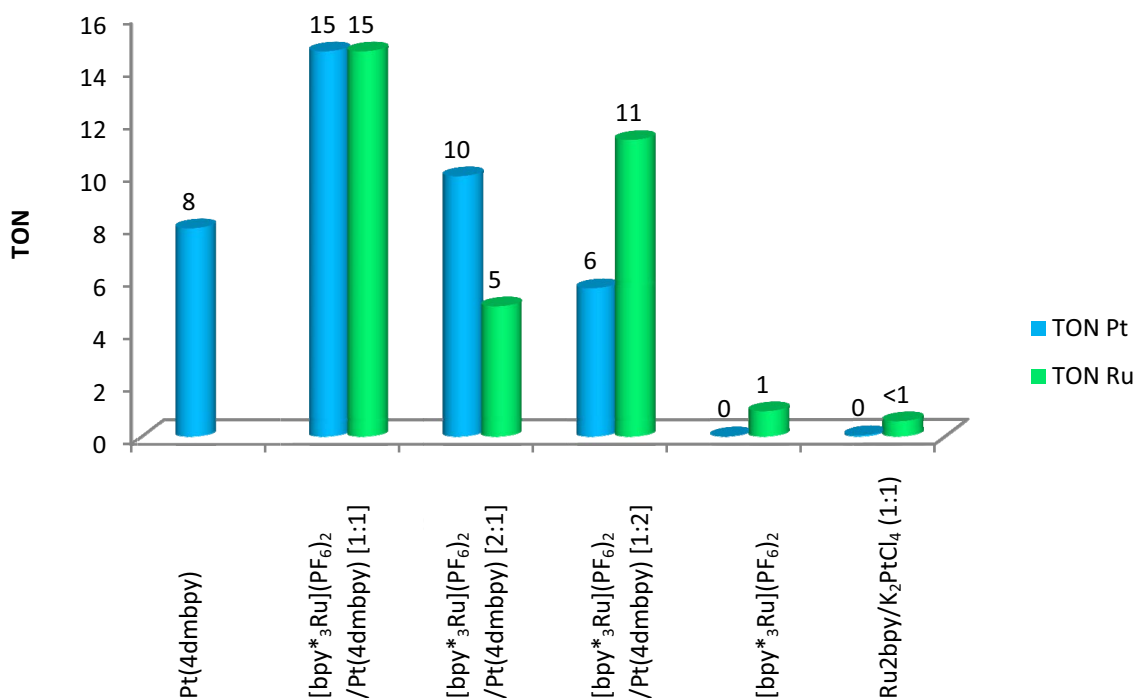


Abbildung 105 : TON bei intermolekularem Elektronentransfer zwischen Pt(4dmbpy) und [bpy*₃Ru](PF₆)₂ in unterschiedlichen Stöchiometrien nach 20h Bestrahlung. Als Vergleich ist die TON von Ru₂bpy und K₂PtCl₄ dargestellt.
Lösungsmittel : ACN; 2,5 Vol% Wasser; c_{TEA}=2mol/l; Gasraum 3ml

Das ist ein deutlicher Hinweis dafür, dass im Fall des Ru₂bpyPt kein intermolekular ablaufender Katalyseprozess vorliegt, denn K₂PtCl₄ wird in intermolekular arbeitenden Systemen häufig als Katalysatorprecursor eingesetzt.⁵⁶ Zudem verstärkt dieses Experiment die Annahme, dass Platin bei der Herstellung von Ru₂bpyPt aus Ru₂bpy und K₂PtCl₄ in der freien Koordinationstasche des zentralen Bipyridins (Kapitel 3.3.) komplexiert ist, obgleich die chemischen Verschiebungen im ¹H-NMR-Spektrum bei Ru₂bpyPt durch die Koordination des Metalls weniger ausgeprägt sind als beispielsweise beim [bpy*₂Ru(tpphz)PdCl₂](PF₆)₂-System.¹⁷⁸ Ein Platin-Bipyridin-Komplex sollte demnach zu aktiven Photokatalysatoren führen. Bereits in Kapitel 3.3. wurden verschiedene mononukleare Komplexe vorgestellt, in denen das katalytisch aktive Metall in einer Bipyridinsphäre koordiniert ist und die somit das katalytische Zentrum von Ru₂bpyPt strukturell simulieren können [Pt(4dmbpy) und Pd(4dmbpy)].

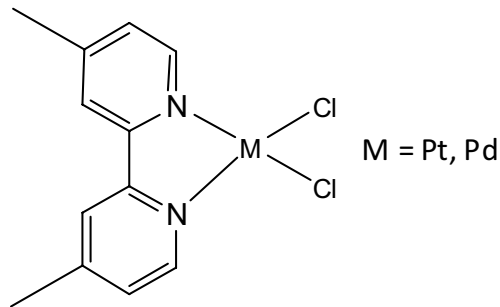


Abbildung 106 : Strukturformel für Pd(4dmbpy) und Pt(4dmbpy)

So wurden Pd(4dmbpy) bzw. Pt(4dmbpy) zusammen mit dem Photosensibilisator $[\text{bpy}^*_3\text{Ru}](\text{PF}_6)_2$ in verschiedenen Stoffmengenverhältnissen auf deren photokatalytische Aktivität untersucht (Abbildung 105).

Während bei Verwendung von Pd(4dmbpy) - im Gegensatz zu den Versuchen von Hammerström mit $[\text{bpy}_3\text{Ru}](\text{PF}_6)_2$ als Chromophor¹⁶³ - bei keinem Versuch eine Wasserstoffbildung festgestellt werden konnte, zeigt Pt(4dmbpy) bereits ohne Zusatz von $[(\text{bpy}^*_3)\text{Ru}](\text{PF}_6)_2$ unter Bestrahlung eine TON von 8. Ohne Bestrahlung ließ sich dagegen kein Wasserstoff im Gasraum feststellen. Pt(4dmbpy) fungiert offenbar sowohl als Photosensibilisator als auch als katalytische Einheit. Die TONs bei unterschiedlichen Verhältnissen zwischen Rutheniumchromophor und Pt(4dmbpy) veranschaulichen, dass bei einem 1:1-Verhältnis die Bildung der größten Menge Wasserstoff (TON: 15) zu beobachten ist, während bei einem Verhältnis von 2:1 (Ru:Pt(4dmbpy)) die TON absinkt. Dieses Resultat ist überraschend, da man eigentlich erwarten sollte, dass bei einem 2:1-Verhältnis (Ru:Pt) die TON erhöht werden sollte. Die Tatsache, dass $[\text{bpy}^*_3\text{Ru}](\text{PF}_6)_2$ ohne Platin eine geringe Wasserstofferzeugung aufweist, ist bekannt.^{178,215}

Dass Platinkomplexe als Photosensibilatoren für katalytische Reaktionen verwendet werden können, wurde bereits von Eisenberg et al. untersucht, die einen zu Pt(4dmbpy) strukturell verwandten Platin-Diimin-Dithiolat-Komplex (Abbildung 107) als Chromophor an einer platinbeladenen Titandioxidschicht zur photokatalytischen Wasserstofferzeugung nutzten.

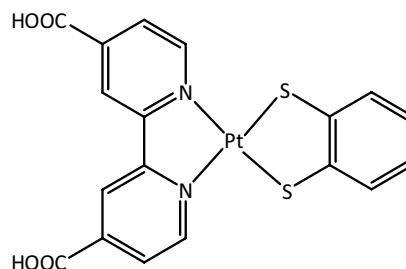


Abbildung 107 : Zusammensetzung des von Eisenberg verwendeten Platinchromophors

Unter Bestrahlung mit einer Xenon Lampe ließen sich damit TONs von 300 bezogen auf das katalytisch aktive Platin erreichen.^{164,165} In homogener Lösung nutzen Eisenberg et al. Platin(II)-Terpyridyl-Acetylid-Chromophore, welche in Verbindung mit kolloidalem Platin, TEOA und verschiedenen dialkylierten Bipyridinium-Kationen als Mediatoren, Wasserstoff erzeugten.¹⁶⁶

Die in Abbildung 105 dargestellten Ergebnisse stärken die Hypothese eines intramolekular arbeitenden Katalysators im Falle des Ru2bpyPt und veranschaulichen ferner die Vorteile der intramolekular ablaufenden Katalyse. Die erhaltenen TONs bei den untersuchten intermolekularen Systemen sind im Vergleich zu Ru2bpyPt sehr gering, obgleich sich die katalytischen Einheiten strukturell stark ähneln. Die Unabhängigkeit von Stoßprozessen, sowie die Einstellbarkeit von Abstand und elektronischer Kommunikation zwischen dem Photosensibilisator und der katalytischen Einheit, stellen ein Konzept dar, dessen Verifizierung bereits sehr gute Ergebnisse für die Erzeugung von Wasserstoff unter den beschriebenen Bedingungen erbracht hat.

3.4.9. Isotopenexperimente

Da bisher noch nicht klar ist, aus welcher Protonenquelle der Wasserstoff bei der photokatalytischen Reaktion mit dem Ru2bpyPt-Katalysator stammt, wurden Experimente mit deuterierten Lösungsmitteln durchgeführt. Rau et al. hatten bereits gefunden, dass in ihrem Katalysesystem die Wasserstoffquelle nur ACN oder TEA sein kann. Um diese Frage zu klären, wurden Experimente mit deuterierten Lösungsmitteln unternommen. Mittels einer speziell für diese Zwecke entwickelten GC-Methode (siehe experimenteller Teil), lassen sich

H₂, HD und D₂ bei tiefen Temperaturen getrennt voneinander analysieren. Diese Methode ist im Gegensatz zur reinen Wasserstoffdetektion deutlich weniger empfindlich, so dass lediglich qualitative Aussagen getroffen werden können. Zu Vergleichszwecken wurde jede Probe dreimal vermessen, einmal ohne ein Additiv, einmal mit zusätzlichem H₂ und einmal mit D₂ (Abbildung 108).

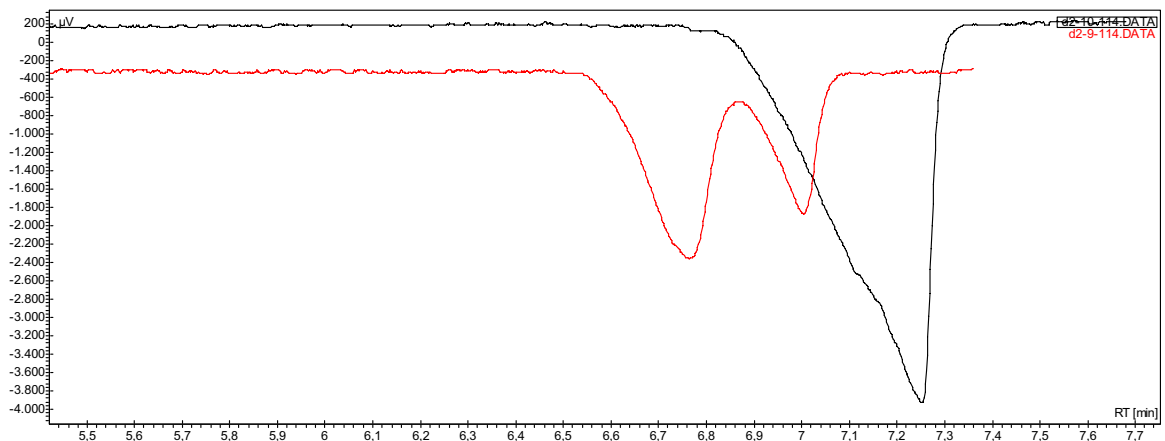


Abbildung 108: Gaschromatogramm des Experiments 4.

Rot: unter Beimischung von H₂; schwarz: unter Beimischung von D₂

So lassen sich im Gaschromatogramm die erhaltenen Signale eindeutig identifizieren. Tabelle 13 gibt eine Übersicht über die Resultate der Isotopenexperimente:

Tabelle 13 : Übersicht über die Ergebnisse der Isotopenexperimente bei Bestrahlung von Ru2bpyPt

Nummer	Lösungsmittelkombinationen		Bestrahlungszeit	Resultate	
1	CD ₃ CN	TEA	17h	H ₂	
2	CD ₃ CN	TEA	D ₂ O	3h	D ₂
3	CD ₃ CN	TEA	H ₂ O	3h	H ₂
4	CH ₃ CN	TEA	D ₂ O	3h	D ₂
5	CH ₃ CN	TEA	D ₂ O/MeOH	17h	HD (D ₂)
6	CH ₃ CN	TEA	H ₂ O/MeOD	17h	H ₂

Wird wasserfrei gearbeitet, ist der Ursprung des Wasserstoffs sehr wahrscheinlich das TEA. Ist aber Wasser zugegen, dient als Quelle für den Wasserstoff jetzt nicht mehr TEA, denn sonst müssten bei Experiment 4 neben D₂ auch H₂ und HD entstehen. Auch Acetonitril dient nicht als Protonenlieferant, denn bei Experiment 3 mit deuterierten Acetonitril wird lediglich H₂ erzeugt. Aus den Ergebnissen der Experimente 2-4 lässt sich ableiten, dass der Ursprung des gebildeten Wasserstoffs ausschließlich aus dem Wasser zu kommen scheint. Dieses

Ergebnis ist sehr bedeutsam. Zum einen verdeutlicht es, dass es möglich ist, Wasser photokatalytisch zu Wasserstoff zu reduzieren. Zum anderen ist es ein weiterer Hinweis für ein intramolekular arbeitendes System. Bernhard et al. konnten an einem intermolekularen System bestehend aus $[(bpy)Ir(ppy)_2](PF_6)$ (ppy = phenylpyridin) und Pt-Kolloiden als Katalysatoren Deuteriummessungen durchführen.¹⁶⁷ Sie stellten fest, dass bei Verwendung eines ACN/D₂O/TEOA-Gemischs, neben Deuterium ebenfalls Wasserstoff und HD gebildet wurde, die Protonenquelle bei einem System auf Kolloidbasis also nicht nur das Wasser darstellt. Die Tatsache, dass bei den Experimenten 2 und 4 ausschließlich D₂ detektiert werden konnte, lässt sich daher als ein Hinweis auf ein intramolekular arbeitendes System interpretieren.

Für die mechanistische Betrachtung des Katalysezyklus sind die Experimente 5 und 6 bedeutsam. Als zusätzliches Additiv wurde MeOH bzw. MeOD in der Reaktionsmischung verwendet. Experiment 6 zeigte kein überraschendes Ergebnis. Die Quelle für den Wasserstoff stellen ausschließlich die Wassermoleküle dar. Experiment 5 dagegen lieferte reproduzierbar HD, wie der Vergleich mit Zusatz von D₂ und H₂ verdeutlicht. Die Identifizierung von HD ist in Abbildung 109 dargestellt.

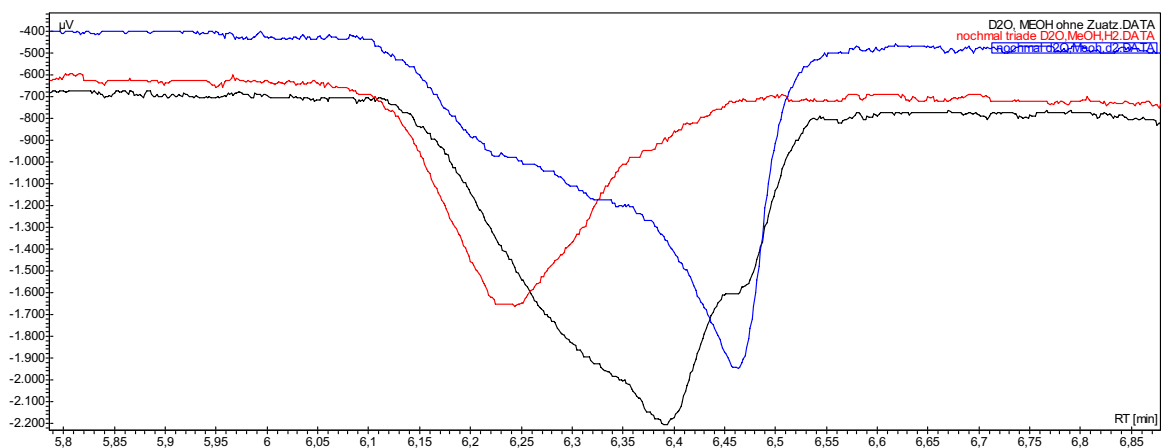


Abbildung 109 : Gaschromatogramm von Ru₂bpyPt in ACN, D₂O, TEA und MeOH. Schwarz: ohne Zusatz von Gasen, rot: mit Zusatz von H₂, blau: mit Zusatz von D₂.

Bei der Zugabe von H₂ (rotes Spektrum) sieht man eine breite Schulter zu längeren Retentionszeiten, wohingegen unter Zugabe von D₂ eine Schulter bei niedrigeren Retentionszeiten ausgemacht werden konnte. Der typische Doppelpeak, der bei den Experimenten 1-4 und 6 auftrat, fehlt.

Möglicherweise dient hier Methanol als Elektronenrelais bei der Übertragung von Protonen. H₂O ist offenbar der beste Protonendonator. Wenn MeOD anwesend ist, lassen sich im Gaschromatogramm keine Hinweise auf HD oder D₂ ausmachen. Im Experiment mit D₂O und MeOH sollte man dementsprechend eine selektive Bildung von D₂ beobachten können. Neben D₂ ließ sich aber bei diesem Experiment HD als Hauptprodukt identifizieren. Da das Volumen von MeOD bzw. MeOH identisch zu H₂O bzw. D₂O gewesen ist, könnte dieses Ergebnis als ein Hinweis auf eine Isotopendifferenzierung angesehen werden. Die erhaltenen Ergebnisse sollen kurz qualitativ diskutiert werden.

Unter der Annahme eines vorgelagerten partiellen Protonenaustausches lässt sich folgende Gleichgewichtsreaktion aufstellen:



Das Verhältnis HDO zu D₂O kann somit in grober Näherung mit 1:2 angegeben werden. Berücksichtigt man die literaturbekannte Isotopendifferenzierung von H zu D mit ca. 7:1¹⁶⁸, so lässt sich erkennen, dass bei HDO in 5 von 6 Fällen „H“ zu weiteren Reaktionen benutzt wird. Unabhängig von einer genaueren Betrachtung des Katalysezyklus kann angenommen werden, dass die für die Wasserstoffbildung nötigen Protonen aus zwei Wassermolekülen stammen. Somit ergeben sich drei unterschiedliche Fälle:

- 1xHDO und 1xD₂O: Diese Kombination stellt statistisch gesehen die häufigste Kombinationsmöglichkeit dar. Ihre Wahrscheinlichkeit beträgt 66%. Auf Grund der angenommenen Isotopendifferenzierung ist die Wahrscheinlichkeit, in diesem Fall HD zu bilden, bei ca. 60%. Die übrigen 6% sind D₂.
- 2x D₂O: Die Wahrscheinlichkeit dieses Auftretens beträgt 22%. Aus dieser Kombination entsteht immer D₂.
- 2xHDO: Dieses stellt die unwahrscheinlichste Kombination, die mit einer statistischen Häufigkeit von 11% auftritt. Unter Berücksichtigung der Isotopendifferenzierung kann man davon ausgehen, dass aus dieser Kombination 8% H₂, 2% HD und circa 1% D₂ gebildet wird

Aus diesen Überlegungen kann eine Gesamtzusammensetzung des Gases berechnet werden. 63% bestehen aus HD, 29% aus D₂ und nur zu 8% bildet sich H₂. Diese Überlegungen liefern eine Erklärung für das Auftreten beiden Schulterterm bei einer 6,3- und 6,45- neben dem

Hauptsignal bei 6,38 Minuten, welche auf das Vorhandensein aller drei Produkte hindeutet (Abbildung 109).

Somit lassen sich folgende Hypothesen aufstellen:

1. Wasser ist bei diesem System der beste Substrat-Lieferant für die Wasserstoffbildung
2. Wird H_2O zugesetzt, so ist die Quelle des Wasserstoffs ausschließlich Wasser
3. Wird D_2O verwendet, lässt sich durch Zugabe von MeOH gut die Isotopendifferenzierung nachweisen. Diese führt zu HD als Hauptprodukt sowie zu D_2 als Nebenprodukt. H_2 würde nur in geringen Mengen auftreten und konnte experimentell nicht detektiert werden.

Die diskutierte Isotopendifferenzierung sollte experimentell nachgewiesen werden. Dazu wurden die Experimente 3 und 4 wiederholt und Wasserstoff bzw. Deuterium quantitativ mittels GC bestimmt (Abbildung 110).

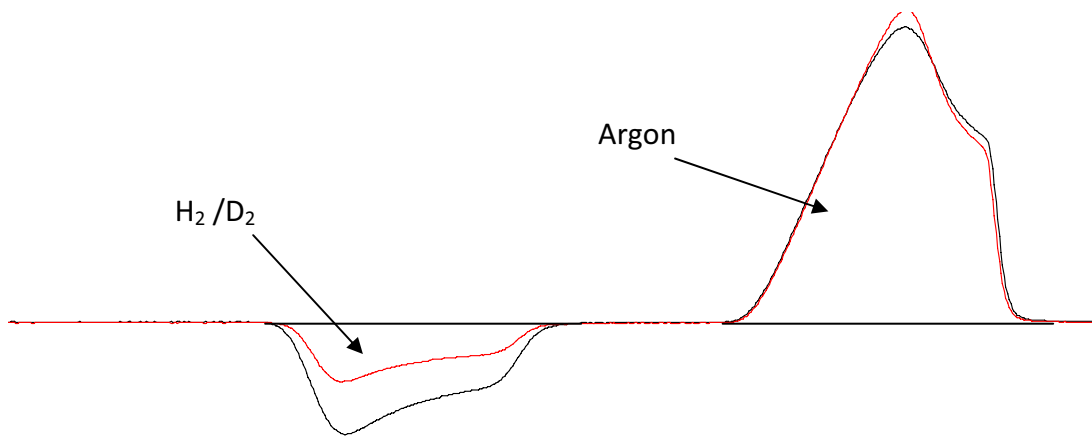


Abbildung 110 : Gaschromatogramm von der Wasserstoffherzeugung mit Hilfe von Ru2bpyPt mit 2,5 Vol% H_2O (schwarz) und 2,5 Vol% D_2O (rot) unter ansonsten identischen Bedingungen ($n_{\text{Kat}}=4,9 \times 10^{-8}$ mol, $c_{\text{TEA}}=2$ mol/l , Gasraum 3 ml, 3h Bestrahlung)

Aus der Abbildung wird deutlich, dass es zu einem deutlichen Abfall in der Peakfläche kommt, wenn statt H_2O , D_2O verwendet wird. Um aus der Peakfläche die Menge an gebildetem D_2 abzuschätzen, muss die gemessene Fläche mit dem Faktor 1,4 multipliziert werden.^{169,170} Bei Verwendung von H_2O konnte eine TON von 300 ermittelt werden, welche ungefähr ein Drittel höher ist als bei D_2O (TON 203). Dieses Ergebnis bestätigt die diskutierte Isotopendifferenzierung.

H. Rau et al. untersuchten die Lebenszeiten des angeregten Zustands von $[\text{bpy}_3\text{Ru}](\text{PF}_6)$ sowie dessen Quenchung durch Methylviologen in unterschiedlichen ACN/ H_2O und ACN/ D_2O Gemischen.⁸⁰ Während die Lebenszeit mit wachsendem ACN-Anteil in der ACN/ H_2O -Mischung ansteigt, bleibt sie bei Verwendung von D_2O unabhängig vom D_2O -Anteil nahezu konstant.

Weiterhin konnten die Autoren große Unterschiede in der Effizienz des reduktiven Quenchen durch Methylviologen feststellen. Demnach ist das Quenchen bei Verwendung von D_2O nur halb so effektiv wie bei H_2O .

Als Konsequenz dessen könnte die gefundene Isotopendifferenzierung bei der H_2 -Erzeugung mit Hilfe von Ru_2bpyPt sowohl auf der verminderten Reaktivität von D_2O am Platinzentrum als auch auf den veränderten Eigenschaften der ersten Solvathülle um das Rutheniumchromophor beruhen.

Ob sich die Ergebnisse verallgemeinern lassen, sollte durch Isotopenexperimente an weiteren heterooligonuklearen Rutheniumkomplexen geklärt werden. Als Quelle der Wasserstofferzeugung ließ sich beim von Schwalbe bereitgestellten $[\text{dmcbpy}_2\text{Ru}(\text{bpm})\text{PdCl}_2](\text{PF}_6)_2$ -Komplex in ersten vergleichbaren Experimenten ebenfalls dem Wasser zuordnen. Ein Zusatz von MeOH bzw. MeOD wurde nicht vorgenommen. Besonders interessant sind die Messergebnisse an $[\text{bpy}^*_2\text{Ru}(\text{tpphz})\text{PdCl}_2](\text{PF}_6)_2$ -System, die in folgender Tabelle aufgelistet sind:

Tabelle 14: Übersicht der Isotopenexperimente zur H_2 -Erzeugung an $[\text{bpy}^*_2\text{Ru}(\text{tpphz})\text{PdCl}_2](\text{PF}_6)_2$

	Lösungsmittelkombinationen $[\text{bpy}^*_2\text{Ru}(\text{tpphz})\text{PdCl}_2](\text{PF}_6)_2$			Bestrahlungszeit	Resultate
1	CD_3CN	TEA	D_2O	22h	HD
2	CH_3CN	TEA	H_2O	22h	H_2
3	CH_3CN	TEA	D_2O	22h	HD
4	CD_3CN	TEA	H_2O	22h	H_2

Die beiden Messungen in D_2O können allerdings eingeschränkt berücksichtigt werden, da bei ihnen konnte trotz sehr hoher Katalysatorkonzentration nur wenig Wasserstoff detektiert werden. Die Zuordnung war daher nur über den Vergleich der Retentionszeiten möglich. Aus diesem Grund wurde an diesem Komplex die Experimente 2 und 3 wiederholt, in diesem Fall

aber die dazugehörige TON bestimmt. Die bereits für Ru2bpyPt gefundene Isotopendifferenzierung ist für den tpphz-Komplex deutlich stärker ausgeprägt. Während nach 5-stündiger Bestrahlung eine TON von 155 für das System mit H₂O ermittelt werden konnte, beträgt die entsprechende TON bei Verwendung von D₂O weniger als 20.

3.4.10. EPR-Messungen an Ru2bpyPt, Ru2bpy und Ru1bpyPt

Ein wichtiger Hinweis über den in den heteronuklearen Rutheniumkomplexen bei der Katalyse ablaufenden Elektronentransfer könnte durch die EPR-Spektroskopie gewonnen werden. Rau et al. konnten bei EPR-Messungen an [bpy*₂Ru(tpphz)PdCl₂](PF₆)₂ unter Bestrahlung in Methylenchlorid und TEA die Bildung eines EPR-Signals beobachten, dessen Feinstruktur auf das Vorhandensein von zwei gleichen Stickstoffatomen schließen ließ.¹⁵⁵ Auf Grund dieser Information konnte eine Eielektronenübertragung auf die verbrückende Pyrazin-Einheit nachgewiesen werden.

Ru2bpyPt besitzt dagegen nicht die Möglichkeit eines solchen „Elektronen-Zwischenspeichers“. Daher sollten sich aus den EPR-Experimenten möglicherweise interessante Details über den Mechanismus ergeben. Als Lösungsmittel wird ACN mit zusätzlichem TEA verwendet. Zunächst wird das reine Lösungsmittel ohne Bestrahlung vermessen. Es zeigte sich

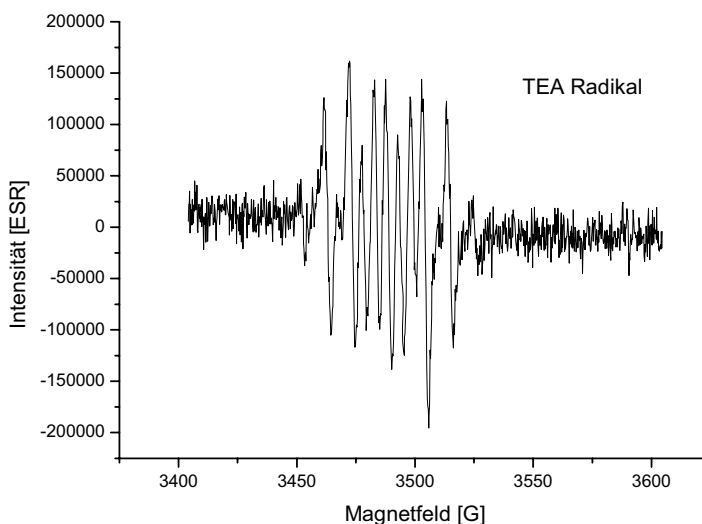


Abbildung 111 : EPR-Spektren des TEA Radikals in ACN im Dunkeln.

überraschenderweise, dass sich im reinen Lösungsmittelgemisch bereits Radikale erzeugt werden, die anhand von Literaturdaten dem TEA zugeordnet werden konnten.¹⁷¹ Wird dieses Gemisch bestrahlt, können weder unter Bestrahlung noch nach dem Abschalten der Strahlungsquelle TEA-Radikale nachgewiesen werden.

Dieser Versuch zeigt, dass sich TEA-Radikale in geringen Konzentrationen durch EPR-Spektroskopie nachweisen lassen. Sie werden aber nicht durch Bestrahlung mit Licht von 470 nm Wellenlänge gebildet sondern zerstört. Sollten sich bei der Wasserstoff erzeugenden Katalyse intermediär TEA-Radikale ausbilden, so sollte man sie bei genügend hoher Konzentration während der Bestrahlung, aber auch unmittelbar danach detektieren können. Ru2bpyPt wurde zunächst ohne Bestrahlung vermessen. Hierbei ließen sich ausschließlich TEA-Radikalsignale beobachten. Unter Bestrahlung wurde ein weiteres schwaches Radikalsignal gefunden, das keine Feinstruktur aufweist, wie Abbildung 112 verdeutlicht. Über die Lage des einzelnen Elektrons im Molekül kann keine Aussage getroffen werden. Mehrere Möglichkeiten sind prinzipiell vorstellbar:

- a) Am Ruthenium
- b) Am bpy*-Liganden
- c) Am Collectorliganden
- d) Am Platin
- e) An einem TEA-Zerfallsprodukt

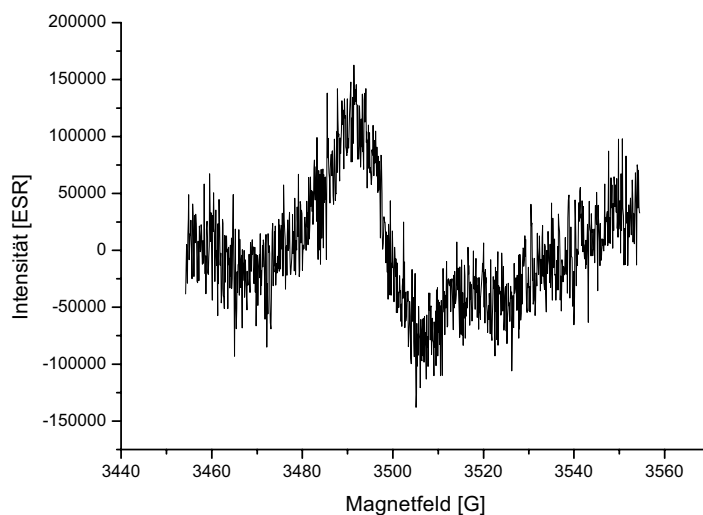


Abbildung 112 : EPR-Spektrum von Ru2bpyPt unter Bestrahlung in ACN/TEA

Das EPR-Signal verliert unmittelbar nach dem Entfernen der Lichtquelle an Intensität. Um die vollständige Reversibilität zu verdeutlichen, wurden Time-Sweep-Messungen durchgeführt. Dabei wird das Magnetfeld bei der maximalen Amplitude konstant gehalten und die Veränderung der Intensität über die Zeit dokumentiert. Die Messwerte sind in Abbildung 113 wiedergegeben. Besonders interessant ist die vollständige Reversibilität des Prozesses bei

kurzen Bestrahlungsintervallen. Nach Bestrahlung konnte in den Proben weder das TEA-Radikal noch das in Abbildung 112 beschriebene Radikal nachgewiesen werden. Deshalb wurde der Timesweep mit längeren Bestrahlungsperioden wiederholt (siehe Abbildung 114).

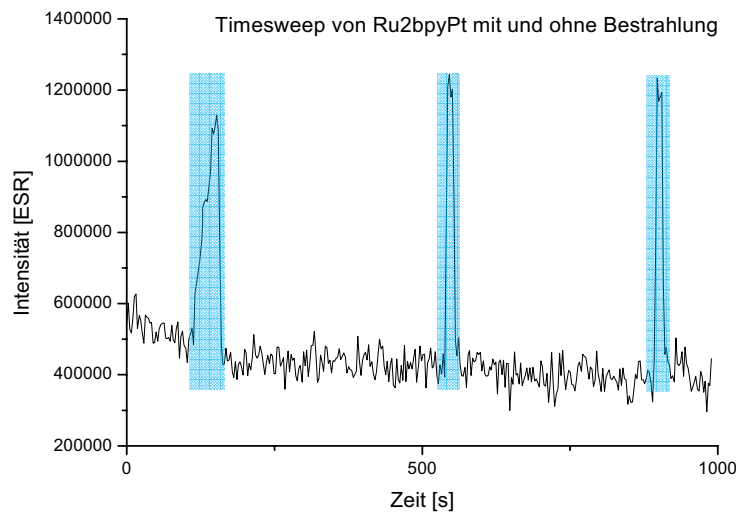


Abbildung 113 : Timesweep-Messungen an Ru2bpyPt bei G=3490. Blau unterlegt : Messsignal unter Bestrahlung

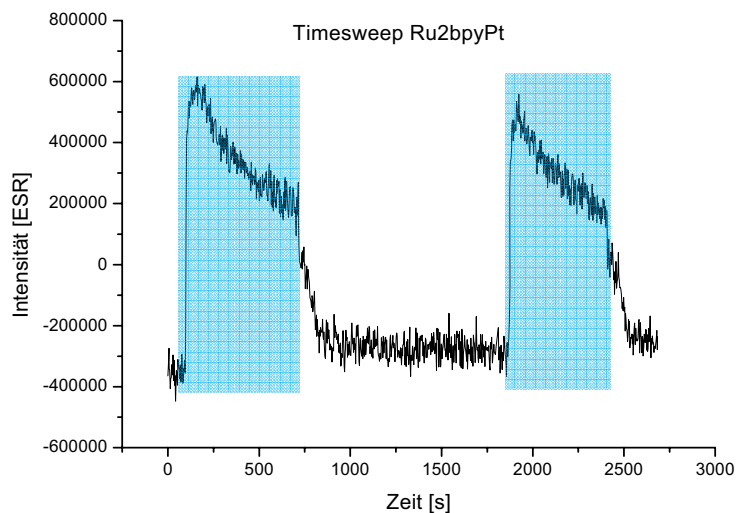


Abbildung 114 : Timesweep Messungen an Ru2bpyPt bei längeren Bestrahlungszeiten und hohen Konzentrationen des Katalysators bei G=3490; Blau unterlegt : Messsignal unter Bestrahlung

Es ist deutlich zu sehen, dass das Radikalsignal während der ersten Sekunden nach Bestrahlungsbeginn die höchste Intensität aufweist. Es fällt mit der Zeit ab und bleibt dann konstant bei einer Intensität, wie aus weiteren Messungen ermittelt werden konnte. Eine mögliche Erklärung könnte darin bestehen, dass sich zunächst ein Gleichgewicht einstellt, das wie folgt beschrieben werden kann: Zu Beginn der Reaktion könnte der Katalysatorkomplex nur mit TEA und ACN umgeben sein. Nachdem die Katalyse begonnen

hat, werden Teile der Koordinationsstellen am Platin oder der zweiten Koordinationssphäre des Rutheniums durch Zerfallsprodukte von TEA besetzt. Dieses führt zum Abfall der Intensität des EPR-Signals, da ein Teil des Katalysators inaktiv ist bzw. die Reduktion des durch den Elektronentransfer gebildeten Ruthenium(III) durch TEA nur noch verzögert erfolgen kann. Die Zerfallsprodukte des TEA werden durch einen diffusionskontrollierten Prozess durch frisches TEA ausgetauscht, so dass sich ein Gleichgewicht einstellt. Nach dem Abschalten der Bestrahlungsquelle geht die Intensität auf ihren Ausgangswert zurück und bleibt konstant.

Dieser Sachverhalt deutet auf einen reversiblen Prozess hin. Weitere Messungen am Ru2bpyPt-Komplex in einem veränderten Lösungsmittelgemisch durchgeführt: Zusätzlich zu 2 molaren TEA in ACN wurden 2,5 Vol% Wasser hinzugegeben. Obwohl die gleiche Katalysator-Stammlösung für beide Experimente genommen wurde und sich damit die Konzentration des Katalysators nicht geändert hat, ist das erhaltene Radikalsignal in ACN/H₂O/TEA signifikant schwächer als bei vergleichbaren Messungen ohne Wasser. Dieses kann in der unterschiedlichen Lösungsmittelpolarität begründet liegen. Die Time-sweep-Messungen weisen aber wesentliche Unterschiede auf, wie in Abbildung 115 verdeutlicht wird.

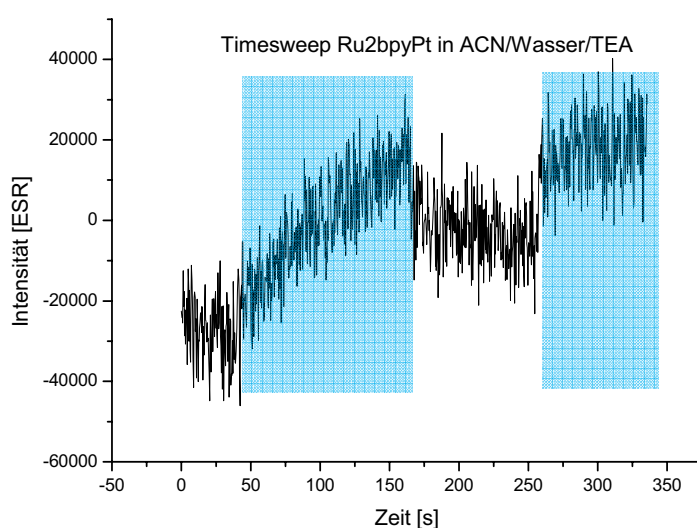


Abbildung 115 : Timesweep-Messungen an Ru2bpyPt in ACN/TEA/Wasser

Anstelle einer sprunghaften Signalzunahme analog den Messungen in trockenen Lösungsmitteln verläuft der Intensitätsanstieg und -abfall über eine längere Zeitspanne. Aus diesem Ergebnis könnte interpretiert werden, dass durch den Zusatz von Wasser ein anderer

Reaktionsweg eröffnet wird, was durch die bereits diskutierten Ergebnisse der Isotopenexperimente bestärkt wird. Da in den Hydrierungsexperimenten des Tolans unter Wasserzusatz ebenfalls nur cis-Stilben als Produkt nachgewiesen werden konnte, ist es wenig wahrscheinlich, dass durch den Zusatz von Wasser in Folge der Bildung von kolloidalem Platin ein intermolekular arbeitendes Katalysatorsystem entsteht.

Eine mögliche Alternative stellt die durch den Zusatz von Wasser erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit dar, so dass ein intermediär gebildetes Radikal schnell weiter reagiert, woraus ebenfalls nur ein schwaches Radikalsignal resultieren würde. In diesem Fall wäre der Reaktionsweg mit und ohne Zusatz von Wasser ähnlich.

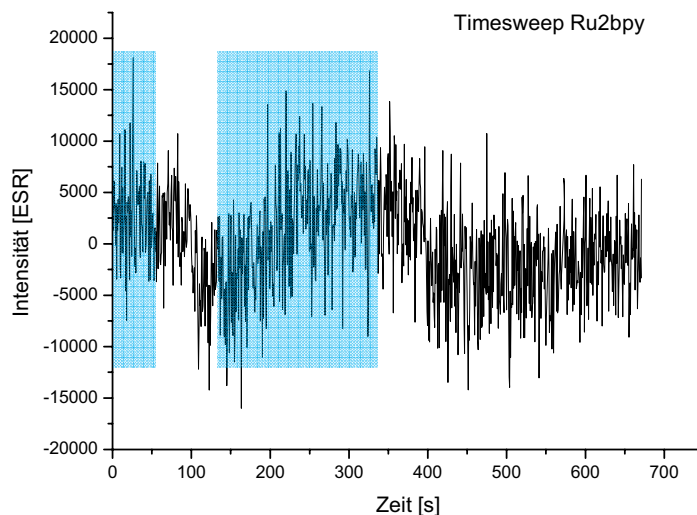


Abbildung 116 : Timesweep des homodinuklearen Rutheniumkomplexes Ru2bpy bei hohen Konzentrationen bei $G=3490$; Blau unterlegt : Messsignal unter Bestrahlung

Bei EPR-Messungen am Ru1bpyPt-Komplex ließ sich ebenfalls unter Bestrahlung in ACN/TEA die Ausbildung eines schwachen Radikals ausmachen, dessen EPR-Signal Ähnlichkeit mit dem des Ru2bpyPt besitzt. Auf Grund der Schwäche des Signals, bedingt durch die schlechte Löslichkeit, ist der angefertigte Time-sweep wenig aussagekräftig.

Ru2bpy kann hingegen in hoher Konzentration in ACN/TEA gelöst werden. Auch bei diesem Komplex wurde unter Bestrahlung ein Radikal nachgewiesen, dessen Signalintensität vergleichbar der von Ru1bpyPt ist. Es existiert aber ein wesentlicher Unterschied zwischen diesem Signal und dem des heterodinuklearen Komplexes: Dieses Radikalsignal steigt auch bei Verwendung trockener Lösungsmittel unter Bestrahlung langsam an, erreicht ein Maximum und bleibt nach Abschalten der Bestrahlung noch einige Zeit bestehen, bevor die Signalstärke wieder auf Ausgangswert zurückgeht. In Abbildung 116 ist dieser Sachverhalt verdeutlicht.

Eine mögliche Erklärung ist folgende: Durch die Abwesenheit eines Elektronenakzeptors (also des Katalysezentrums) werden die Elektronen durch Lichtanregung auf den Collectorliganden übertragen. Da sie durch den gehinderten Rückelektronentransfer nicht zeitnah zum Ruthenium zurück gelangen können, bleibt der ladungsgetrennte Zustand für eine kurze Zeit erhalten. Aus Arbeiten von Campagna und MacDonnell ist bekannt, dass man durch reduktive Löschung photoangeregter Ruthenium-Pyridophenazin-Komplexe mit TEA eine Photoreduktion des Phenazinteils des tpphz erreichen kann.^{172,173} Möglicherweise lassen sich auf den Collectorliganden intermediär Elektronen transferieren, welche dann das EPR-Signal hervorrufen. Da dieses System – anders als beim tpphz – per se nicht für eine Elektronenspeicherung prädestiniert ist, dürfte die Wahrscheinlichkeit dieses Ereignisses gering sein. Diesem Umstand ist möglicherweise die sehr schwache Intensität des EPR-Signals geschuldet.

Mit den EPR-Experimenten konnte gezeigt werden, dass unter Bestrahlung einer ACN/TEA-Lösung von Ru2bpyPt ein Radikal entsteht, welches nicht die Feinstruktur des bekannten TEA-Radikals besitzt. Dieses Radikal bildet sich abhängig von den Reaktionsbedingungen reversibel mit unterschiedlicher Geschwindigkeit, und seine Intensität nimmt bei längerer Bestrahlungszeit bis zu einem Grenzwert ab. Über die Lage des einzelnen Elektrons im Molekül kann aber keine Aussage gemacht werden.

3.4.11. Leitfähigkeitsmessungen an Ru2bpyPt

Für Leitfähigkeitsmessungen an dem katalytisch aktiven Katalysatorkomplex Ru2bpyPt, aus denen sich möglicherweise Informationen über die intermediär während der Katalyse gebildeten Spezies ableiten lassen, kann keine normale konduktometrische Zelle verwendet werden. Die Messzelle muss unter Schutzgas zu handhaben sein und die Elektroden sollten eine hohe Überspannung gegenüber Wasserstoff besitzen. Blei ist dafür besonders geeignet. Deshalb wurde für diese Aufgabenstellung ein spezieller Reaktor konstruiert, der

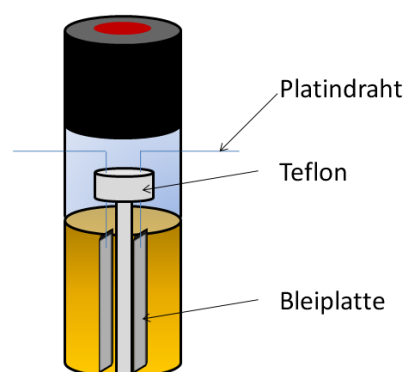


Abbildung 117 : Aufbau des Reaktors für Widerstandsmessungen

neben seiner Messzelleneigenschaft ebenso für die Wasserstoffbildung durch kathodische Reduktion des Rutheniumkomplexes verwendet werden kann. Der Aufbau ist in Abbildung 117 dargestellt, und die Details sind im experimentellen Teil aufgeführt.

Tabelle 15 : Widerstandsmessungen an Ru₂bpyPt in ACN/TEA/Wasser über die Zeit mit bzw. ohne Bestrahlung

Zeit [min]	Widerstand [mΩ]	Bestrahlungszeit [min]
0	3,8	0
2	0,3	2
30	3,4	2
90,150,210	0,3<x<1	62,122,182
1320	2,4	1138
1335-1500	1,06	1138

Tabelle 15 zeigt die in ersten Versuchen erhaltenen Resultate der Widerstandsmessungen. Da es sich um einen eigens für diese Untersuchungen konstruierten Reaktor handelt, können diese Daten lediglich zu qualitativen Aussagen herangezogen werden.

Deutlich zu sehen ist, dass unter Bestrahlung innerhalb von zwei Minuten der Widerstand der Reaktionslösung von 3,8 mΩ auf 0,3 mΩ abnimmt. Nach 28 Minuten Dunkelheit steigt der Widerstand wieder auf einen Wert von 3,4 mΩ, was im Rahmen der Messungenauigkeit nicht signifikant verschieden zum Ausgangswert ist. Mit fortschreitender Bestrahlungsdauer wächst der Widerstand von 0,3mΩ nach zwei Minuten auf 2,4 mΩ nach 1138 Minuten an - ist also im Vergleich zum Ausgangswert 8 Mal so hoch. Nach dem Abschalten der Bestrahlungsquelle fällt der Widerstand auf einen Wert von um die 1 mΩ und bleibt nahezu konstant.

In den ersten vier Stunden der katalytischen H₂-Erzeugung an Ru₂bpyPt ist die TON besonders groß (Kapitel 3.4.6.). Nach 22 Stunden Bestrahlungsdauer im Mikroreaktor ist die Wasserstofferzeugung jedoch nur noch gering. Dieses korreliert auch mit dem auf 2,4 mΩ steigenden Widerstand. Somit lassen sich folgende Aussagen aus diesem Experiment ableiten:

- Der Widerstand der Katalysemischung ist zu Beginn der Katalyse signifikant höher als nach Abschluss der Katalyse
- Unter Bestrahlung verringert sich der Widerstand in der Lösung, d.h. es bilden sich vermehrt Ladungsträger (z. B. Ionen)
- Zu Beginn der Bestrahlung ist dieser Abfall besonders hoch. Der Widerstand wächst mit Fortschreiten der Katalyse wieder an.

Möglicherweise zerfallen die intermediär gebildeten Ladungsträger in weitere Moleküle, die zwar in Bezug auf das Ausgangssystem den Widerstand erniedrigen, jedoch schlechtere Ladungstransporteigenschaften besitzen als die Intermediate. Generell kommen für diese Spezies mindestens zwei Verbindungen in Frage:

- a) Der Katalysatorkomplex: Es bildet sich der aktive Katalysator, der z. B. durch die Dissoziation von Chloridionen vom Platin die elektrische Leitfähigkeit des Lösung erhöht und der im Verlauf der Reaktion deaktiviert wird
- b) Der Elektronendonator: Triethylamin, welches bei der Reaktion verbraucht wird, bildet intermediär geladene Ionen, welche dann in weiteren Reaktionen in ungeladene Teilchen, z. B. in Enamine zerfallen

Weg a) kann nicht ausgeschlossen werden, erklärt aber nicht, warum nach 1138 Minuten Bestrahlung der Widerstand von 2,4 m Ω auf ungefähr 1 m Ω nach Aussetzen der Bestrahlung abnimmt. Bei diesem Weg würde man keine Veränderung beim Widerstand erwarten. Weg b) liefert eine plausible Erklärung für die erhaltenen Resultate. Zu Beginn der Reaktion ist nur ACN, Wasser, TEA und Katalysator vorhanden - der Widerstand ist hoch. Mit einsetzender Bestrahlung formiert sich ein positiv geladenes TEA-Derivat, welches die Leitfähigkeit erhöht und den Widerstand erniedrigt. Dieses zerfällt sukzessive und bildet neutrale Zerfallsprodukte. Mit zunehmender Konzentration dieser Spezies wird der Katalysator immer stärker von diesen Produkten abgeschirmt und verliert an Aktivität – es werden intermediär weniger positiv geladene TEA-Derivate gebildet – der Widerstand steigt.

Die gemessenen Werte stehen im Einklang zu in der Literatur beschriebenen Beobachtungen. Görner konnte bei der Photoreduktion von Aromaten durch aliphatische Amine (z. B. TEA) ebenfalls eine Leitfähigkeitserhöhung feststellen.¹⁷⁴

3.5. Optimierung der photokatalytischen Wasserstofferzeugung mit Hilfe von Ru₂bpyPt

Nachdem in den letzten Abschnitten vor allem die Beantwortung der Frage im Vordergrund stand, ob die Katalyse intra- bzw. intermolekular abläuft, sollen im Folgenden die Optimierung der Wasserstoffbildung untersucht werden; dies auch unter dem Aspekt, dass sich möglicherweise aus den Resultaten dieser Optimierungsversuche vielleicht weitere Hinweise auf den Ablauf der Wasserstoffbildung ergeben könnten.

3.5.1. Einfluss der Gasraumgröße auf die TON

Bereits in Kapitel 3.4.6 sind Experimente beschrieben, die Hinweise geben, dass die entstehende Wasserstoffatmosphäre die katalytische Aktivität des Systems beeinflussen könnte. Aus Abbildung 118 wird deutlich, dass die Größe des Gasraumes bei einem Gesamtvolumen von 5 ml einen erheblichen Einfluss auf die erreichbare TON hat. Während beim kleinsten Gasvolumen (1 ml) die niedrigsten TON für die Wasserstoffbildung mit Hilfe von Ru₂bpyPt erzielt wurden, sind die Unterschiede zwischen dem 3 ml und 4 ml großen Gasraum im Rahmen der Messungenauigkeit nicht signifikant verschieden. Je größer der Gasraum ist, desto höher ist auch der absolute Fehler, da die lediglich 100 µl Proben entnommen wurden, deren Wasserstoffgehalt auf das Gesamtvolumen des Gasraums extrapoliert wurde.

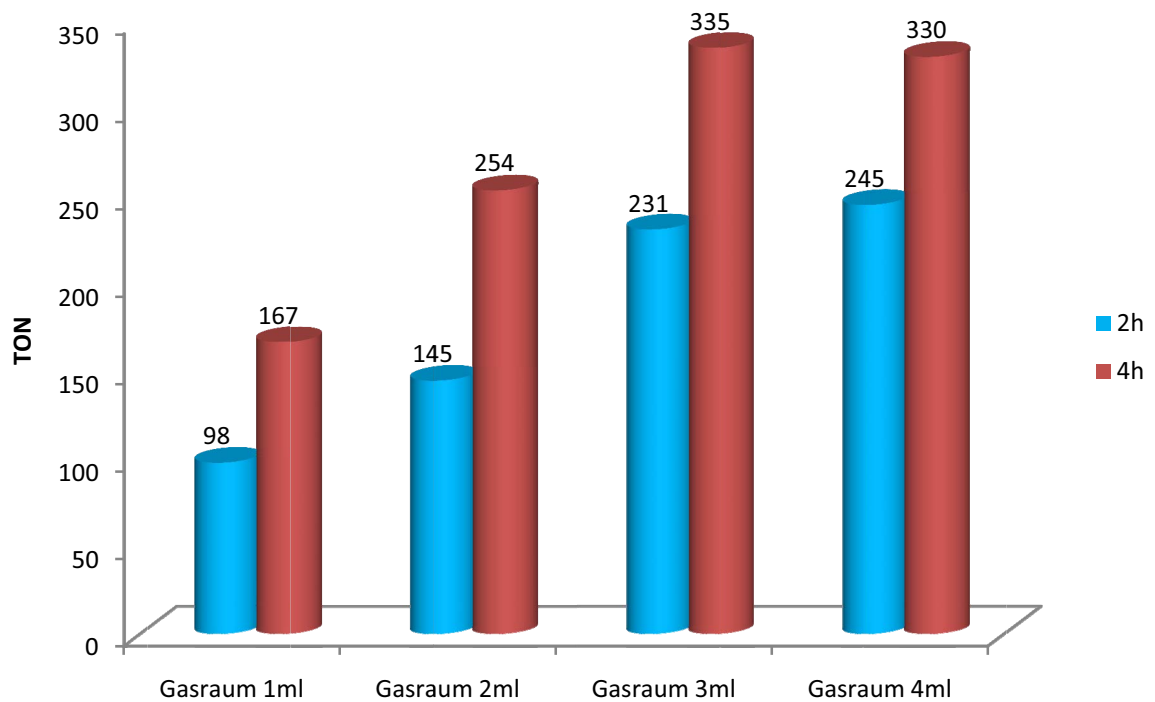


Abbildung 118 : TON des Wasserstoffbildung mit Hilfe von Ru₂bpyPt in Abhängigkeit des Gasraumes nach unterschiedlichen Bestrahlungszeiten. ($c_{\text{kat}}=3,5 \times 10^{-5}$ mol/l; 2,5 Vol% Wasser, TEA (2mol/l), Gesamtvolumen 5 ml)

Dass der Wasserstoffgehalt des Gasraumes einen Einfluss auf die katalytische Aktivität haben könnte, wird durch ein durchgeführtes Experiment zur Wasserstofferzeugung mit [dmcbpy₂Ru(bpm)PdCl₂](PF₆)₂ gestützt. Nach 17 stündiger Bestrahlungsdauer konnte in diesem Fall bei unterschiedlicher Katalysatorkonzentration die gleiche Wasserstoffmenge in der Gasphase festgestellt werden (was keiner einheitlichen TON entspricht), obwohl die TON zuvor nach vierstündiger Bestrahlung bei allen Konzentrationen mit einem Wert um die 12(±1) identisch gewesen war.

Ab einer bestimmten Menge Wasserstoff in der Gasphase scheint diese also Auswirkung auf die Katalysatoraktivität zu haben. Da es apparatetechnisch bislang noch nicht „machbar“ ist, Wasserstoff permanent dem Gasraum zu entziehen und zu detektieren, musste weiterhin auf die Verwendung von Mikroreaktoren gesetzt werden. Eine Balance zwischen einem großen Gasraum und einer genauen Analytik ist also essenziell. Nach den Resultaten dieses Versuchs scheint die Verwendung eines Gasraumes von 3 ml am geeignetsten für weitere Versuche.

3.5.2. Der Einfluss des Wassergehalts auf die TON

Wie bereits in Kapitel 3.4.9 diskutiert, kann mit Hilfe von Ru2bpyPt als Katalysator entweder aus TEA oder aus Wasser als Substratquelle Wasserstoff erzeugt werden. Abhängig von der Menge des vorhandenen Wassers lassen sich unterschiedliche maximale TONs (80 bei 0 Vol%, 490 bei 2,5 Vol% Wasser) erreichen. Für die Untersuchung des Ablaufs der katalytischen Erzeugung von Wasserstoff ist es daher besonders interessant zu erfahren, welchen Einfluss der Wassergehalt der Reaktionsmischung auf die Menge des gebildeten Wasserstoffs hat. Die folgenden Versuche wurden unter folgenden Versuchsbedingungen durchgeführt: TEA-Konzentration: 2 mol/l; Gasraum: 3 ml; Bestrahlungszeit: 4 h; Katalysatorstoffmenge ($n=2,45 \times 10^{-8}$ mol). Lediglich der Wassergehalt wurde schrittweise erhöht. Die Ergebnisse der Versuche sind in Abbildung 119 wiedergegeben.

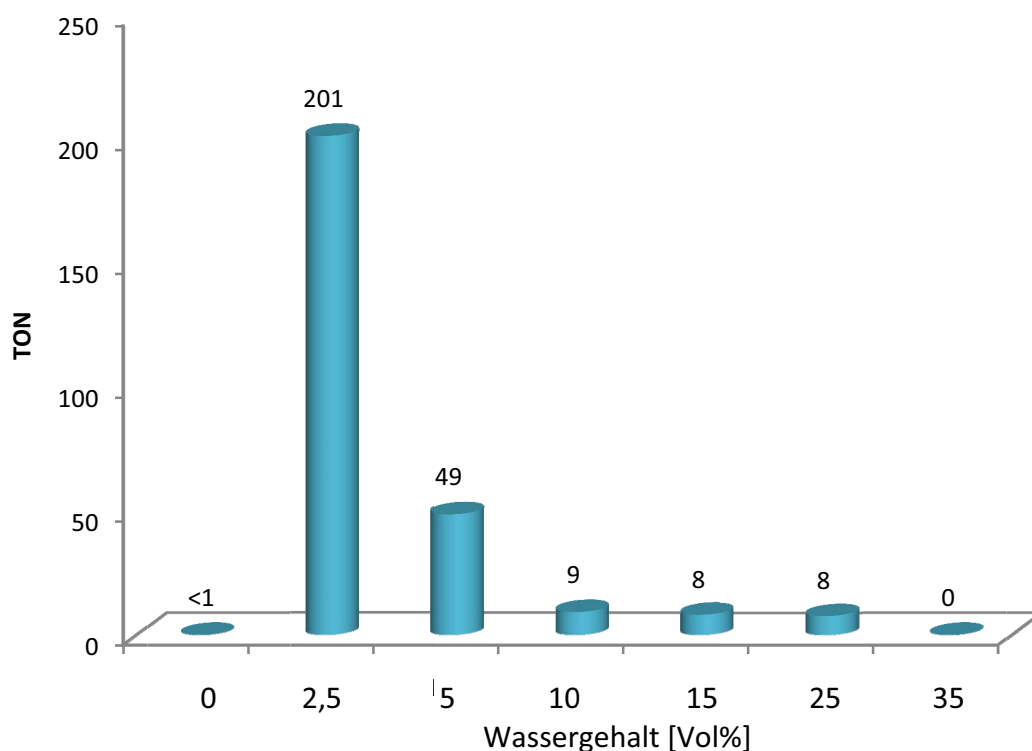


Abbildung 119 : TON der Wasserstoffherzeugung mit Hilfe von Ru2bpyPt in Abhängigkeit des Wassergehalts, $n(\text{Ru2bpyPt}) = 2,45 \times 10^{-8}$ mol, TEA (2 mol/l), Gasraum 3 ml, 4h Bestrahlung

Es ist deutlich zu sehen, dass die TON der Wasserstoff-Erzeugung ohne Wasserzusatz sehr gering ist. Bei einem Wassergehalt von 2,5 Vol% erreichen die Werte ein Optimum, und sinken anschließend wieder stark ab. Die Protonenquelle des gebildeten Wasserstoffs ist nach den Ergebnissen der Isotopenexperimente (Kapitel 3.4.9) das Wasser. Möglicherweise

erfolgt aber die Bildung des Wasserstoffs durch eine Reaktionskaskade, bei der Protonen, die bei einer Zersetzung von TEA freierwerden können, über einen dem Grotthus-Mechanismus verwandten Prozess zum Platinzentrum transportiert und dort reduziert werden (Abbildung 120).

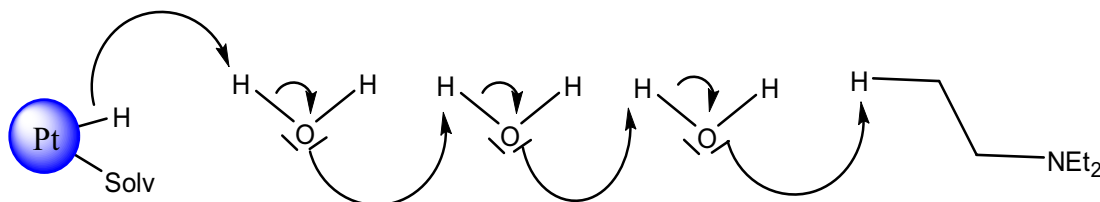


Abbildung 120: Darstellung eines möglichen Grotthus-Mechanismus während der Photokatalyse

Im Hinblick auf die Überlegungen des Grotthus-Mechanismus erscheinen die Ergebnisse für die unterschiedlichen Wassergehalte der Reaktionsmischung zunächst auf den ersten Blick widersprüchlich, denn mit steigendem Wassergehalt – also mit steigender Substratkonzentration – würde man einen effektiveren Grotthus-Mechanismus und damit einen kontinuierlichen Anstieg der TON erwarten.

Abe et al. konnten an Titandioxid einen Platinkomplex verankern, welcher als Photosensibilisator ein Merocyanin – also kein Rutheniumchromophor – besitzt und an ihm photokatalytisch Wasserstoff erzeugen.¹⁷⁵ Die Variation des Wassergehalts in ACN lieferte ähnliche Resultate wie die hier vorgestellten Ergebnisse. Bei einem ACN-Anteil von 90% konnte die höchste TON bei diesem intermolekularen System ermittelt werden, da bei dieser Mischung die gemessene Quantenausbeute besonders hoch gewesen war.

Amouyal konnte einen ähnlichen Zusammenhang bei einem intermolekular ablaufenden Katalysemechanismus für die Wasserstoffentwicklung an kolloidalem Platin mit Rutheniumpolypyridyl-Komplexen als Photosensibilatoren feststellen.³² Somit scheint die Mikroumgebung einen entscheidenden Einfluss auf die Katalyse haben. Lebenszeitmessungen an $[\text{bpy}_3\text{Ru}](\text{PF}_6)_2$ bei Raumtemperatur von H. Rau et al., die große Veränderungen der Lebenszeit bei wasserreicher Umgebung und nur kleine bei ACN-reicher festgestellt hatten, zeigen, dass dort die hohe Reorganisationsenergie des Wassers für eine schnelle strahlungslose Deaktivierung verantwortlich ist.¹⁷⁶

Als Konsequenz dessen könnte ein optimaler Wasseranteil, bei dem ein effektiver Grotthus-Mechanismus ablaufen kann, die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen aber noch nicht

eine hohe katalytische Aktivität verhindert, zu hohen TON der Wasserstoffherzeugung führen. ACN könnte dabei als Wasserstoffbrückenbindungs-Brecher dienen und somit durch die Reduzierung der strahlungslosen Deaktivierungsprozesse für eine Erhöhung der Lebenszeit^{78,79} des angeregten Zustands sorgen.

Möglicherweise ist bei einem Wasseranteil von ca. 2,5 Vol% für Ru2bpyPt die Lebensdauer und die Energie des ³MLCT-Zustands für eine Photokatalyse optimal. Dies ist sehr wahrscheinlich die Erklärung für die sinkenden TONs bei hohen Wassergehalten.

Um zu untersuchen, wie sich die TON der Wasserstoffbildung mit Hilfe von Ru2bpyPt verhält, wenn statt des Wasserzusatzes andere Lösungsmittel als Additive beigelegt werden, wurde (an Stelle von Wasser) 2,5 Vol% Methanol, Ethanol, Isopropanol, ACN, Methylenchlorid und Toluol zu einer Mischung aus ACN, TEA und Ru2bpyPt gegeben und die Lösung für vier Stunden bestrahlt. Bei keinem der aufgeführten Lösungsmittelkombinationen (mit Ausnahme des Zusatzes von 2,5 Vol% Wasser) ließ sich eine Wasserstoffbildung detektieren. Wenig überraschend ist, dass in Toluol und Methylenchlorid keine Wasserstoffbildung erfolgt, da auch nach vier Stunden in einem reinen ACN/TEA-Gemisch nur Spuren von Wasserstoff nachgewiesen werden konnten.

Die Ergebnisse der Katalysen unter Alkoholzusätzen erhöhen die Wahrscheinlichkeit eines ablaufenden Grotthus-Mechanismus, der in Alkoholen nicht gefunden wurde. Möglicherweise bedingt auch der hohe pK_s-Wert der Alkohole im Vergleich zum Wasser einen Mangel an zur Verfügung stehenden Protonen und somit einen Verlust an katalytischer Aktivität. Die Korrelation zwischen Protonenkonzentration und Katalysatoraktivität sollte in weiteren Experimenten untersucht werden.

3.5.3. Einfluss der Protonenkonzentration auf die TONs

Die die Protonenkonzentration der Reaktionslösung ein maßgebliches Kriterium für eine hohe TON der Katalyse ist, wurde versucht, durch Variation der Protonenkonzentration eine Erhöhung der TON zu erreichen. Die Versuche wurden jeweils in 1,4 ml ACN, 0,55 ml TEA als Elektronendonator, einem Gasraum von 3 ml und $4,9 \times 10^{-8}$ mol Ru2bpyPt durchgeführt.

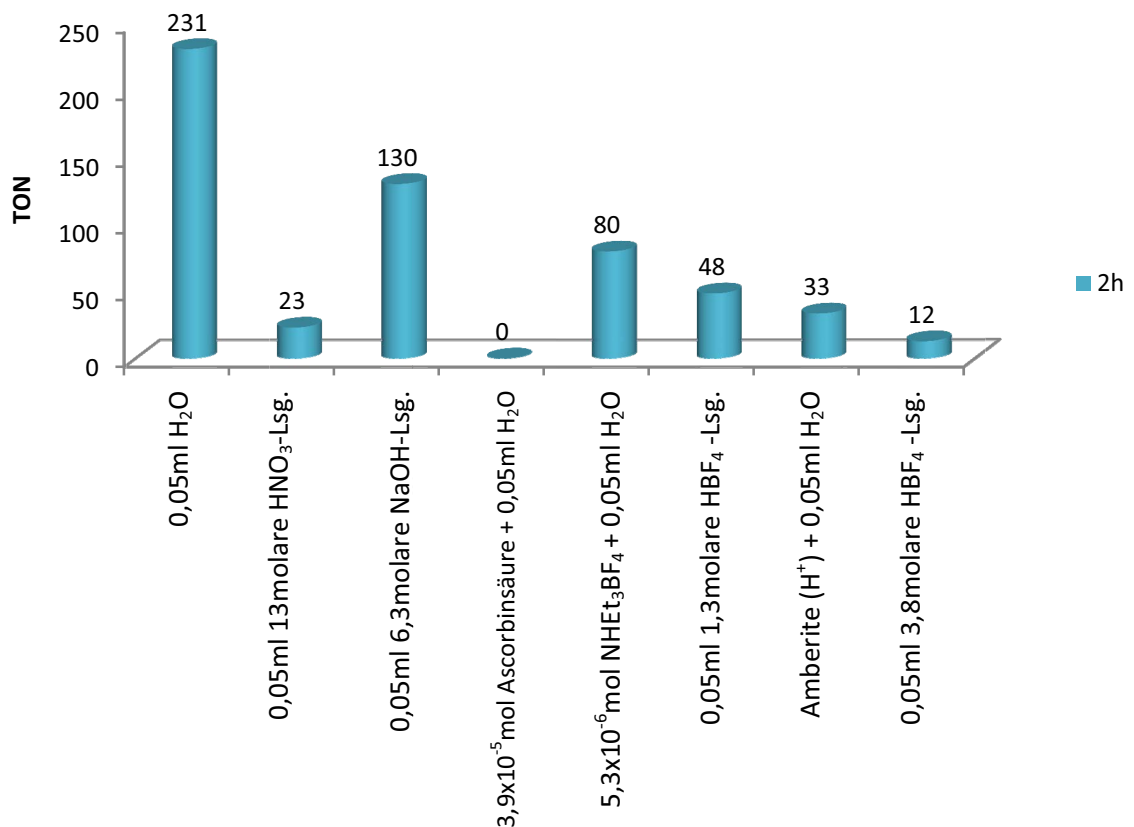


Abbildung 121 : TON der H₂-Erzeugung mit Hilfe von Ru₂bpyPt nach 2 Stunden in Abhängigkeit vom Protonengehalt
 $n_{\text{Ru}_2\text{bpyPt}} = 4,9 \times 10^{-8} \text{ mol}$; $c_{\text{TEA}} = 2 \text{ mol/l}$; $V_{\text{ACN}} = 1,4 \text{ ml}$; Gasraum 3 ml)
 (links: ohne weiteren Zusatz)

Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass die Protonenkonzentration einen wesentlichen Einfluss auf die TON der katalytischen Wasserstoffherzeugung hat. Bei niedrigen pH-Werten, also hohen Protonenkonzentrationen bricht die TON drastisch ein. Weniger deutlich ist der Aktivitätsabfall bei hohen pH-Werten. Bei der Verwendung von Säuren scheint die Art des Gegenions einen untergeordneten Einfluss auf die TON zu haben. Salpetersäure besitzt mit Nitrat ein Gegenion, welches potenziell an das Platin-Zentrum koordinieren könnte. Dagegen ist das BF₄⁻ - Ion ein nicht koordinierendes Anion. Damit wird bei Zusatz von NHEt₃BF₄ die TON nur durch die veränderte Protonenkonzentration beeinflusst. Auch die Verwendung eines sauren Zeoliths (Amberlite H⁺) führt zu einem Rückgang der TON. Eine zu hohe Protonenkonzentration scheint somit inhibierend zu wirken.

Mehrere Erklärungen sind vorstellbar. Tor et al. konnten zeigen, dass die Zugabe von externen Protonen zu Ruthenium-Phenanthrolin-Komplexen Einfluss auf die

photophysikalischen Eigenschaften des Komplexes hat und zu einer Verkürzung der Lebenszeit des angeregten Zustands führt.¹²⁶ Würde ein ähnlicher Einfluss bei Ru2bpyPt existieren, könnte damit die Abnahme der TON erklärt werden, da durch die verringerte Lebenszeit des ladungstrennten Zustands die Wahrscheinlichkeit für Elektronentransferreaktionen kürzer wird. Weiterhin führt Protonenzusatz möglicherweise zur Bildung des entsprechenden Ammoniumsalzes des TEA, welches damit als reduktiver Quencher für die Katalyse nicht mehr zur Verfügung steht.

Bei der Verwendung von TEOA als zusätzlichen Elektronendonator konnten Grätzel et al. bei Bestrahlung eines Systems bestehend aus [bpy₃Ru](PF₆)₂ und Methylviologen (MV²⁺) in Wasser zeigen, dass durch einen hinreichend hohen pH-Wert, die als Nebenreaktion ablaufende Reoxidation des photochemisch gebildeten MV⁺ durch TEOA⁺ verhindert wird.¹⁹³ Möglicherweise existieren ähnliche Reaktionen bei der photokatalytischen Wasserstofferzeugung mit Hilfe von Ru2bpyPt und TEA.

3.5.4. Einfluss des Lösungsmittels auf die TON

Der Zusatz von 2,5 Vol% Wasser zu einem ACN/TEA-Lösungsmittelgemisch führte nach den Ergebnissen aus Kapitel 3.5.2 zu einer erheblichen Steigerung der TON. Ob die Verwendung von ACN als Lösungsmittel einen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators besitzt, sollte überprüft werden. Dazu wurde Ru2bpyPt gelöst in einem Methanol/TEA- und Methylenchlorid/TEA- Gemisch auf seine Wirksamkeit in der katalytischen Wasserstofferzeugung getestet.

Während bei Verwendung einer wasserfreien Methanol-TEA-Mischung ($c_{\text{TEA}}=2\text{mol/l}$) nach zwei Tagen Bestrahlung im Makroreaktor eine TON von 33 ermittelt werden konnte, ließ sich in Methylenchlorid unter den analogen Bedingungen keine Wasserstoffbildung beobachten. Stattdessen bildeten sich binnen weniger Stunden Kristalle, deren Kristallstrukturanalyse die in Abbildung 122 (links) gezeigte Molekülstruktur von [Et₂N(CH₂Cl)₂]Cl lieferte.

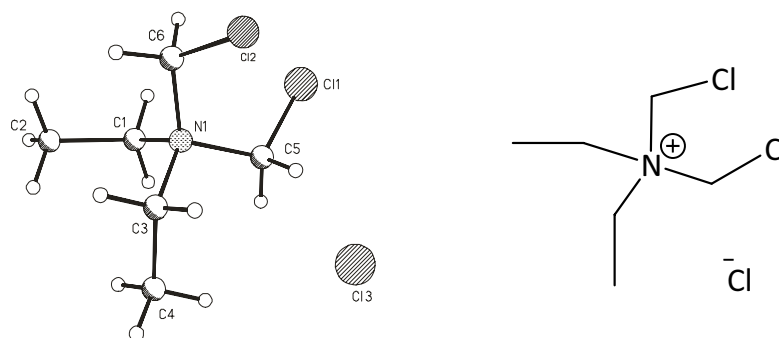


Abbildung 122: Kristallstrukturanalyse und Strukturformel von $[\text{Et}_2\text{N}(\text{CHCl})_2]\text{Cl}$

Mittels NMR- und Massenspektroskopie wurde gefunden, dass der überwiegende Teil der Kristalle aus der bereits von Bolte¹⁷⁷ gefundenen Verbindung $[\text{Et}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{Cl})]\text{Cl}$ besteht und nur in sehr geringen Mengen $[\text{Et}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{Cl})_2]\text{Cl}$ entsteht.

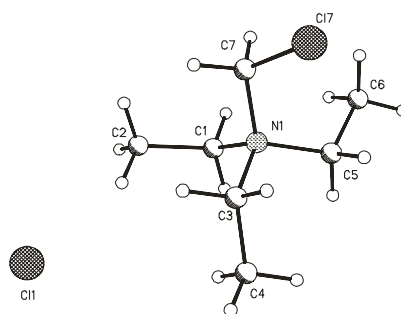


Abbildung 123 : Kristallstruktur von $[\text{Et}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{Cl})]\text{Cl}$ ¹⁷⁷

Obwohl bei diesem Experiment kein Wasserstoff detektiert werden konnte, stellt die Bildung von $[\text{Et}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{Cl})_2]\text{Cl}$ einen wichtigen Hinweis auf den Verbleib des TEA dar. Offenbar findet während der Reaktion eine Substitution eines Ethylrests gegen zwei Chlormethylreste unter Bildung eines Ammoniumsalzes statt.

Wegen der allgemeinen Bedeutung für das photokatalytische Verhalten von Rutheniumkomplexen in Methylenechlorid wurde die Reaktion genauer untersucht. Die Ergebnisse sind in Kapitel 3.7 zusammengefasst.

3.5.5. Einfluss der Elektronendonoren auf die TON der katalytischen H₂-Erzeugung an Ru₂bpyPt

Es ist bekannt, dass die Elektronendonoren einen großen Einfluss auf die erreichbare TON haben.⁸⁹ Zwei Aspekte sollen im Rahmen der vorliegenden Arbeit behandelt werden: Die Konzentration des Elektronendonors TEA und die Variation der Elektronendonorspezies.

Schäfer konnte bereits orientierende Untersuchungen zur Abhängigkeit der Katalyse der Wasserstoff-Erzeugung von der TEA-Konzentration an [bpy*₂Ru(tpphz)PdCl₂](PF₆)₂ durchführen.¹⁷⁸ Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte dieser Zusammenhang gezielt an Ru₂bpyPt untersucht werden. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. In der ersten Messreihe wurde mit niedrigen TEA-Konzentrationen bei einem Gasraum von 3 ml im Reaktor gearbeitet, in der zweiten mit höheren TEA-Konzentrationen bei einem Gasraum von 2 ml im Reaktor. Zu diesem Zweck wurde eine konstante Menge Katalysatorstammlösung, sowie ein variables Volumen TEA in die Mikroreaktoren gegeben. Anschließend wurde mit ACN soweit aufgefüllt, dass der Gasraum bei allen Proben identisch war. Die Ergebnisse sind für niedrige TEA-Konzentrationen in Abbildung 124 und für hohe in Abbildung 125 dargestellt.

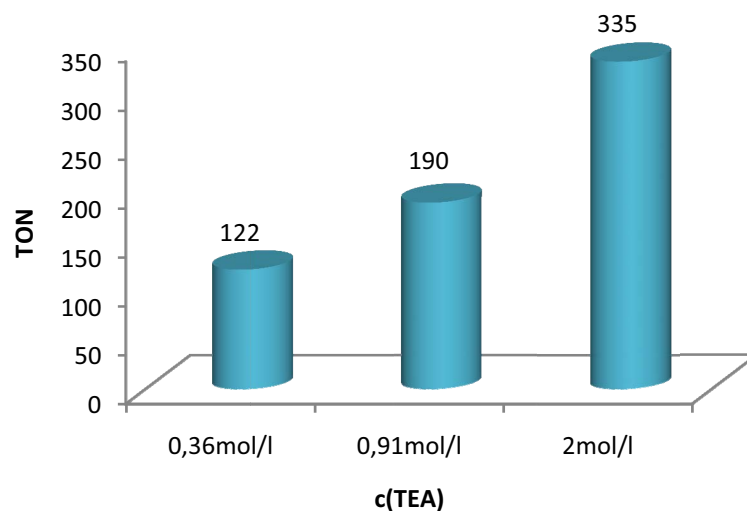


Abbildung 124 : TON der Wasserstoffproduktion mit Hilfe von Ru₂bpyPt nach 4h in Abhängigkeit von niedrigen TEA-Konzentrationen, $n_{\text{Kat}}=4,9 \times 10^{-8}$ mol, Gasraum 3 ml, 2,5 Vol% Wasser

Deutlich zu erkennen ist die Steigerung der TON mit steigender TEA-Konzentration. Das ist in Anbetracht der Katalysatorstoffmenge bemerkenswert, da bereits eine Konzentration von 0,36 mol/l TEA einen 700-fachen Überschuss an TEA darstellt. Die Steigerung der TON scheint linear bis zu einer Konzentration von 2,5 mol/l zuzunehmen. Im Intervall zwischen

2,5 mol/l und 3,7 mol/l liegt offenbar das Maximum der TON. Möglicherweise existiert ein bestimmter pH-Bereich, in dem der Katalysator besonders effektiv arbeitet.

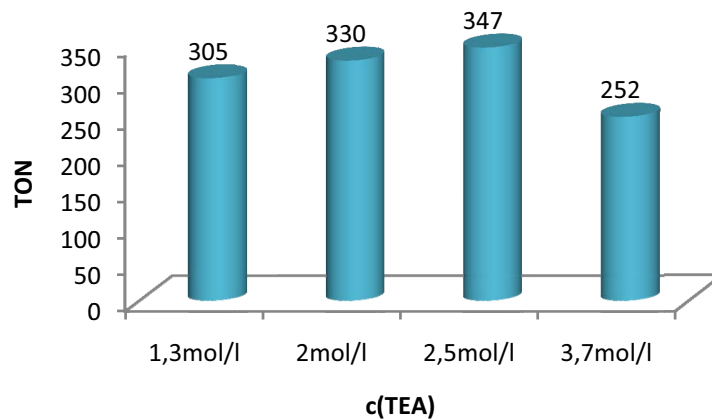


Abbildung 125 : TON der Wasserstoffherzeugung mit Hilfe von Ru2bpyPt nach 18h in Abhängigkeit hoher TEA Konzentrationen $n_{\text{Kat}}=4,9 \times 10^{-8}$ mol, Gasraum 2ml, 2,5 Vol% Wasser

Diese Resultate zeigen, dass es zwar möglich ist, die Reaktionsparameter zu optimieren, dass jedoch die Vielfalt von Einflüssen die Optimierung schwierig gestaltet. Die Einflüsse weiterer Parameter sollen in den folgenden Versuchen beschrieben werden.

3.5.6. Zusatz von Additiven und Variation des Elektronendonors

Der Elektronendonator besitzt eine zentrale Funktion bei den beschriebenen Experimenten zur katalytischen Wasserstoffherzeugung mit Hilfe von Ru2bpyPt. Abbildung 126 gibt einen Überblick über die durchgeführten Versuche, mit anderen Elektronendonoren als TEA. Daraus wird deutlich, dass lediglich für DMA eine Wasserstoffentwicklung nachgewiesen werden konnte, die aber nahezu um den Faktor 10 geringer ist als bei Verwendung von TEA. Dieses Ergebnis überrascht insoweit, als dass bei Anwesenheit bekannter Elektronendonoren wie Ascorbinsäure, TEOA oder EDTA keine Wasserstoffherzeugung unter den beschriebenen Bedingungen nachgewiesen werden konnte.^{32,193}

Hoffmann konnte bei Experimenten mit $[\text{bpy}_3\text{Ru}](\text{PF}_6)_2$ zeigen, dass sich der angeregte Zustand von $[\text{bpy}_3\text{Ru}](\text{PF}_6)_2$ in einem ACN/Wasser- Gemisch (1:1) mit TEOA nicht quench lässt.¹⁷⁹ Falls sich dieses Ergebnis auf Ru2bpyPt übertragen ließe, könnte dies eine mögliche Begründung für die fehlende Wasserstoffherzeugung am System Ru2bpyPt mit TEOA sein.

Weitere Versuche zur Lebenszeit des angeregten Zustands an Ru2bpyPt sind daher notwendig.

Die Versuche, durch Variation des pH-Werts Wasser als Elektronendonator zu verwenden, führten zu keinem Erfolg. So lässt sich weder bei kleinen pH-Werten (wie bei Zugabe von HBF₄-Lösung) noch bei hohen pH-Werten, die mit wässriger NaOH-Lösung erzeugt wurden, eine Wasserstoffbildung nachweisen.

Besonders interessant sind die Resultate mit Triphenylmethan und Triphenylamin. Beide Stoffe sind in der Lage, stabile Radikale zu bilden und geben ihr Elektron spontan ab, um durch Radikalbildung eine tief gefärbte mesomeriestabilisierte Verbindung zu erzeugen. Diese Stoffe könnten daher gute Elektronendonoren sein, an denen sich die TON möglicherweise mittels Absorptionsspektroskopie verfolgen ließe. Der Einsatz dieser Verbindungen führt aber weder zu einer Farbänderung noch zu einer Wasserstoffherzeugung.

Auch Versuche, mittels Strom eine kathodische Reduktion des Rutheniumkomplexes zu erreichen, führten zu keinem Ergebnis. Die Versuche dazu wurden in dem Reaktor durchgeführt, in dem auch die Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt wurden (3.4.11). Eine Alternative wäre die Nutzung von Titandioxidschichten als Kathode. Diese Möglichkeit wird bei den Wasserstoffmessungen von dmcbpyRu2bpyPt diskutiert werden.

Fazit: TEA ist daher bislang der beste Elektronendonator für die katalytische Wasserstoffbildung am Ru2bpyPt-System.

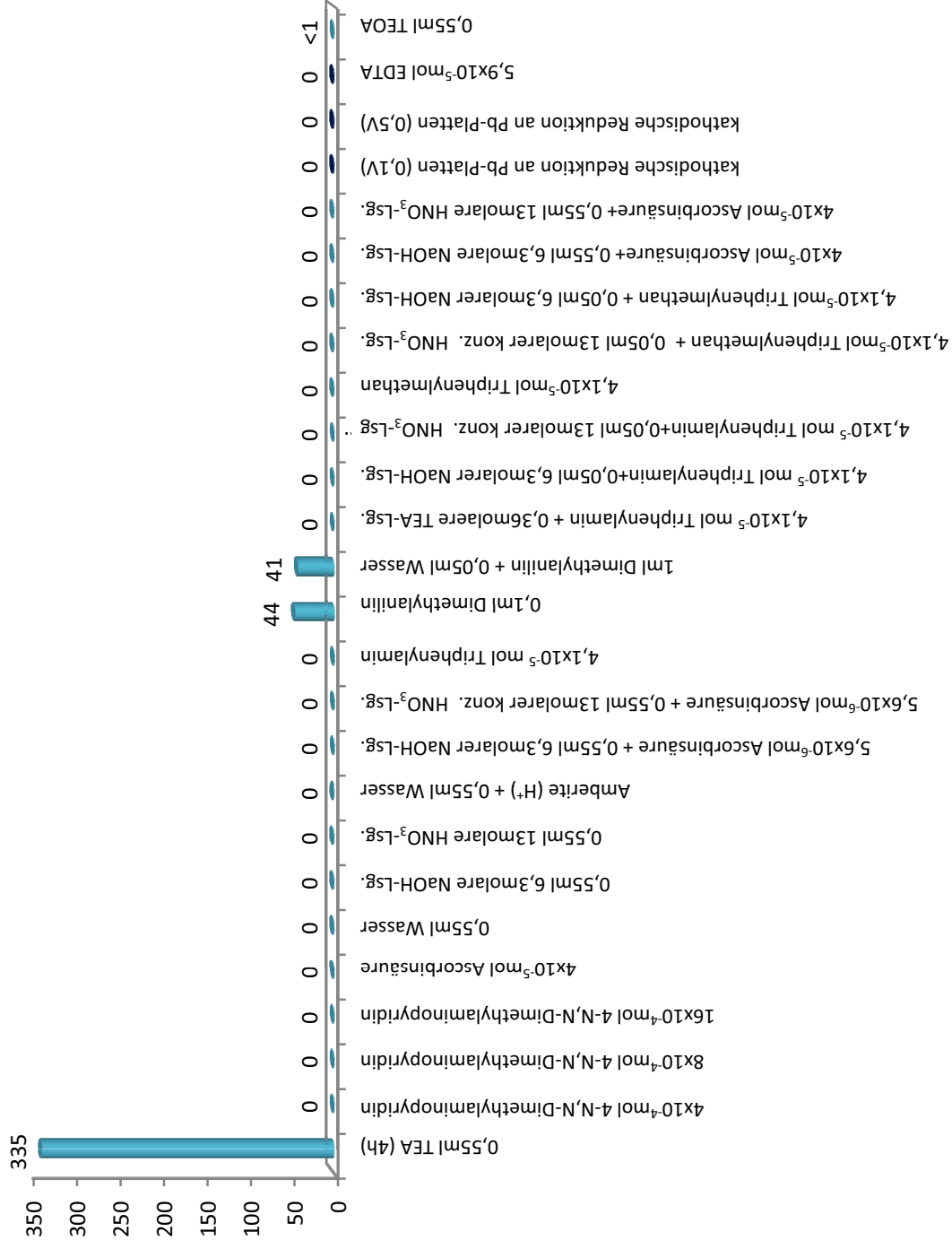


Abbildung 126 : TON der Wasserstoff-Erzeugung mit Hilfe von Ru₂bpyPt im Mikroreaktor unter Verwendung unterschiedlicher Elektronendonoren nach 4-stündiger Bestrahlung
 $n_{\text{kat}}=4,9 \times 10^{-8}$ mol, Gasraum 3 ml, (wenn nicht anders angegeben, werden 1,4 ml Stammlösung und 0,05 ml Wasser verwendet. Das Volumen wird - sofern benötigt - mit reinem ACN auf 2 ml aufgefüllt)

Im Folgenden werden Versuche beschrieben, den aktiven Katalysator mit Hilfe von Reaktionszusätzen zu stabilisieren. Die Auswirkungen auf die TON wurden beobachtet (Abbildung 127).

Der Katalysator Ru2bpyPt ist sensitiv gegenüber Sauerstoff, denn bei Anwesenheit von Sauerstoff erzeugte dieser keinen Wasserstoff. Auch die Zugabe von stabilisierenden Agentien (wie PPh₃) führte bei Anwesenheit von Sauerstoff zu keiner Wasserstofferzeugung. Stattdessen fällt ein brauner Niederschlag aus. Auch ein wasserfreies System konnte die Katalyse in sauerstoffhaltiger Atmosphäre nicht aktivieren.

Diese sensible Reaktion gegenüber Sauerstoff könnte mit der Bildung eines Peroxoplatinkomplexes erklärt werden. Entsprechende Verbindungen konnten unter anderem bereits von Carpenter¹⁸⁰ und Sonogashira¹⁸¹ nachgewiesen werden.^{182,183} Auch die Bildung von ¹O₂, welcher dann den Katalysator zerstört, ist eine mögliche Reaktion. Die Bildung von Singulett-Sauerstoff durch Bestrahlung von bpy*₂RuCl₂ unter Sauerstoffzufuhr wurde bereits von Meyer et al. beobachtet und für die Oxidation von Citronellol benutzt.¹⁸⁴

Schließlich ist auch eine Hydridübertragungsreaktion auf den Sauerstoff denkbar, so dass H₂O₂ gebildet werden kann. Versuche, die Entstehung von Wasserstoffperoxid qualitativ nachzuweisen wurden bislang aus Zeitgründen nicht durchgeführt. Interessant sind in diesem Zusammenhang aber die Arbeiten von Olmsted. Er konnte nachweisen, dass Sauerstoff ein Quencher von angeregten, homoleptischen Ru(II)-Komplexen ist.¹⁸⁵ Möglicherweise verkürzt die Anwesenheit von Sauerstoff die Lebensdauer des angeregten Zustands und inhibiert damit die Wasserstofferzeugung.

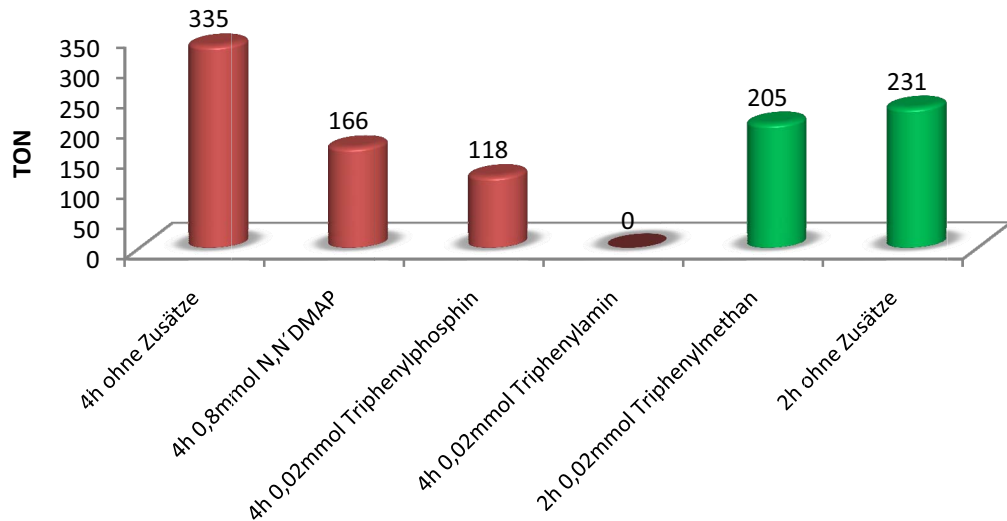


Abbildung 127 : Einfluss von Additiven auf die Wasserstoffzeugung $n_{\text{kat}}=4,9 \times 10^{-8}$ mol, Gasraum 3ml, $c_{\text{TEA}}=2$ mol/l

Aus den Daten (Abbildung 126, Abbildung 127) wird deutlich, dass der Zusatz der gewählten Additiven die Katalyse inhibiert. Substanzen, die stabilisierend auf das Katalysezentrum wirken sollen - wie Triphenylphosphin - verringern deutlich die TON des gesamten Systems. Der Zusatz von potenziellen Elektronendonoren wie 4-N,N-Dimethylaminopyridin (DMAP) verringert die TON ebenfalls erheblich. Vergleichbare Ergebnisse werden durch Zusatz von Triphenylamin erzielt. Für TEA ist beschrieben, quasi als Elektronenrelais zu fungieren, bei dem ein TEA-Radikal mit einem weiteren TEA reagieren kann (Abbildung 128).¹⁷⁴



Abbildung 128: Radikalübertragungsreaktionen bei TEA nach Görner

So sollte analog der Gleichung bei Zusatz von Triphenylamin ein Triphenylaminradikal entstehen. Beim durchgeführten Experiment konnte jedoch weder eine Farbveränderung der Lösung noch eine Wasserstoffbildung beobachtet werden.

Aus den erhaltenen Daten lassen sich folgende Rückschlüsse ziehen: Alle diese Agentien haben gemeinsam, dass sie entweder die Protonenkonzentration beeinflussen oder um die Koordinationsstellen am Katalysator mit dem Substrat konkurrieren können. Es scheint also für eine effektive Wasserstoffproduktion notwendig, sowohl in einem bestimmten

(basischen) pH-Wert- Bereich zu arbeiten, als auch möglichst wenige Komponenten zu verwenden, die mit dem Wasser um das Katalysezentrum konkurrieren können.

3.5.7. Einfluss der Wellenlänge der Bestrahlungsquelle auf die TON der Wasserstofferzeugung mit Hilfe von Ru2bpyPt

Bei den bisher beschriebenen Versuchen wurden stets LED-Stäbe mit 470 nm als emittierte Wellenlänge verwendet. Es sollte nunmehr auch untersucht werden, wie eine Wellenlängenvariation bei der Bestrahlung sich auf die TON der Wasserstofferzeugung mit Hilfe des Ru2bpyPt-Komplexes auswirkt. Zu diesem Zweck wurden für den Mikroreaktor spezielle LED-Stäbe konstruiert, welche jeweils eine POWER-LED unterschiedlicher Farbe enthalten. Die Ergebnisse eines Bestrahlungsexperiments von Ru2bpyPt in ACN, 2 molarem TEA und 2,5 Vol% Wasser über jeweils vier Stunden sind in Abbildung 129 zusammengefasst.

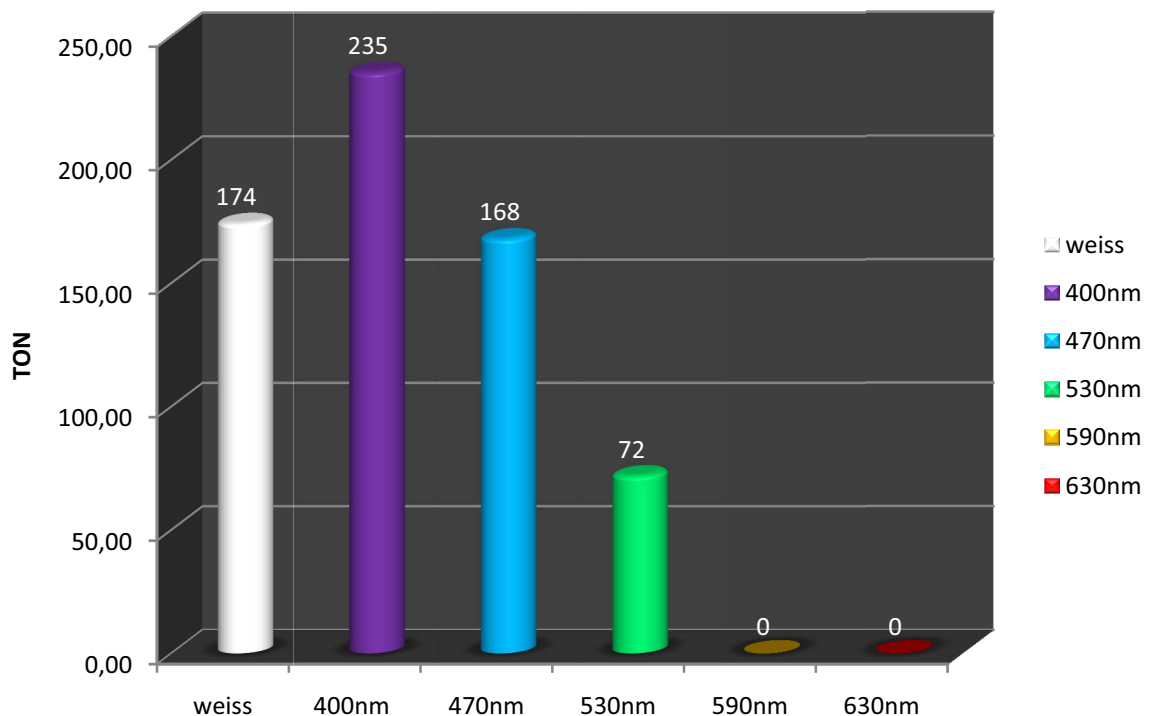


Abbildung 129 : TON der Wasserstofferzeugung mit Hilfe von Ru2bpyPt in Abhängigkeit der verwendeten Wellenlänge nach 4h Bestrahlung, $n_{\text{Kat}}=4,9 \times 10^{-8}$ mol, $c_{\text{TEA}}=2$ mol/l, Gasraum 3 ml

Da die LEDs unterschiedliche Intensitäten besitzen (siehe experimenteller Teil), sind die Ergebnisse nur qualitativer Natur. Um die Lichtleistung zu normieren, wurde die TON durch die Leistung geteilt. Damit ergibt sich folgende Reihe:

Tabelle 16: TON unter Berücksichtigung der Lichtleistung. Bei den UV-LEDs wurde wegen der anderen Bauform eine Lichtleistung von zwei einzel LEDs angenommen.

Wellenlänge [nm]	TON/Lichtleistung [TON/mW]
400	2,94
470	2,75
530	2,11

Die UV-LEDs besitzen die höchste Intensität und liefern die besten Resultate. Dieses lässt sich mit der Ausprägung der neuen Bande bei 360 nm (vgl. UV/VIS-Spektren unter Bestrahlung) erklären. Die Einstrahlung in die Flanken dieser Absorptionsbande begünstigt offenbar die katalytische Wasserstofferzeugung. Bei 470 nm wird der MLCT-Übergang des Rutheniumkomplexes angeregt. Dieser ist von seinen Extinktionskoeffizienten wesentlich geringer als der neue Übergang bei 360 nm. Wenig überraschend ist hingegen, dass die TON bei 530 nm deutlich geringer ist. Das Emissionsspektrum der grünen LED und das Absorptionsspektrum des Katalysators überschneiden sich nur in den äußeren Flanken. Die Zahl der absorbierten Photonen und (daraus resultierend auch die TON) ist dementsprechend sehr niedrig. Bei der gelben und roten LED lässt sich erwartungsgemäß keine Wasserstofferzeugung ausmachen, da der Katalysator in dem Spektralbereich keine Absorption aufweist.

3.6. Untersuchungen zur photokatalytischen Wasserstoffherzeugung an weiteren Heterometall-Rutheniumkomplexen

3.6.1. $L_2Ru(tpphz)MHal_x$ -Komplexe als Katalysatoren

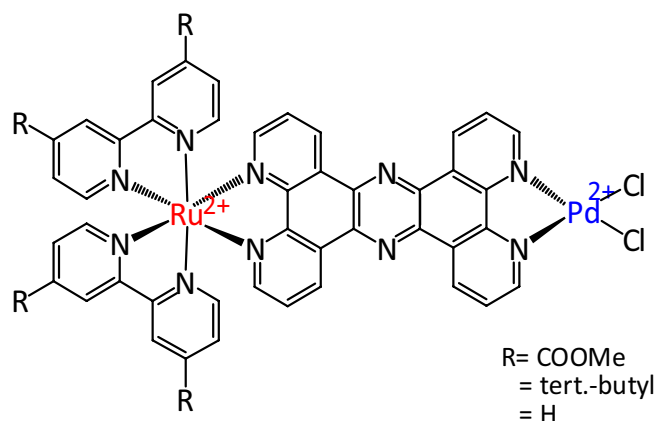


Abbildung 130 :: Strukturformel von $[R_2Ru(tpphz)PdCl_2](PF_6)_2$

Da $[bpy^*_2Ru(tpphz)PdCl_2](PF_6)_2$ bis zu Beginn der in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen zur katalytischen Wasserstoffherzeugung den aktivsten intramolekularen Photokatalysator darstellte, wurde diese Verbindung als Vergleichssubstanz zu Ru_2bpyPt verwendet. Unter den optimierten Bedingungen im Mikroreaktor lässt sich die bisher erzielte TON von 56 auf 301 ± 50 steigern. Unter den identischen Bedingungen liefert Ru_2bpyPt eine TON von 489 ± 30 , ist demnach 1,5-fach aktiver als das Ru - $tpphz$ - Pd -System. Schwalbe konnte im Rahmen seiner Promotion den $[dmcbpy_2Ru(tpphz)PdCl_2](PF_6)_2$ -Komplex herstellen, welcher ebenfalls Wasserstoff produziert.¹²⁷ Dieser kann aber nicht unter den optimalen Bedingungen für das bpy^* basierende System getestet werden, da er unter den Reaktionsbedingungen aus der Lösung ausfällt. Durch Erhöhung des Wasseranteils auf 50 Vol% konnten Bedingungen geschaffen werden, die einen Niederschlag verhindern. Unter diesen Bedingungen ist $[dmcbpy_2Ru(tpphz)PdCl_2](PF_6)_2$ mit einer TON von 106 ± 20 sogar aktiver als $[bpy^*_2Ru(tpphz)PdCl_2](PF_6)_2$ mit 26 ± 10 (jeweils nach 22 Stunden Bestrahlung).

Ein besonders interessantes Resultat wird mit dem von Seidel synthetisierte Komplex $[bpy_2Ru(tpphz)PtCl_2](PF_6)_2$ erzielt.¹⁸⁶ Im Gegensatz zu allen anderen vermessenen $tpphz$ -Komplexen kann bei dieser Verbindung keine Wasserstoffbildung beobachtet werden. Die für Heterometall- $tpphz$ -Komplexe typische Farbveränderung unter Katalysebedingungen von rot nach grün setzt binnen Minuten ein, bleibt aber nicht bestehen. Stattdessen bildet sich

ein schwarzer Niederschlag, der bislang nicht weiter untersucht wurde. Dieses Verhalten tritt auch unter wasserfreien Bedingungen sowie bei einer Reaktionsführung in anderen Lösungsmitteln auf. Mehrere Gründe könnten für diesen Sachverhalt angenommen werden:

1. Der Austausch des katalytischen Palladium-Zentrums gegen Platin, bewirkt eine veränderte Reaktivität des Systems,
2. Die unterschiedlichen terminalen Liganden bewirken eine differenzierte katalytische Aktivität.

Die Hypothese 1 ist nicht sehr wahrscheinlich. Rau konnte zeigen, dass in dem strukturverwandten $[\text{bpy}^*_2\text{Ru}(\text{tpphz})\text{MCl}_2](\text{PF}_6)_2$ - System ($\text{M}=\text{Pd}, \text{Pt}$) die Substitution des Katalysemetalls nur sehr geringe Auswirkungen auf die photokatalytische Aktivität des Systems besitzt.⁴⁰

Möglicherweise scheint die unterschiedliche katalytische Aktivität durch die verschiedenen Substitutionen an den peripheren Bipyridin-Liganden hervorgerufen zu werden.

3.6.2. dmcbpyRu2bpyPt – als Katalysator für die photokatalytische Wasserstoffherzeugung

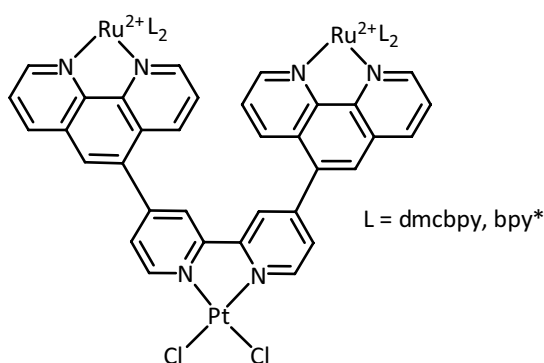


Abbildung 131 : Strukturformel von dmcbpyRu2bpyPt (L=dmcbpy) und Ru2bpyPt (L= bpy*)

Der heterotrimerische Komplex dmcbpyRu2bpyPt ist strukturell eng verwandt mit dem katalytisch aktiven heterotrimerischen Rutheniumkomplex Ru2bpyPt. dmcbpyRu2bpyPt eignet sich daher besonders gut, um den elektronischen Einfluss der terminalen Liganden auf die katalytische Aktivität zu untersuchen. Da die Löslichkeit in Lösungen mit hohem ACN-Anteil bei Anwesenheit von TEA sehr gering ist, musste bei den Photokatalysen hoher

Wassergehalt (>90 Vol%) verwendet werden, was - wie beschrieben - beim [dmcbpy₂RutpphzPdCl₂](PF₆)₂-Komplex zu einem erheblichem Aktivitätsverlust geführt hatte.¹²⁷ In einer 0,2 molaren wässrigen TEA-Lösung (ohne ACN) konnte eine TON von 5 erreicht werden. Es ist also möglich, Wasserstoff in Abwesenheit von ACN zu erzeugen.

Bereits in der Einleitung wurden die dinuklearen Rutheniumkomplexe von Meyer ausführlich vorgestellt, die - an Titandioxid fixiert - photochemisch Isopropanol zu Aceton oxidieren können. Dabei entsteht an der Platingegenelektrode aus Protonen Wasserstoff.^{40,41,42} Dies zeigt, dass eine Photokatalyse an titandioxidfixierten Komplexen möglich ist.

In Anlehnung an dieses Konzept konnten Eisenberg et al. - wie bereits in Kapitel 3.4.8 erwähnt - an Platin-Diimin-Dithiolat-Komplexen, die als Chromophore an einer platinbeladenen Titandioxidschicht fixiert wurden, eine Wasserstofferzeugung unter Bestrahlung feststellen. Durch Photoanregung werden dabei von den Chromophoren Elektronen auf das kolloidale Platin übertragen und dort mit Protonen zu Wasserstoff umgesetzt. Mit TEOA als sacrificiellen Elektronendonator erreichten sie nach 92 Stunden Bestrahlung eine TON von 84.¹⁸⁷

Analog dazu sollte an dmcbpyRu2bpyPt untersucht werden, ob dieser oberflächenfixierte Rutheniumkomplex ebenfalls eine katalytische Aktivität unter Bestrahlung zeigt. Bei den Carboxyl-Komplexen bereitet die schon erwähnte Schwerlöslichkeit durch freie Carbonsäure-Funktionen Probleme im Hinblick auf die Fixierung. Die entschützten Komplexe sind nur sehr gering in Methanol oder Acetonitril, gut dagegen in Wasser löslich. Dieses Problem konnte von Schwalbe gelöst werden¹²⁷, indem eine in-situ-Entschätzung der Ester-Funktionen von dmcbpyRu2bpyPt durchgeführt wurde. Dazu wurden die Titandioxid-Schichten basisch vorbehandelt, indem sie für ca. zwei Stunden in eine 1,5M Natriumhydroxidlösung eingelegt, danach mit destilliertem Wasser abgespült und im Trockenschrank bei ca. 75°C getrocknet wurden. Anschließend wurden die so vorbereiteten basischen Schichten in eine Lösung von dmcbpyRu2bpyPt in Acetonitril für 12 Stunden eingelegt, mit Wasser abgespült und getrocknet. Die Fixierung des heterotrinnuklearen Komplexes ist optisch am Farbwechsel der Schicht von weiß nach orange zu erkennen.

Die so präparierten Schichten wurden in eine wässrige ACN-Lösung mit 2molarer TEA gelegt und bestrahlt. Es konnte kein Wasserstoff detektiert werden. Dies Ergebnis ist nicht unerwartet, denn nach den Ergebnissen für mit Rutheniumkomplexen beladene

Titandioxidschichten von Meyer⁴¹ und den eigenen Photostrommessungen an den Titandioxid-fixierten, trisheteroleptischen Komplexen, sollte das Titandioxid primär als Elektronenakzeptor dienen. Dieses Ergebnis geht konform mit Versuchen einer Wasserstoffproduktion an Titandioxid fixierten [dmcbpy₂Ru(tpphz)PdCl₂](PF₆)₂-Komplex.¹²⁷ Dort konnte ebenso keine katalytische Aktivität beobachtet werden. Ein möglicher Ausweg wäre, Titandioxid-fixierten Komplexe zu verwenden und ein negatives Potenzial an die Schicht anzulegen. Durch die negative Polarisierung könnte es möglich sein, den Elektronenfluss gezielt auf das Katalysezentrum zu lenken und so die katalytische Aktivität zu steigern. Ein weiterer Vorteil bestände in der Unabhängigkeit der Katalyse von einem externen Elektronendonator. Diese Versuche stellen ein zukünftiges Forschungsgebiet dar und wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht untersucht.

3.6.3. Heterodinukleare Ruthenium-Bipyrimidin-Komplexe als Katalysatoren zur photokatalytischen Wasserstoffherzeugung

Im Verlauf dieser Arbeit wurden einige Verbindungen mit Bipyrimidin-Liganden vorgestellt, die potenzielle Photokatalysatoren darstellen und die auf ihre Eignung zur katalytischen Wasserstoffherzeugung untersucht wurden. Zusätzlich wurde [dmcbpy₂Ru(bpm)PdCl₂](PF₆)₂ von Schwalbe¹²⁷ mit in die Untersuchungen einbezogen.

Eine Übersicht der Ergebnisse der untersuchten Bipyrimidin-Komplexe ist in Abbildung 132 dargestellt. Im Verlauf der Katalyse fällt ein dunkler Niederschlag aus.

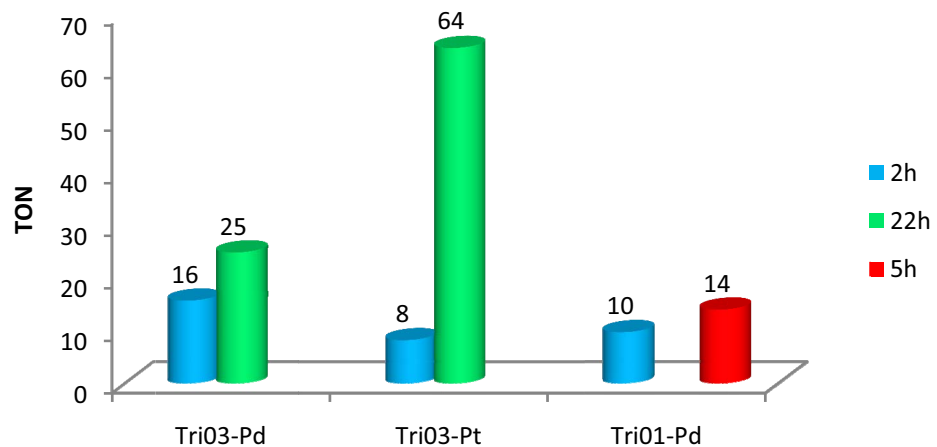


Abbildung 132 : Wasserstoffherzeugung bei verschiedenen heterodinuklearen trisheteroleptischen Rutheniumkomplexen mit Bipyrimidin als Brückenligand

Aus der Abbildung lässt sich entnehmen, dass die heterodinuklearen, trisheteroleptischen Ruthenium-Palladium- bzw. Ruthenium-Platin-Komplexe Wasserstoff photokatalytisch erzeugen. Dies ist überraschend, da der während der Diplomarbeit dargestellte dinukleare Ruthenium-Palladium-Komplex $[\text{bpy}^*_2\text{Ru}(\text{bpm})\text{PdCl}_2](\text{PF}_6)_2$, keine Aktivität gezeigt hatte.¹⁸⁸ Somit könnten die terminalen Liganden am Rutheniumkomplex einen entscheidenden Einfluss auf die katalytische Aktivität besitzen. Der Vergleich zwischen den strukturell vergleichbaren heterodinuklearen Komplexen $[\text{bpy}^*_2\text{Ru}(\text{bpm})\text{PdCl}_2](\text{PF}_6)_2$, $[\text{dmc bpy}_2\text{Ru}(\text{bpm})\text{PdCl}_2](\text{PF}_6)_2$, Tri01-Pd und Tri03-Pd verdeutlicht den Einfluss der terminalen Liganden (Abbildung 133).

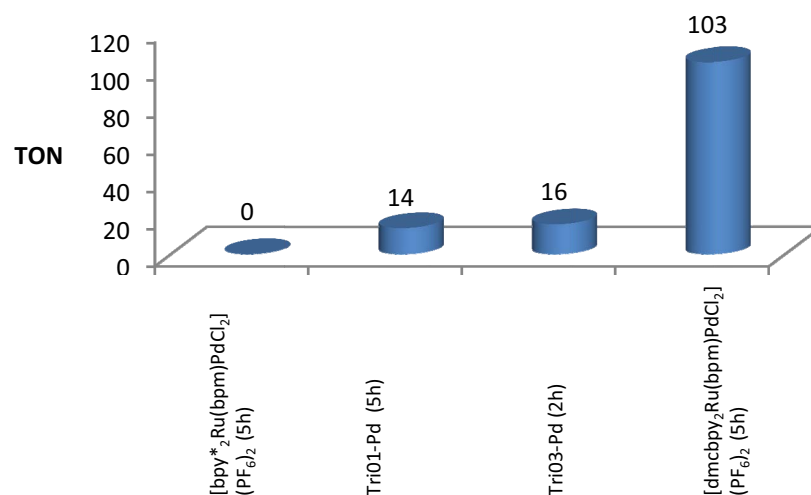


Abbildung 133 : Einfluss des terminalen Liganden auf die TON , Gasraum 3 ml, 2 molare TEA, ACN/Wasser-Gemisch mit 2,5 Vol% Wasser

Während der Komplex mit ausschließlich bpy*-substituierten Liganden keine photokatalytische Aktivität aufweist, bewirkt die Substitution des bpy*-Liganden durch 5ClPhen (Tri01-Pd) bzw. dmcbpy (Tri03-Pd) bereits eine geringe katalytische Aktivität. [dmcbpy₂Ru(bpm)PdCl₂](PF₆)₂ weist in dieser Reihe die höchste katalytische Aktivität auf.

Diese Reihe steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von Ishitani et al. Sie konnten eine erstaunliche Abhängigkeit der katalytischen Aktivität in der photokatalytischen CO₂-Reduktion vom Substitutionsmuster am peripheren Liganden an heterodinuklearen Ruthenium-Rhenium-Komplexen (Abbildung 134) feststellen.^{189,190} Der dinukleare Ru-Re-Komplex mit CH₃-Endgruppen zeigt dabei die höchste Aktivität, gefolgt vom Komplex mit R = H. Der Komplex mit CF₃-Endgruppen zeigt fast keine Aktivität mehr.

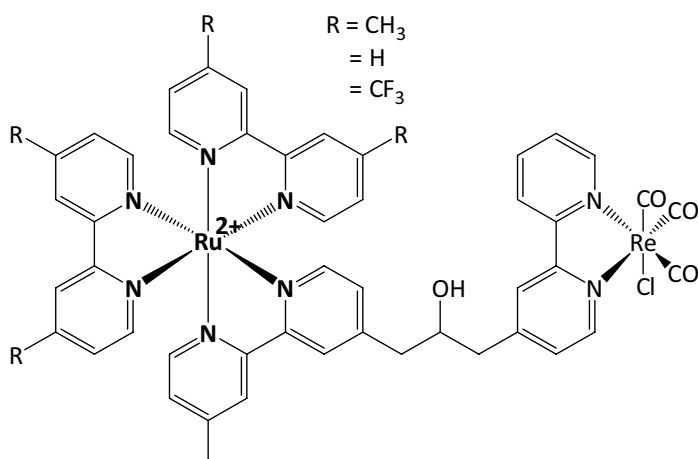


Abbildung 134 : Dinuklearer Ruthenium-Rhenium-Komplex zur photolytischen CO₂-Reduktion

Der Einfluss der terminalen Liganden auf die Katalyse kann auf vielfältige Ursachen zurückgeführt werden, von denen einige nachfolgend vorgestellt werden:

1. Das Redoxpotenzial des Rutheniumkomplexes könnte durch die Wahl der verwendeten terminalen Liganden soweit verändert werden, dass eine Katalyse in einem Fall möglich, im anderen Fall verhindert wird. Schwalbe¹²⁷ konnte an [(dmcbpy)_nRu(bpy*)_{3-n}](PF₆)₂-Komplexen zeigen, dass die Oxidationspotentiale für das Redoxpaar Ru²⁺/Ru³⁺ mit zunehmender Anzahl an dmcbpy-Liganden steigen. Als Folge des elektropositiveren Ruthenium(II)-Zentrums könnte die Triebkraft für das

reduktive Quenchen durch die Einführung von elektronenarmen Liganden soweit erhöht werden, dass eine Katalyse ermöglicht wird.

- Die Variation der Substituenten an den C4-Positionen der terminalen Liganden könnte eine unterschiedliche Lage des ladungsgestrennten Zustands bewirken. Die Hypothese wird durch Resonanz-Raman-Experimente von Schwalbe¹²⁷ an $[\text{bpy}^*_2\text{Ru}(\text{bpm})](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{dmcbpy}_2\text{Ru}(\text{bpm})](\text{PF}_6)_2$ gestützt, bei denen der MLCT-Übergang auf den dmcbpy-Liganden der energetisch am niedrigsten liegende Übergang ist, was mit den eigenen Absorptionsmessungen an den Ruthenium-Komplexen (Kapitel 3.2.2.) konform geht. Dadurch könnte eine Stabilisierung des ladungsgestrennten Zustands erfolgen, was sich im Entstehen einer Emission bei den diskutierten heterodinuklearen Bipyrimidin-Komplexen außer bei $[\text{bpy}^*_2\text{Ru}(\text{bpm})\text{PdCl}_2](\text{PF}_6)_2$ bemerkbar macht. Durch diese Stabilisierung könnte eine Katalyse ermöglicht werden.

- Durch die terminalen Liganden wird das System destabilisiert und zersetzt sich während der Photokatalyse unter Bildung von kolloidalem Palladium, welches für die Wasserstoffbildung verantwortlich ist. Diese Hypothese wird durch den sich bildenden dunklen Niederschlag unter Katalysebedingungen bei den heterodinuklearen Ruthenium-Bipyrimidin-Komplexen bestärkt. Bei Ru_2bpyPt wurde unter diesen Bedingungen kein Niederschlag beobachtet. Hammarström et al. konnten unter Bestrahlung bei einem

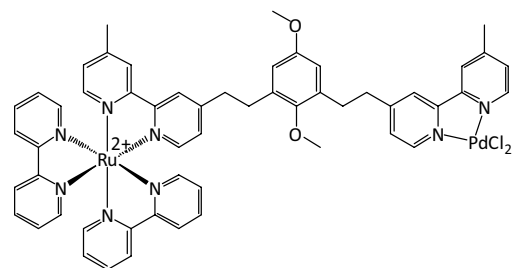


Abbildung 135 : Strukturformel des heterodinuklearen Ruthenium-Palladium-Komplexes von Hammarström

heterodinuklearen Ruthenium-Palladium-Komplex (Abbildung 135), mittels TEM-Analyse eine Dissoziation des Palladiums feststellen und mittels XPS-Spektroskopie starke Hinweise auf die Bildung einer Palladium(0)-Spezies ausmachen.¹⁶³ Sie vermuteten, dass möglicherweise unter Bestrahlung kolloidales Palladium gebildet wird, welches der eigentliche Katalysator ist. Die dort ermittelten TON liegen für den heterodinuklearen Rutheniumkomplex sowie für das intermolekulare Vergleichssystem (4,4'-Dimethylbipyridin-Palladium-dichlorid / $[\text{bpy}_3\text{Ru}](\text{PF}_6)_2$) unter vergleichbaren Bedingungen in der gleichen Größenordnung ($6 < \text{TON} < 12$).

Zur Zeit laufen Untersuchungen zur katalytischen Aktivität von kolloidalem Palladium, welche im Rahmen der vorliegenden Arbeit aus Zeitgründen nicht mehr diskutiert werden können.

4. Durch die unterschiedlich sterische und elektronische Umgebung an den C4-Positionen der terminalen Liganden könnte das reduktive Quenchen durch das TEA beeinflusst werden. Sperrige Gruppen, wie die tert-Butyl-gruppen, könnten demnach ein Quenchen soweit erschweren, dass bei einigen Komplexen keine katalytische Aktivität mehr möglich ist.
5. Durch die unterschiedlichen terminalen Liganden könnte sich die Mikroumgebung des Komplexes stark unterscheiden. Nach den Untersuchungen von H. Rau et al., hat die Mikroumgebung des Rutheniumkomplexes einen starken Einfluss sowohl auf die Lebenszeit und die Energie des angeregten Zustands, als auch auf die Effizienz des Quenchens.^{79,80} Durch die Carboxygruppen an den terminalen Liganden könnte eine veränderte Mikroumgebung bewirkt werden, die durch die genannten Faktoren eine Katalyse ermöglicht.

Sehr wahrscheinlich beeinflusst ein komplexes Zusammenspiel der unterschiedlichen Faktoren die katalytische Aktivität. Weitere Untersuchungen zur Funktion der terminalen Liganden auf die Photokatalyse sind erforderlich.

3.7. Photokatalytische Aktivität von Ru2bpyPt in Methylenchlorid

Bereits in Kapitel 3.5.4 konnte gezeigt werden, dass bei Bestrahlung von Ru2bpyPt in Methylenchlorid mit 2 molarer TEA kein Wasserstoff erzeugt, sondern stattdessen die Bildung von $[\text{Et}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{Cl})_2]\text{Cl}$ beobachtet werden konnte, die anschließend genauer untersucht wurde.

Schuhmacher¹⁹¹ und Sulzberger¹⁹² beschrieben einen möglichen Mechanismus des photoinduzierten Zerfalls von tertiären Aminen in wässriger Umgebung, welche als reduktive Quencher eingesetzt wurden. Demnach erfolgt nach der Elektronenabgabe die Bildung eines Ammoniumradikals, welches sich anschließend unter Protonenabgabe in das Iminiumsalz

umwandelt. Dieses ist gegenüber Wasser aber nicht stabil, sondern zerfällt in das sekundäre Amin sowie den entsprechenden Aldehyd (siehe Abbildung 136).⁵⁶

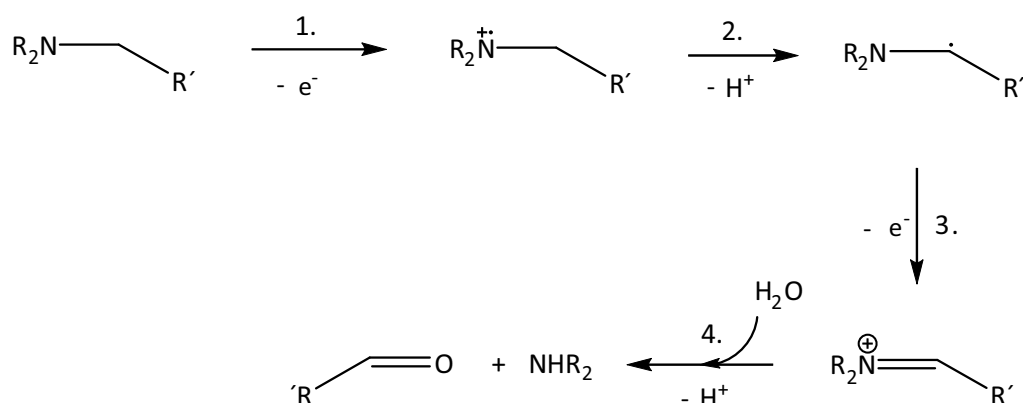


Abbildung 136 : Postulierter Ablauf des TEA-Zerfalls in Anwesenheit von Wasser^{191,192,193}

In chlorierten Kohlenwasserstoffen tritt neben der hier beschriebenen eine weitere Reaktion auf.¹⁹⁴ Almarzoqi¹⁹⁵ untersuchte den Ablauf der sog. Menschutkin Reaktion.¹⁹⁶ Diese findet üblicherweise unter hohem Druck im Autoklaven statt, kann aber auch bereits bei Normaldruck als Nebenreaktion auftreten.¹⁹⁷

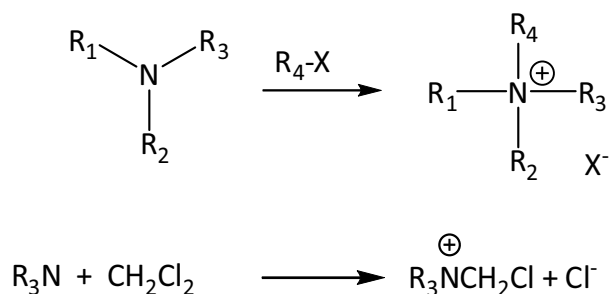


Abbildung 137 : Ablauf der Menschutkin-Reaktion (oben: allgemein; unten : bei TEA)

Betrachtet man die Reaktion von TEA mit Methylchlorid, so entsteht $[\text{Et}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{Cl})]\text{Cl}$ (Abbildung 137).^{195,198} Die Bildung von $[\text{Et}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{Cl})_2]\text{Cl}$ stellt eine unerwartete Reaktion dar. Dieses Produkt würde man erwarten, wenn das sekundäre Amin Et_2NH zweimal in folgender Weise mit Methylchlorid reagiert: Zunächst müsste ein nukleophiler Angriff an Methylchlorid stattfinden, bei dem unter HCl -Abspaltung $\text{Et}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{Cl})$ entsteht (Abbildung 138). Anschließend könnte dieses Produkt in Abhängigkeit der Reste R entweder mit einem weiteren sekundären Amin reagieren, wie es bereits in der Literatur^{199,200} beschrieben wurde, oder in einer Menschutkin-Reaktion zu $[\text{R}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{Cl})_2]\text{Cl}$ weiter reagieren.

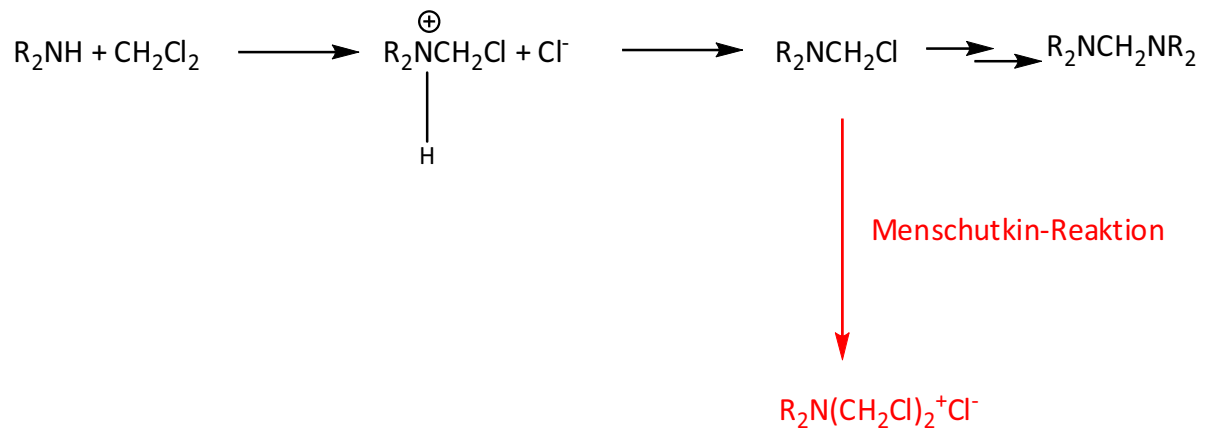


Abbildung 138: schwarze Reaktionsgleichung : bekannte Reaktion von sekundären Aminen mit Methylchlorid^{199,200} ;
rote Reaktionsgleichung : Menschutkin-Reaktion als alternativer Reaktionsweg

Es kann vermutet werden, dass das Platin die Reaktion zu $[\text{Et}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{Cl})_2]\text{Cl}$ katalysiert und es sich somit um ein „gewöhnliches“ Katalyseprodukt handelt. Diese Hypothese scheint nur für den zweiten Reaktionsschritt – die Katalyse der Menschutkin-Reaktion – zuzutreffen. Sola et al. konnten feststellen, dass es möglich ist, die Menschutkin-Reaktion katalytisch auch unter Normaldruck ablaufen zu lassen, wenn eine Platinverbindung zugegen ist. Sie konnten Kristalle isolieren, bei denen PtCl_4^{2-} als Gegenion für zwei Moleküle $[\text{Et}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{Cl})]^+$ fungiert, also wiederum nur eine einfache Reaktion von TEA mit Methylchlorid stattgefunden hat.²⁰¹ Im Verlauf der photokatalytischen Wasserstoffbildung an $\text{Ru}2\text{bpyPt}$ müsste demnach intermediär ein sekundäres Amin entstehen.

Der letzte Reaktionsschritt (4.) (Abbildung 136) des in der Literatur diskutierten radikalischen TEA-Zerfalls in wässriger Umgebung ist die Bildung eines sekundären Amins aus einem Iminiumion, welches zuvor unter Abgabe eines weiteren Elektrons aus dem tertiären Aminradikal gebildet wurde (3). Für diesen Reaktionsschritt ist die Anwesenheit von Wasser eine notwendige Voraussetzung. Da in trockenem Methylchlorid und TEA gearbeitet wurde, kann dieser Hydrolyseschritt nicht stattgefunden haben.

Demnach sollte möglicherweise das Radikal des Elektronendonors während der Bestrahlung im EPR-Spektrum detektiert werden können. Dies konnte aber nicht beobachtet werden (Kapitel 3.4.10).

Yoshimura et al. konnten nach Anregung der homoleptischen Rutheniumkomplexe $[\text{bpy}_3\text{Ru}](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{phen}_3\text{Ru}](\text{PF}_6)_2$ die Radikalbildung des Elektronendonors Diphenylamin durch das Entstehen einer Absorptionsbande bei 800 nm belegen.¹¹² Analog sollten unter

Bestrahlung für Ru2bpyPt im Absorptions-Spektrum zusätzliche Signale um 800 nm gefunden werden. Dies war nicht der Fall (Kapitel 3.4.5). Möglicherweise sind aber auch nur die verwendeten Messapparaturen für diese Aufgabenstellung nicht empfindlich genug.

Die Experimente in Methylenchlorid veranschaulichen, dass eine Zwischenstufe der Wasserstoffbildung in Abwesenheit von Wasser ein sekundäres Amin sein könnte. Die Bildung eines solchen sekundärenamins kann nur durch Abspaltung von Alkylverbindungen vom TEA plausibel erklärt werden.

Das sekundäre Amin könnte Produkt einer Kettenreaktion sein, in deren Verlauf Ethen abgespalten wird:

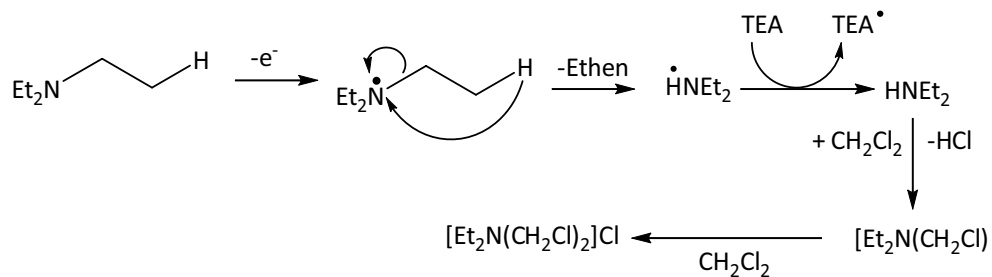


Abbildung 139: Möglicher Reaktionsmechanismus für die $[\text{Et}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{Cl})_2]\text{Cl}$ -Bildung

Um diese Hypothese experimentell zu belegen, wurde der Katalysatorkomplex in Methylenchlorid gelöst, TEA hinzugegeben und der Gasraum der Reaktionsmischung nach fünf-stündiger Bestrahlung auf chlorierte und nicht chlorierte Kohlenwasserstoffe untersucht. Anhand von Referenzsubstanzen konnten die erhaltenen Signale eindeutig definierten Stoffen zugeordnet werden. In Abbildung 140 ist ein typisches Gaschromatogramm wiedergegeben.

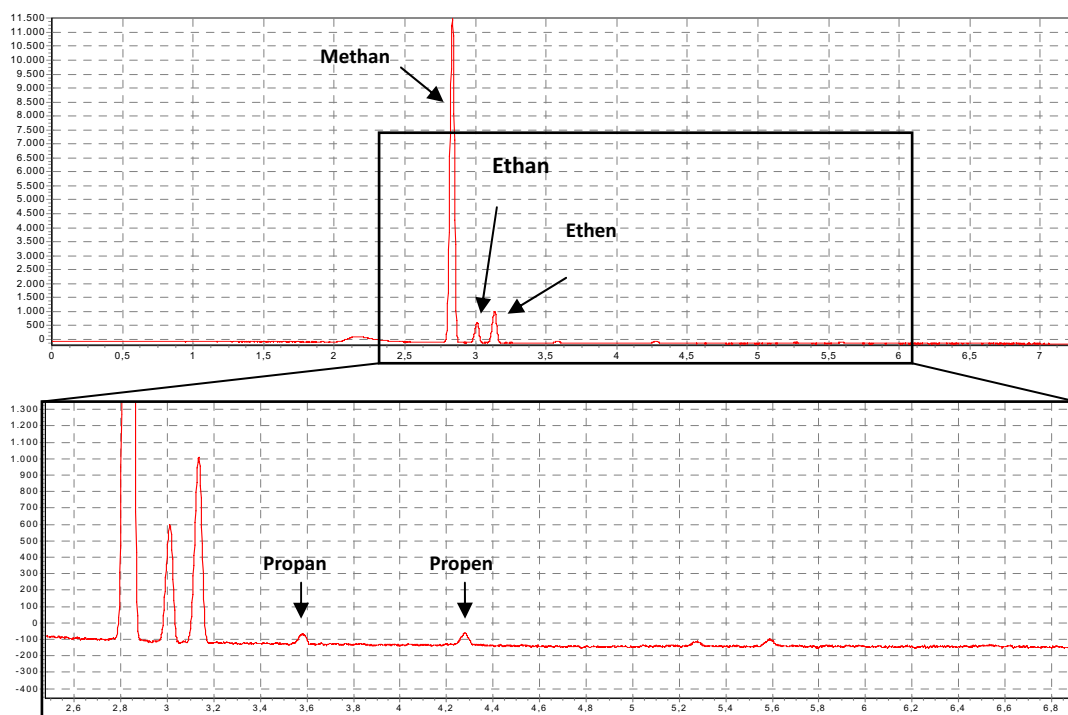


Abbildung 140 : Gaschromatogramm des Gasraumes über der Lösung von Ru2bpyPt in Methylenchlorid und TEA nach 5h Bestrahlung

unten : Ausschnittsvergrößerung

Die Resultate sind sehr überraschend; über 88% der Gesamtpeakfläche entfällt auf Methan, während als Nebenprodukte Ethan, Ethen, Propan und Propen detektiert werden können. Tabelle 17 gibt eine Übersicht über die durchgeführten Versuche.

Tabelle 17 : Übersicht über die durchgeführten Versuche. Gasraum 1 ml; 2,9 ml Lösungsmittel; 1,1 ml TEA

Komplex	Bestrahlung	Zeit	Lösungsmittel	Methan	Sonstige Produkte
-	ja	5h	CH ₂ Cl ₂	nein	nein
Ru2bpy	nein	5h	CH ₂ Cl ₂	nein	nein
Ru2bpy	ja	5h	CH ₂ Cl ₂	Spuren	Ethen
Ru2bpyPt	nein	5h	CH ₂ Cl ₂	nein	nein
Ru2bpyPt	ja	5h	CH ₂ Cl ₂	ja	Ethan, Ethen (Propan, Propen)
Ru2bpyPt	ja	5h	ACN; 2,5 Vol% H ₂ O	nein	Wasserstoff
Ru2bpyPt	ja	5h	ACN; 2,5 Vol% CH ₂ Cl ₂ ; 2,5 Vol% H ₂ O	ja	Wasserstoff, Ethan
[bpy* ₃ Ru](PF ₆) ₂	ja	5h	CH ₂ Cl ₂	nein	nein
Pt(4dmbpy)	ja	5h	CH ₂ Cl ₂	nein	nein
Pt(4dmbpy)	ja	5h	CH ₂ Cl ₂ ; 0,5 Vol% H ₂ O	ja	Wasserstoff, CH ₃ Cl(?)

Deutlich zu sehen ist, dass auch in Methylenchlorid der Katalysator photokatalytische Aktivität besitzt. In Referenzversuchen ohne Bestrahlung sowie der Bestrahlung des Reaktionsgemisches ohne Katalysator konnte kein Methan detektiert werden. Unter Bestrahlung von Ru2bpyPt in einem Methylenchlorid/TEA-Gemisch werden offenbar die Photoelektronen nicht für die Wasserstoffbildung, sondern für die Hydrierung des Methylenchlorids verwendet. Die Methanbildung scheint an die Anwesenheit von Methylenchlorid gebunden zu sein, denn in einem ACN/Wasser-Gemisch mit Ru2bpyPt ließ sich weder eine Methan- noch eine Ethan/Ethen-Bildung nachweisen. Ursprung des Methans ist demnach mit hoher Wahrscheinlichkeit das Methylenchlorid. Die übrigen Produkte stammen vermutlich aus Zerfallsreaktionen des TEA. Wird dem ACN/Wasser- Gemisch zusätzlich Methylenchlorid zugesetzt, verlaufen beide Reaktionen parallel ab. Es wird sowohl Methan als auch Wasserstoff erzeugt. Besonders interessant sind die ersten Versuche mit Pt(4dmbpy) als Katalysator. Dieser Komplex zeigte bereits unter Bestrahlung in einem ACN/Wasser-Gemisch mit 2 molarer TEA eine Wasserstofferzeugung (Kapitel 3.4.8). Während nach fünf-stündiger Bestrahlung in trockenem Methylenchlorid keine Methanbildung beobachtet werden konnte, lassen sich bei Zugabe von 0,5 Vol% Wasser sowohl eine geringe Methan- als auch Wasserstoffbildung nachweisen.

Bei Verwendung des homodinuklearen Rutheniumkomplexes Ru2bpy konnte in orientierenden Versuchen in einem Methylenchlorid/TEA-Gemisch eine geringe Methanerzeugung beobachtet werden, wohingegen unter identischen Bedingungen bei Verwendung von [bpy*₃Ru](PF₆)₂ kein Methan detektiert werden konnte. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Methanbildung an der zentralen Bipyridin-Einheit des Ru2bpy ohne zusätzliches Katalysemetall erfolgen könnte. Eingehende Untersuchungen zu dieser Problematik werden zur Zeit durchgeführt.

Diese Ergebnisse offenbaren eine weitere Stärke von Ru2bpyPt als Katalysator. Neben der katalytischen Wasserstofferzeugung ist dieser Photokatalysator offenbar ebenfalls befähigt, Hydride auf andere Substrate zu übertragen und so z. B. chlorierte Kohlenwasserstoffe abzubauen. In der Literatur existieren bereits Pd(0)-Katalysatoren, welche in Gegenwart von TEA thermisch Hydride übertragen können. So konnte eine katalytische Hydrierung von Allylalkoholen von Rodriguez durchgeführt werden.²⁰² Als möglicher aktiver Katalysator wird

ein Palladium-Hydrid-Iminium bzw. Imin- Komplex angenommen, welcher von McCrindle untersucht wurde.^{203,204} Als Zerfallsprodukt des TEAs entsteht dort lediglich das Enamin.

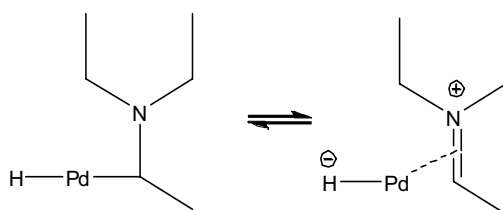


Abbildung 141: Struktur des von Rodriguez postulierten Palladium-Iminium-Komplexes²⁰²

Möglicherweise lässt sich dieser Reaktionsmechanismus auch auf Ru2bpyPt übertragen: Das gebildete Pt(0) insertiert zwischen die α -CH-Bindung des TEAs und bildet einen Platin-Hydrid-Komplex. Anschließend könnte das Hydrid in einer S_N -artigen Reaktion ein Chloridion des Methylchlorids substituieren. Ein weiteres Proton von TEA könnte am Platin koordinieren, das zu Platin(II) oxidiert wird. Unter Abspaltung eines Enamins wird durch den PET Platin(II) zu Platin(0) reduziert und könnte ein weiteres Hydrid auf das Methylchlorid übertragen. Ein weiterer PET regeneriert das Platin(0)-Zentrum.

Im Fall von Ru2bpyPt in Methylchlorid sollte neben dem Enamin ebenfalls HCl entstehen, das die Aktivität des Katalysators negativ beeinflussen sollte. Die Bildung von HCl konnte in den bisherigen Untersuchungen nicht nachgewiesen werden. Die Methanbildung könnte ebenfalls Folge einer Radikalreaktion sein. Genauere Untersuchungen zur Methanentstehung sind daher notwendig, wurden aber im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt.

3.8. Überlegungen zum Ablauf der Wasserstoffherzeugung an Ru₂bpyPt

Aus den durchgeführten Untersuchungen lassen sich unterschiedliche Annahmen zum Katalysezyklus postulieren: (Nachfolgend wird zur Übersichtlichkeit pro Rutheniumchromophor nur ein terminales Bipyridin schematisch dargestellt)

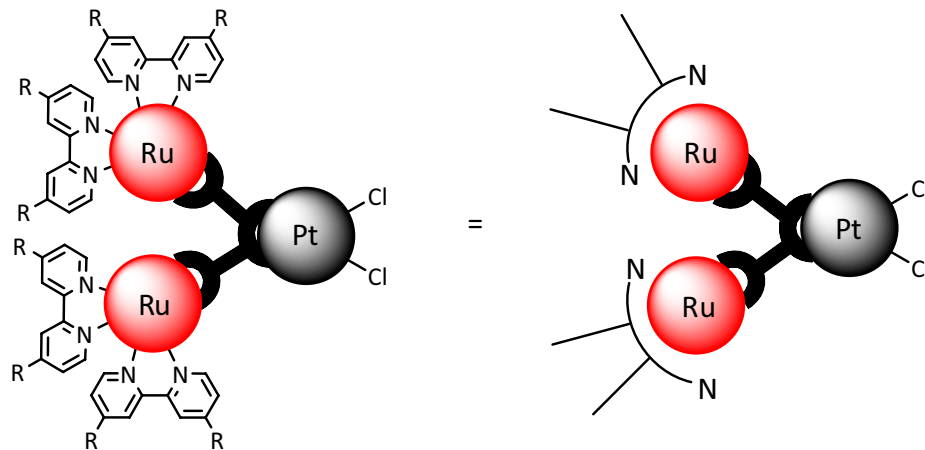


Abbildung 142 : Darstellung von Ru₂bpyPt als Piktogramm

3.8.1. Möglicher Ablauf der Wasserstoffherzeugung in ACN/TEA/Wasser

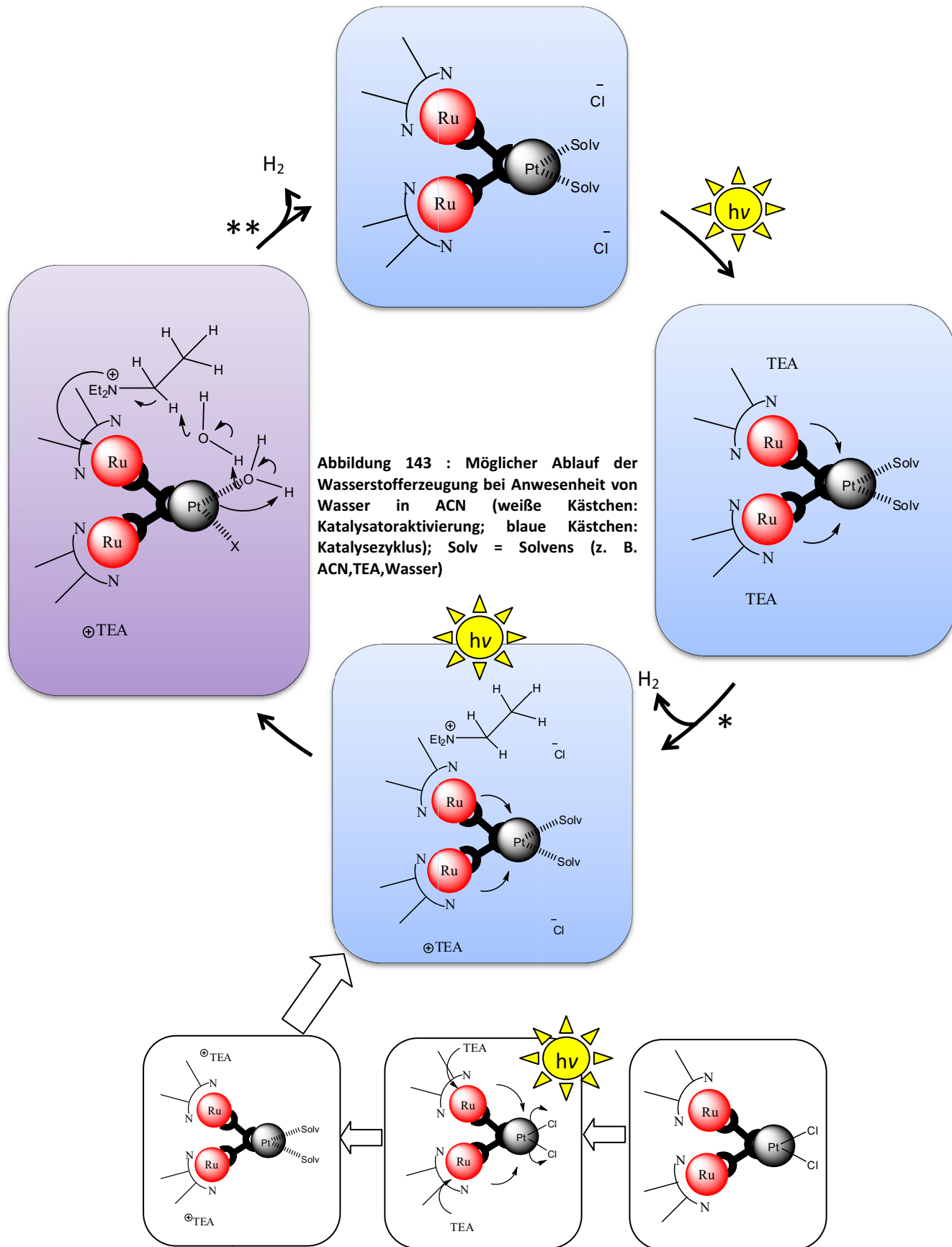


Abbildung 143 : Möglicher Ablauf der Wasserstoffherzeugung bei Anwesenheit von Wasser in ACN (weiße Kästchen: Katalysatoraktivierung; blaue Kästchen: Katalysezyklus); Solv = Solvens (z. B. ACN, TEA, Wasser)

Durch Licht werden die Rutheniumchromophore in den angeregten Zustand versetzt und übertragen je ein Photoelektron auf das katalytische Zentrum. Die nachfolgende Reduktion des Ruthenium(III)-Chromophors durch das TEA könnte zur Bildung eines TEA-Radikals führen, welches aber unter Bestrahlung nicht im EPR beobachtet werden konnte.

Durch zeitnahen Zwei-Elektronentransfer von den Chromophoren auf das Platin(II)-Zentrum könnte ein Platin(0)-Zentrum gebildet werden, welches von zwei Solvensmolekülen umgeben ist. Bei Anwesenheit von Wasser verläuft die Wasserstoffbildung aus den Wasserprotonen (Kapitel 3.4.9).

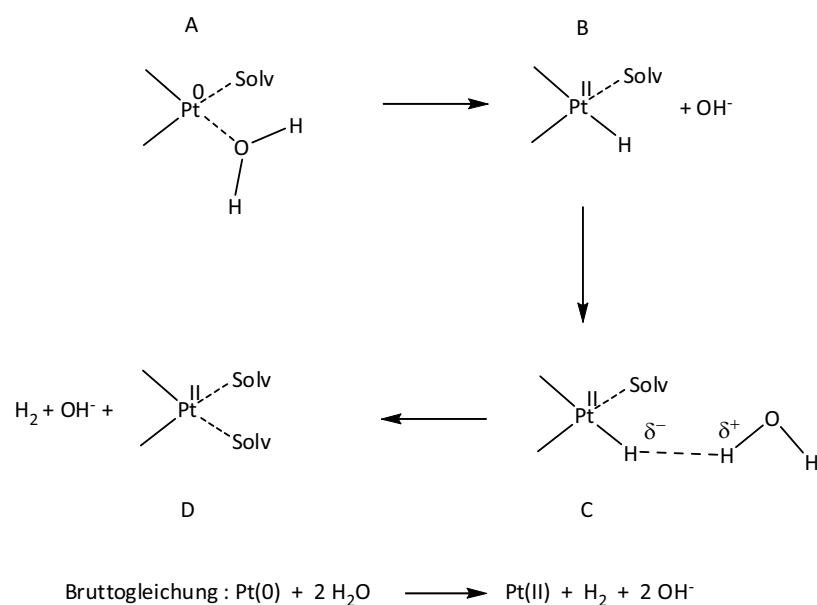


Abbildung 144 : Möglicher Ablauf des Reaktionsmechanismus am Platinzentrum (zur besseren Übersicht wurde nur das katalytische Zentrum dargestellt), Solv = Solvens

Abbildung 144 zeigt, wie das Solvens Wasser den katalytischen Ablauf beeinflusst. Nach Bildung von Pt(0) kann durch Redoxreaktion ein Pt(II)-Hydrid-Komplex (B) gebildet werden, wobei OH⁻-Ionen entstehen. B reagiert dann mit einem weiteren Wassermolekül zu Wasserstoff und einem weiteren OH⁻-Ion.

In wasserfreiem Acetonitril könnte die Rolle des Protonenüberträgers das protonierte TEA (TEAH^+) übernehmen, das bei der Zersetzung von TEA unter Bestrahlung entsteht (Abbildung 145).

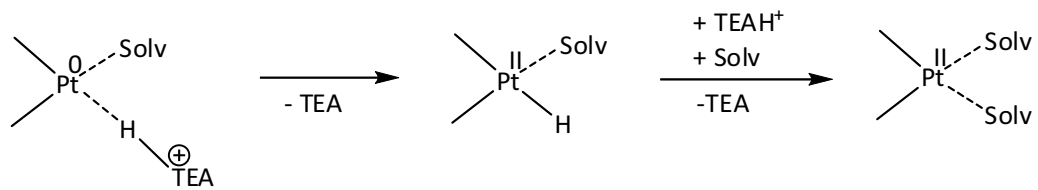


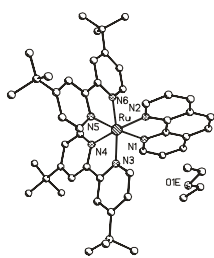
Abbildung 145 : Möglicher Ablauf der photokatalytischen Wasserstoffherzeugung in wasserfreiem ACN mit TEA als Elektronendonator zur besseren Übersicht wurde nur das katalytische Zentrum dargestellt), Solv = Solvens

Durch die Abwesenheit von Wasser sind die Protonen-Übertragungs-Prozesse diffusionskontrolliert. Somit verläuft die Katalyse langsamer als bei Anwesenheit von Wasser. Dies könnte eine mögliche Begründung für die beobachtete niedrigere TON bei Abwesenheit von Wasser sein.

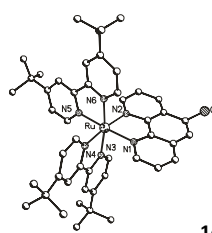
3.9. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden heterooligonukleare Metallkomplexe - bestehend aus zwei photoaktiven Ru-Einheiten, einem Collectorliganden und einer katalytischen Einheit - synthetisiert, strukturell charakterisiert und in ihren photokatalytischen Eigenschaften untersucht. Gegenstand der Untersuchungen war dabei, die Reaktivität der katalytisch aktiven Metallzentren durch gerichteten photoinduzierten Elektronentransfer, ausgehend von den Ru-Einheiten, über den Collectorligand in Richtung des Katalysezentrums zu steuern. Die für den Aufbau der heterooligonuklearen Komplexe notwendigen C-C-Knüpfungsreaktionen wurden an geeigneten Modellsystemen erprobt. Der Ablauf der photokatalytischen Wasserstoff- bzw. Methanherzeugung wurde durch umfangreiche Variation der Prozessparameter an Ru₂bpyPt und weiteren heterodinuklearen Modellsystemen untersucht. Im Einzelnen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

1. Durch Reaktion von L¹L²RuCl₂-Verbindungen (L¹,L²= 4,4'-Dimethylcarboxy-2,2'-bipyridin (dmcbpy), 2,2'-Bipyridin (bpy), 4,4'-Di^{tert}butyl-2,2'-bipyridin (bpy*)) mit 5-Chlor-Phenanthrolin (5ClPhen) konnten die Ruthenium-Komplexe [dmcbpy₂Ru(5ClPhen)](PF₆)₂ (**1a**), [bpy₂Ru(5ClPhen)](PF₆)₂ (**1b**), [bpy*₂Ru(5ClPhen)](PF₆)₂ (**1c**) und [dmcbpy(bpy*)Ru(5ClPhen)](PF₆)₂ (**4**) hergestellt, vollständig mittels NMR-, Massen- und UV/VIS-Spektroskopie charakterisiert und mit [bpy*₂Ru(Phen)](PF₆)₂ (**1**) verglichen werden. Mit Hilfe der Absorptionsspektren wurde der Einfluss des terminalen Liganden auf die Photophysik der Komplexe untersucht und die Absorptionsbanden zugeordnet. Es konnte gezeigt werden, dass terminale dmcbpy-Liganden im Vergleich zu bpy- bzw. bpy*-Liganden die Lage des ³MLCT-Übergangs um ca. 30 nm bathochrom verschieben. Durch Vergleich der Absorptionsbanden der π-π*-Übergänge ließen sich diese den Übergängen der einzelnen Liganden zuordnen (269 nm = 5ClPhen, 283 nm = bpy, 286 nm = bpy*, 307 nm = dmcbpy). Diese Resultate weisen darauf hin, dass das π*-Orbital des dmcbpy-Liganden eine geringere Energie besitzt als das von bpy, bpy* und 5ClPhen.

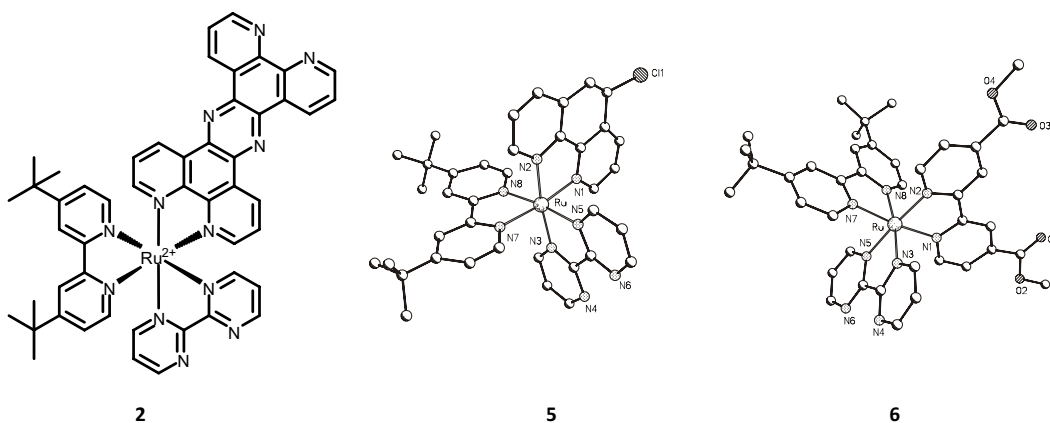


1

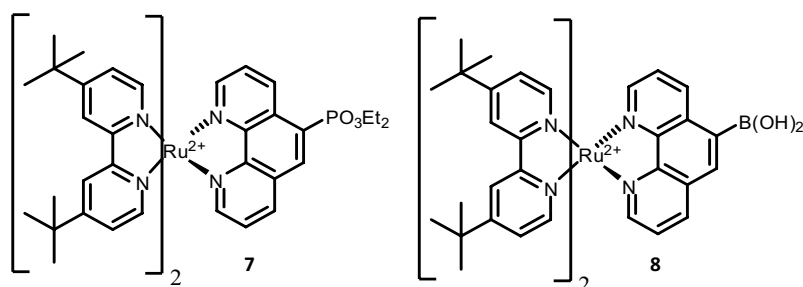


1c

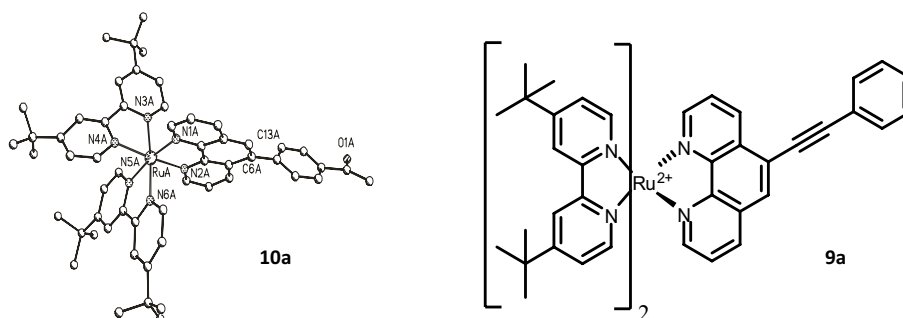
2. Ausgehend von $\text{Ru}(\text{bpy}^*)(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ konnte eine Reihe von trisheteroleptischen Komplexen $\{[\text{bpy}^*\text{Ru}(\text{bpm})\text{tpphz}](\text{PF}_6)_2$ (**2**), $[\text{bpy}^*\text{Ru}(\text{dmcbpy})(3,8\text{-Dibrom-1,10-phenanthrolin})](\text{PF}_6)_2$ (**3**), $[\text{bpy}^*\text{Ru}(\text{dmcbpy})(5\text{ClPhen})](\text{PF}_6)_2$ (**4**), $[\text{bpy}^*\text{Ru}(5\text{ClPhen})(\text{bpm})](\text{PF}_6)_2$ (**5**), $[\text{bpy}^*\text{Ru}(\text{dmcbpy})(\text{bpm})](\text{PF}_6)_2$ (**6**)} hergestellt und mittels NMR-, Massen-, UV/VIS- und Emissionsspektroskopie charakterisiert werden. Dabei wurden unter UV-Bestrahlung die beiden (CO)-Liganden durch UV-Bestrahlung in Acetonitril photolytisch vom $\text{Ru}(\text{bpy}^*)(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ abspalten und das dabei entstandene Acetonitril-Addukt durch stärkere Liganden (L') substituiert. Die Abspaltung der Chloroliganden und Komplexierung mit dem dritten Liganden (L'') war der letzte Schritt und wurde mit Hilfe einer mikrowellen-assistierten Reaktion vorgenommen. Von **5** konnte ein Strukturmotiv erhalten werden. **6** ließ sich mittels Kristallstrukturanalyse untersuchen.



3. Durch Palladium-vermittelte Kreuzkopplungsreaktion von **1c** mit B_2neo_2 bzw. Diethylphosphit ließ sich die Chloridfunktion des Phenanthrolins durch eine Boronsäure- bzw. eine Phosphonatgruppe substituieren. Während sich der Boronsäurekomplex nur in 10-prozentiger Ausbeute isolieren ließ, konnte die Phosphonatgruppe in guten Ausbeuten (>70%) in den Komplex eingeführt werden.

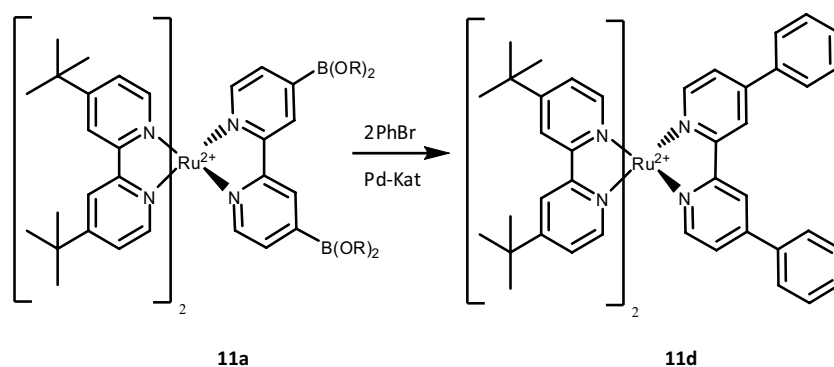


4. An **1c** konnte gezeigt werden, dass sowohl die Sonogashira- als auch die Suzuki-Reaktion an der 5-Position des 5-Chlor-Phenanthrolins in hohen Ausbeuten durchgeführt werden können. Mittels Sonogashira-Reaktion ließ sich eine Reihe von $\text{bpy}^*_2\text{Ru}(5(\text{R})\text{Phen})$ -Komplexen darstellen ($\text{R}=\text{CCPh}$ (**9a**), CCTMS (**9b**), CCTIPS (**9c**)) und umfassend charakterisieren. Durch Suzuki-Reaktion an **1c** konnten die $\text{bpy}^*_2\text{Ru}(5(\text{R}')\text{Phen})$ -Komplexe ($\text{R}'=p\text{-CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ (**10a**), Ph (**10b**), $p\text{-NH}_2\text{Ph}$ (**10c**)) isoliert und umfangreich charakterisiert werden. **10a** kristallisiert in der chiralen Raumgruppe $\text{P}_{2(1)}$ und enthält vier Rutheniumkomplexe pro Elementarzelle.

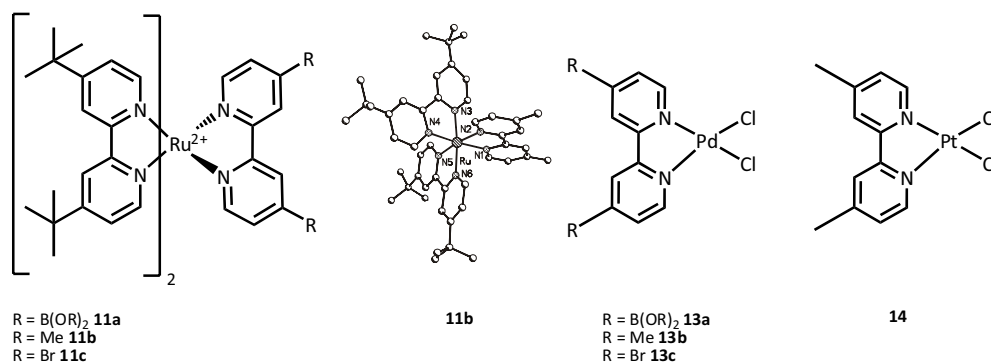


Elektronenziehende Gruppen an der 5-Position des Ruthenium-Phenanthroline-Komplexes bewirken eine geringe bathochrome Verschiebung um ca. 7 nm in den Absorptionsbanden der $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge bei 270 nm, welches durch Vergleich der Absorptionsspektren von **7-10c** mit **1c** ermittelt werden konnte. Die Aminogruppe an **10c** bewirkt eine leichte hypsochrome Verschiebung um ca. 10 nm, die auf den +M-Effekt dieser Funktion zurückzuführen ist. Die Änderung des pH-Werts hat im Rahmen der Meßgenauigkeit nur sehr geringe Auswirkungen auf die Absorptions- und Emissionsspektren des Komplexes.

5. Für die Synthese von heterotrinnuklearen Rutheniumkomplexen konnten die zur Verknüpfung notwendigen Verbindungen 4,4'-Diboronsäure-2,2'-bipyridin (dbbpy) und 4,4'-Diethinyl-2,2'-bipyridin dargestellt werden. Dbbpy ließ sich erfolgreich sowohl mit $\text{Pd}(\text{ACN})_2\text{Cl}_2$ zum entsprechenden Palladiumkomplex (**13a**), als auch mit $\text{bpy}^*_2\text{RuCl}_2$ zum ersten bekannten Diboronsäurerutheniumkomplex (**11a**) umsetzen, der durch Suzuki-Reaktion mit Brombenzol noch weiter derivatisiert werden konnte (**11d**). Auf Grund schlechter Löslichkeit zeigte **13a** keine Aktivität in einer analogen Suzuki-Reaktion.

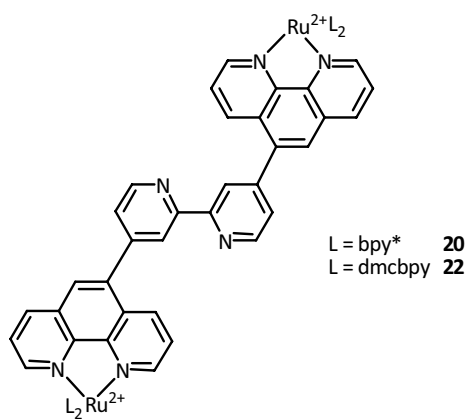


Außerdem wurden die Verbindungen **13b**, **13c** und **14**, die das katalytische Zentrum eines hetero-oligonuklearen Komplexes darstellen und als Precursorverbindungen zur Integration in eine supramolekulare Funktionseinheit benutzt werden können, synthetisiert und umfangreich charakterisiert. Die entsprechenden Rutheniumprecursorkomplexe ließen sich durch Umsetzung von $\text{bpy}^*_2\text{RuCl}_2$ mit verschiedenen Bipyridin-Derivaten herstellen (**11a-c**) und umfassend charakterisieren.

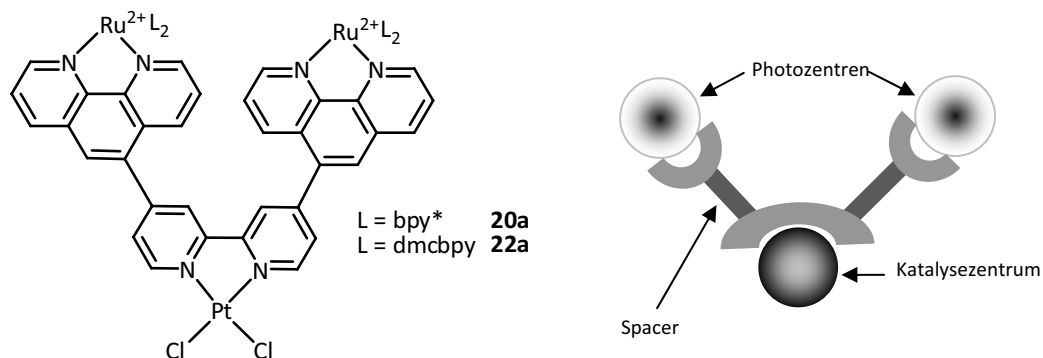


6. Nach der bereits unter 3.) beschriebenen Methode wurde die Chloridfunktion des Phenanthrolins aus **5** durch eine Phosponatgruppe ersetzt (**5a**). **4** und **5a** konnten zur Heterogenisierung der Katalysatoren erfolgreich mit Titandioxidschichten verknüpft werden (**4_s**, **5a_s**). Mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie ließ sich die erfolgreiche Umsetzung von **4_s** und **5a_s** mit $\text{Pd}(\text{ACN})_2\text{Cl}_2$ zu den heterodinuklearen Ruthenium-Palladium-Komplexen **4b_s** und **5b_s** belegen. Die Einführung des zweiten Metallzentrums geht mit einer drastischen Abnahme des gemessenen Photostroms einher, wie aus dem Vergleich der Cyclovoltamogramme von **4_s** und **4b_s** bzw. **5a_s** und **5b_s** abgeleitet werden konnte.

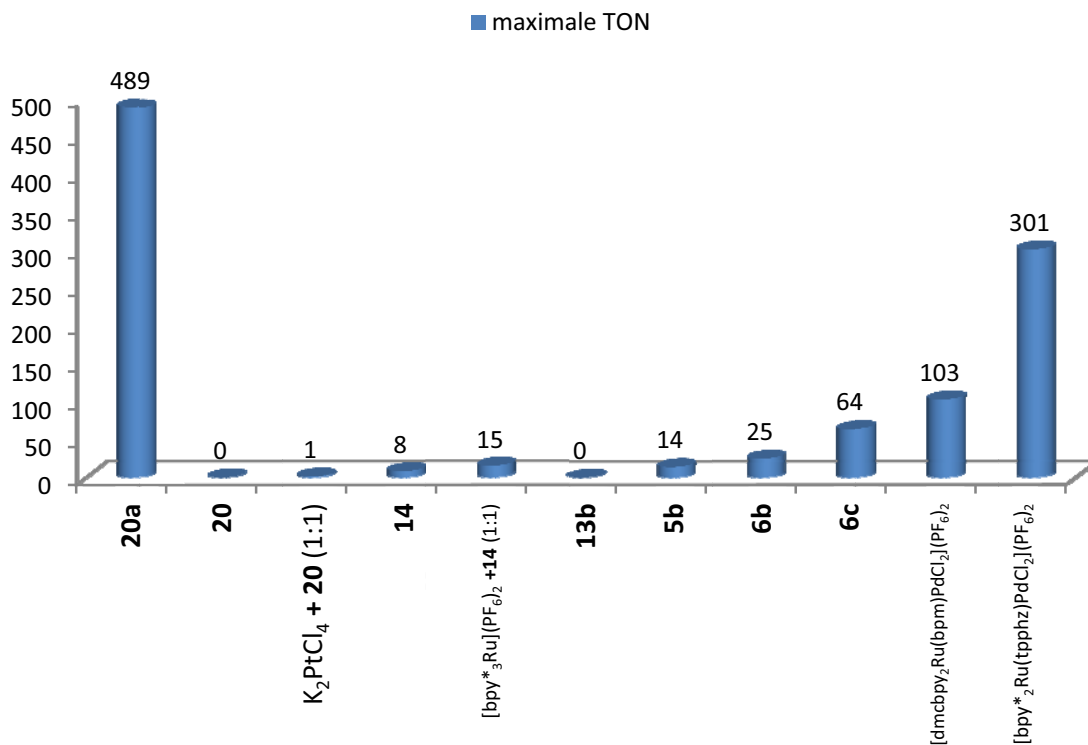
7. Durch Suzuki-Reaktion der Rutheniumkomplexe **1a** bzw. **1c** mit 4,4'-Diboronsäure-2,2'-bipyridin und anschließender säulenchromatographischer Reinigung war es möglich, die mono- und dinuklearen Rutheniumkomplexe (**20,22**) herzustellen, welche über eine weitere freie Koordinationssphäre am Bipyridin verfügen. Diese konnten mittels NMR-, Massen- und UV/VIS-Spektren umfangreich charakterisiert werden. Als Nebenprodukt der Reaktion von **1c** mit dbbpy konnte der einfach substituierte Rutheniumkomplex **21** isoliert und charakterisiert werden.



8. Die unter 7.) hergestellten dinuklearen Komplexe **20** und **22** wurden mit $\text{Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2$ bzw. K_2PtCl_4 zu den heterotrinnuklearen Komplexen (**20a-22a**) umgesetzt. Überraschenderweise verschieben sich die Signalsätze der zentralen Bipyridin-Einheit im ^1H -NMR-Spektrum durch die Komplexierung um weniger als 0,1 ppm. Die Koordination von Platin wurde mittels Totalreflektions-Röntgenfluoreszenz-Analyse qualitativ nachgewiesen.



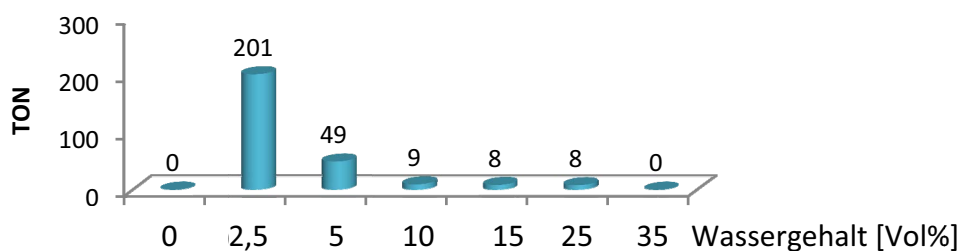
9. In einem neu entwickelten Reaktor - bestehend aus einem LED-Stab, Mikro-GC-Vials mit 5 ml Gesamtvolumen und einer Luftkühlung - wurden **20**, **20a**, **21a**, **22a**, dmcbpy₂Ru(bpm)PdCl₂, **5b**, **6b** und **7c** auf ihre katalytische Wasserstoffentwicklung unter Bestrahlung mit einem LED-Stab (470 nm) untersucht. Als Lösungsmittelgemisch wurde ACN/Wasser, als Elektronendonator TEA verwendet. Während bei **20a**, **22a**, dmcbpy₂Ru(bpm)PdCl₂, **5b**, **6b** und **7c** eine Wasserstoffbildung nachgewiesen werden konnte, zeigten **20** und **21a** keine katalytische Aktivität. **20a** „Ru₂bpyPt“ ist unter den in der Arbeit untersuchten Verbindungen und nach dem Kenntnisstand der Literatur das aktivste untersuchte homogene System zur katalytischen Wasserstoffherzeugung mit einer TON von 489 nach 17 Stunden Bestrahlung.



10. Der Zusatz von K_2PtCl_4 zu einer Katalysemischung von **20** führte unter optimierten Katalysebedingungen zu einer unterstöchiometrischen Wasserstoffherzeugung. Eine Koordination des Platins in die zentrale Bipyridin-Koordinationsphäre ist demnach eine Voraussetzung für eine hohe katalytische Aktivität. Bei Verwendung des Platinkomplexes **14** mit und ohne Zusatz von $[bpy^*_3Ru](PF_6)_2$ wurde eine geringe Wasserstoffbildung beobachtet, wobei die TON bei Zusatz von $[bpy^*_3Ru](PF_6)_2$ (1:1) signifikant gesteigert werden konnte (TON<15). Im Gegensatz dazu zeigte der Palladiumkomplex **13b** unter gleichen Bedingungen keine katalytische Aktivität.
11. Mit Hilfe von Ru_2bpyPt wurden Untersuchungen zum Ablauf der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung durchgeführt. Isotopenexperimente in deuterierten Lösungsmittelgemischen ergaben, dass als primäre Protonenquelle Wasser fungiert.
12. Untersuchungen zur Reaktivität in Hydrierungsreaktionen zeigen, dass Tolan photokatalytisch durch Ru_2bpyPt selektiv zu *cis*-Stilben reduziert werden kann. Daraus konnte geschlossen werden, dass das Platin während der Katalyse in der N,N-Chelatssphäre verbleibt.
13. Bei Bestrahlung von Ru_2bpyPt in einer ACN/TEA-Mischung lässt sich EPR-spektroskopisch die vollständig reversible Bildung eines Radikals nachweisen. Das

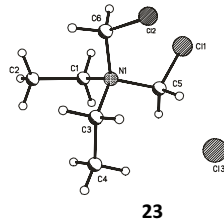
Spektrum besitzt keine Feinstruktur und ist nicht dem bekannten TEA-Radikal zuzuordnen. Durch die Messung des elektrischen Widerstands in der Reaktionsmischung konnte ein Zusammenhang zwischen diesem und der Wasserstoffbildung festgestellt werden. Während der Bestrahlung nimmt der elektrische Widerstand deutlich ab, wohingegen er nach dem Abschalten der Strahlungsquelle wieder ansteigt - aber unter seinem ursprünglichen Wert verbleibt. Vermutlich werden während der Katalyse freie Ladungsträger gebildet, welche sich in deren weiteren Verlauf wieder zersetzen.

14. Ein Zusatz von ca. 2,5 Vol% Wasser zur ACN/TEA-Reaktionsmischung führt zur maximalen katalytischen Aktivität von Ru2bpyPt. Deutliche Abweichungen von diesem Wassergehalt bewirken einen signifikanten Aktivitätsverlust.



15. ACN kann durch Methanol oder Aceton ausgetauscht werden, ohne dass die katalytische Wasserstoffbildung unterbunden wird. Der Austausch der 2,5 Vol% Wasser gegen MeOH, EtOH, Aceton, Toluol oder Methylenchlorid bewirkt unter sonst vergleichbaren Bedingungen einen kompletten Aktivitätsverlust des Katalysators.
16. Es wurde gefunden, dass TEA der geeignetste Elektronendonator ist. Bei einer TEA-Konzentration von ca. 2,5 mol/l besitzt die photokatalytische Wasserstoffbildung ein Maximum. Mit anderen Elektronendonoren wie Ascorbinsäure, EDTA, NPh_3 , CHPh_3 und N,N-Dimethylaminopyridin (DMAP) kann keine Wasserstofferzeugung beobachtet werden, während mit N,N-Dimethylanilin (DMA) und Triethanolamin (TEOA) geringe Umsatzzahlen erreicht werden. Der Zusatz von wässrigen Basen, Protonen (z.B. als NH_4BF_4) oder stabilisierenden Additiven wie PPh_3 zur Reaktionsmischung bewirkt eine Abnahme der katalytischen Aktivität von Ru2bpyPt.

17. Die Verwendung von Methylenechlorid und TEA als Lösungsmittelkombination führt zur Bildung von Methan und weiteren höherkettigen Kohlenwasserstoffen, sowie einem kristallinen Nebenprodukt **23**.



23 kann aus dem sekundären Amin Et_2NH gebildet werden, welches möglicherweise ein Zwischenprodukt des Katalysezyklus ist. **20a** ist somit der erste intramolekulare Photokatalysator, welcher Methylenechlorid bei Raumtemperatur und unter Verwendung von sichtbarem Licht (470 nm) in Methan umwandeln kann.

4. Experimenteller Teil

4.1.	ARBEITSTECHNIK	198
4.2.	LIGANDENSYNTHESE	203
4.2.1.	4,4'-DIMETHYLCARBOXY-2,2'-BIPYRIDIN (DMCBPY)	203
4.2.2.	4,4'-DIBROM-2,2'-BIPYRIDIN	204
4.2.3.	4,4'-DIETHINYL-2,2'-BIPYRIDIN (ÜBER 4,4'(TRIMETHYLSILYLACETYL)-2,2'-BIPYRIDIN)	207
4.2.4.	4,4' DIETHINYL-2,2'-BIPYRIDIN ÜBER 4,4'(TRIISOPROPYLSILYLACETYL)-2,2'-BIPYRIDIN	208
4.2.5.	4,4'-DIAMINO-2,2'-BIPYRIDIN	209
4.2.6.	4,4'-DICHLOR-2,2'-BIPYRIDIN	210
4.2.7.	4,4'-DIBORONSÄURE-2,2'-BIPYRIDIN (DBBPY)	211
4.2.8.	5,5'-DIBROM-2,2'-BIPYRIDIN	212
4.3.	MONONUKLEARE PALLADIUM UND PLATIN-KOMPLEXE	213
4.3.1.	DICHLOROBIS(TRIPHENYLPHOSPHIN)-PALLADIUM-(II)	213
4.3.2.	4,4'-DIBROM-2,2'-BIPYRIDIN-PALLADIUMDICHLORID (Pd(BR ₂ BPY))	214
4.3.3.	4,4'-DIMETHYL-2,2'-BIPYRIDIN-PALLADIUMDICHLORID (Pd(4DMBPY))	214
4.3.4.	4,4'-DIBORONSÄURE-2,2'-BIPYRIDIN-PALLADIUMDICHLORID (Pd(4DMDBBPY))	215
4.3.5.	4,4'-DIMETHYL-2,2'-BIPYRIDIN-PLATINDICHLORID (Pt(4DMBPY))	215
4.4.	MONONUKLEARE RUTHENIUMKOMPLEXE	216
4.4.1.	[TERPY*RU(TERPYPHCCTMS)](PF ₆) ₂	216
4.4.2.	[TERPY*RU(TERPYPHCCPH)](PF ₆) ₂	217
4.4.3.	[TERPY*RU(TERPYPHCCPHNO ₂)](PF ₆) ₂	218
4.4.4.	[BPY* ₂ RU(BPM)](PF ₆) ₂ (VGL. DIPLOMARBEIT)	219
4.4.5.	[(BPY) ₂ RU(5CLPHEN)](PF ₆) ₂	220
4.4.6.	[(BPY*) ₂ RU(5CLPHEN)](PF ₆) ₂ (VGL. DIPLOMARBEIT)	221
4.4.7.	PHOSPHATIERUNG VON [BPY* ₂ RU(5CLPHEN)](PF ₆) ₂ (VGL. DIPLOMARBEIT)	222
4.4.8.	[BPY* ₂ RU(5[B(OH) ₂]PHENANTHROLIN)](PF ₆) ₂	223
4.4.9.	[BPY* ₂ RU(PHEN)](PF ₆) ₂	224
4.4.10.	[BPY* ₂ RU(6CL-BPY)](PF ₆) ₂	225
4.4.11.	HERSTELLUNG VON DMCBPY ₂ RUCL ₂	225
4.4.12.	[DMCBPY ₂ RU(5CLPHEN)](PF ₆) ₂	226
4.4.13.	[DMCBPY ₂ RU(BR ₂ PHEN)](PF ₆) ₂	227
4.4.14.	[BPY* ₂ RU(DBBPY)](PF ₆) ₂	228
4.4.15.	[BPY* ₂ RU((4,4'PH)BIPYRIDIN)](PF ₆) ₂	229

4.4.16.	[BPY* ₂ RU(4DMBPY)](PF ₆) ₂	230
4.4.17.	[BPY* ₂ RU(5,5'DMBPY)](PF ₆) ₂	231
4.4.18.	[BPY* ₂ RU(4,4'DIBROMBIPYRIDIN)](PF ₆) ₂	232
4.4.19.	[DMCBPY ₂ RU(4,4'DIBROMBIPYRIDIN)](PF ₆) ₂	233
4.4.20.	[BPY* ₂ RU(5(TRIMETHYLSILYLACETYL)PHENANTHROLIN)](PF ₆) ₂	234
4.4.21.	[BPY* ₂ RU(5(TRIISOPROPYLSILYLACETYL)PHENANTHROLIN)](PF ₆) ₂	235
4.4.22.	[BPY* ₂ RU(5(PHENYLACETYL)PHENANTHROLIN)](PF ₆) ₂	236
4.4.23.	[BPY* ₂ RU(5(PHENYL)PHENANTHROLIN)](PF ₆) ₂	237
4.4.24.	[BPY* ₂ RU(5(ACETYLPHENYL)PHENANTHROLIN)](PF ₆) ₂	238
4.4.25.	[BPY* ₂ RU(5(P-AMINOPHENYL)PHENANTHROLIN)](PF ₆) ₂	239
4.4.26.	[DMCBPY ₂ RU(5(AMINOPHENYL)PHENANTHROLIN)](PF ₆) ₂	240
4.5.	TRISHETEROLEPTISCHE RUTHENIUM-KOMPLEXE UND HETERODINUKLEARE-TRISHETEROLEPTISCHE KOMPLEXE	241
4.5.1.	HERSTELLUNG VON [RU(CO) ₂ CL ₂] _N (VGL. DIPLOMARBEIT)	241
4.5.2.	UMSETZUNG VON [RU(CO) ₂ CL ₂] _N MIT BPY* (VGL. DIPLOMARBEIT)	242
4.5.3.	PHOTOLYSE VON CL ₂ RU(BPY*)(CO) ₂ , (VGL. DIPLOMARBEIT)	242
4.5.4.	UMSETZUNG DES GEMISCHES AUS [RU(ACN) ₃ CL(BPY*)]CL UND RU(ACN) ₂ (BPY*)CL ₂ MIT 5CLPHEN (5CHLORPHENANTROLIN) (VGL. DIPLOMARBEIT)	243
4.5.5.	UMSETZUNG DES GEMISCHES AUS [RU(ACN) ₃ CL(BPY*)]CL UND RU(ACN) ₂ (BPY*)CL ₂ MIT DMCBPY (VGL. DIPLOMARBEIT)	243
4.5.6.	[BPY*RU(DMCBPY)(5CLPHEN)](PF ₆) ₂	244
4.5.7.	[BPY*(DMCBPY)RU(BPM)] (PF ₆) ₂ (TRI03) (VGL. DIPLOMARBEIT)	245
4.5.8.	TRI03-PT (PF ₆) ₂	246
4.5.9.	TRI03-NI (PF ₆) ₂	247
4.5.10.	TRI03-PD (PF ₆) ₂	248
4.5.11.	[BPY*RU(5CLPHEN)BPM] (PF ₆) ₂ (VGL. DIPLOMARBEIT)	249
4.5.12.	TRI01-PO ₃ ET ₂ (PF ₆) ₂	250
4.5.13.	[BPY*RU(5CLPHEN)(BPM)PdCl ₂] (PF ₆) ₂	251
4.5.14.	[BPY*RU(5CLPHEN)(BPM)RU(CYMOL)CL](PF ₆) ₃	252
4.5.15.	BPY*RU(BPM)CL ₂	253
4.5.16.	[BPY*RU(BPM)(TPPHZ)] (PF ₆) ₂	253
4.5.17.	[BPY*RU(DMCBPY)(BR ₂ PHEN)] (PF ₆) ₂	255
4.6.	HETEROOLIGONUKLEARE KOMPLEXE	256
4.6.1.	[BPY* ₂ RU(BPM)PdCl ₂] (PF ₆) ₂	256
4.6.2.	[BPY* ₂ RU(BPM)PtCl ₂](PF ₆) ₂	256

4.6.3.	[[BPY* ₂ RU] ₂ BPM] (PF ₆) ₄	257
4.6.4.	REAKTION VON 4,4'-DIMETHYL-2,2'-BIPYRIDIN MIT MELI UND BPY* ₂ RU(5CLPHEN)	258
4.6.5.	HERSTELLUNG 4,4'-(BPY ₂ RU5PHEN) ₂ -2,2'-BIPYRIDIN	259
4.6.6.	[(DMCBPY ₂ RUPHEN) ₂ 4,4'-BIPYRIDIN](PF ₆) ₄	260
4.6.7.	DMCBPYRU2BPYPT	261
4.6.8.	RU2BPY	262
4.6.9.	RU2BPYPT	264
4.6.10.	ZEITLICHER VERLAUF DER WASSERSTOFFPRODUKTION IM UV/VIS UND GC	265
4.6.11.	RU1BPY	266
4.6.12.	RU1BPYPT	267
4.6.13.	RU2CCBPY	268
4.6.14.	RU2CCBPYPT	269
4.6.15.	RU1CCBPY	269
4.6.16.	TERPYRU2CCBPY	270
4.6.17.	TERPYRU2CCBPYPT	272
4.6.18.	TERPYRU1CCBPY	273
4.6.19.	TERPYRU1CCBPYPT	275
4.6.20.	VERGLEICH DES MONONUKLEAREN RUTHENIUM UND DES HETERODINUKLEAREN RUTHENIUM-PT KOMPLEXES	276
4.6.21.	TERPYRU2BPY	277
4.6.22.	HERSTELLUNG VON TERPYRU1BPY	278
4.6.23.	NACHWEIS DES PALLADIUMS	279
4.6.24.	HERSTELLUNG VON TERPYRU2BPYPT	281
4.6.25.	TERPYRU1BPYPT	282
4.6.	EXPERIMENTE ZUR PHOTOKATALYTISCHEN WASSERSTOFFERZEUGUNG	283
4.7.1.	DER MAKROREAKTOR	283
4.7.2.	DER MONO – MIKROREAKTOR	286
4.7.3.	DER SCREENING-MIKROREAKTOR	289
4.7.4.	DIE PHOTOGALVANISCHE ZELLE	290
4.7.5.	ISOTOPENEXPERIMENTE	292
4.7.6.	DER REAKTOR FÜR LEITFÄHIGKEITSMESSUNGEN	293
4.7.7.	LEITFÄHIGKEITSMESSUNGEN	293
4.7.8.	STROM ALS ALTERNATIVER ELEKTRONENDONOR	294
4.7.9.	PHOTOKATALYTISCHE HYDRIERUNG VON TOLAN	294
4.7.10.	EPR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN	296

4.7.11.	MASSENSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN UNTER BESTRAHLUNG	297
4.7.12.	METHANERZEUGUNG MIT HILFE VON Ru ₂ BpyPt IN METHYLENCHLORID UND TEA	298

4.1. Arbeitstechnik

Einige der benutzten Verbindungen sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich, so dass die damit durchgeführten Synthesen und katalytischen Reaktionen unter Argon durchgeführt wurden. Dies erfolgte, soweit nicht anders vermerkt, mittels Schlenk- und Kanülentechnik unter Argon als Schutzgas.²⁰⁵ Die als Lösungsmittel verwendeten Kohlenwasserstoffe, sowie Diethylether und Tetrahydrofuran wurden über festem Natriumhydroxid gelagert und anschließend ketylgetrocknet. Acetonitril, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Dimethylformamid, Diethylamin und Diisopropylamin wurden über Calciumhydrid getrocknet und destilliert. Triethylamin wurde über Natrium getrocknet und destilliert. DMSO wurde über Molsieb A4 getrocknet und danach im Vakuum frisch destilliert.

Verwendete Reagenzien

Die meisten der verwendeten Ausgangsstoffe wurden über die Chemikalienhandelsfirmen Aldrich, Acros, Merck, Fluka und Lancaster bezogen und ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Die Titandioxidschichten wurden von der AG Kreisel (ITUC, FSU Jena) nach dem Solectro-Verfahren hergestellt und für die durchgeführten Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

Analysenmethoden

NMR-Spektren

Die NMR-Spektren wurden an den Geräten AC 200 (^1H -NMR: 200 MHz, ^{13}C -NMR: 50,3 MHz) und AC 400 (^1H -NMR: 400 MHz, ^{10}B -NMR : 102MHz ^{13}C -NMR: 100,6 MHz, ^{31}P -NMR: 81 MHz) der Firma Bruker im Institut für Anorganische und Analytische Chemie Jena aufgenommen. Als Standard diente die chemische Verschiebung des jeweiligen deuterierten Lösungsmittels.

EPR- Messungen

Zu den EPR-Messungen wurde das Gerät ESP300E der Firma Bruker verwendet.

MS- Analysen

Die Massenspektren wurden an den Geräten MAT SSQ 710 und MAZ 95 XL der Firma FINNIGAN aufgenommen.

Kristallstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturanalysen wurden unter Verwendung eines Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometers mit einer Mo-K α -Quelle mit $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ bei $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Daten wurden mit Lorentz- und Polarisationskorrektur korrigiert²⁰⁶, eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht. Die Strukturen wurden mittels direkter Methoden gelöst (SHELXS)²⁰⁷ und die erhaltenen vorläufigen Strukturmodelle im Vollmatrix-LSQ-Verfahren anisotrop gegen F02 verfeinert (Least-Square-Verfahren) (SHELXL-97).²⁰⁸

Elementaranalysen

Zur Bestimmung der Elementarzusammensetzungen wurde das Gerät LECO CHNS-932 verwendet.

UV/VIS-Messungen

Die Aufnahme der UV/VIS-Spektren erfolgte am Gerät SPECORD S600 der Firma Analytik Jena. Die verwendeten Messküvetten waren vom Typ HELMA QF 110 (Material: Quarz, Schichtdicke 10 mm), als Referenz diente das entsprechende Lösungsmittel der Probe. Wenn nicht anders angegeben, wurde reines Acetonitril als Lösungsmittel verwendet. Bei manchen Proben wurde auf Grund der geringen Löslichkeit des Stoffes in Acetonitril auf die Angabe des Extinktionskoeffizienten verzichtet.

Emissionsmessungen

Emissionsspektren wurden mit dem Gerät LS50B von PERKIN-ELMER, unter Verwendung der Softwareversion 3.0, mit unterschiedlichen Spaltbreiten zwischen 5nm und 10 nm und einer Scangeschwindigkeit von 500 nm/min aufgenommen. Die verwendeten Messküvetten waren vom Typ HELMA QF 110. Wenn nicht anders angegeben, war die Anregungswellenlänge mit der Wellenlänge des MLCT-Maximums identisch.

TRFA - Messungen

Die qualitativen Platin Bestimmungen wurden mittels Totalreflektions-Röntgenfluoreszenz-Analyse (TRFA/TXRF) nach DIN 51003 am Gerät Extra 2A durchgeführt.

CV-Messungen

Die CV bzw. Square Wave-Messungen wurden in ACN mit 0,1mol TBABF₄ durchgeführt. Als Arbeitselektroden wurden entweder Quecksilber (für den negativen Bereich) oder Platin verwendet. Als Referenz dient die Silber/Silberchlorid/Elektrode. Glassy Carbon wurde als Gegenelektrode verwendet.

Leitfähigkeitsmessungen/Spannungsexperimente

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden in einem extra dafür konstruierten Reaktor durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung findet sich in der Beschreibung der verschiedenen Reaktoren. Als Messgerät wurde das Gerät VC220 der Firma Voltcraft verwendet. Für die Spannungsexperimente wurde ein Potenziostat „PS 2403D“ der Firma Conrad Elektronik verwendet.

GC-Messungen

Die Kohlenwasserstoff bzw. chlorierten Kohlenwasserstoffe wurden an einem Gaschromatograph der Firma VARIAN CP3800 mit der Säule Al₂O₃/KCl 50m 0.32 MMID durchgeführt. Als Trägergas wurde Wasserstoff mit einer Flussrate von 4ml/min verwendet. Es wurde bei mit einem isothermen Temperaturprogramm bei 100°C gearbeitet.

Die Wasserstoffmessungen wurden in extra entwickelten Reaktoren durchgeführt, deren Parameter im experimentellen Teil beschrieben werden. Die meisten Messungen erfolgten in den Mikroreaktoren mit einem Gesamtvolumen von 5ml.

Die gaschromatographischen Wasserstoffbestimmungen wurden an einem Gaschromatographen der Firma VARIAN CP3800 mit der Säule CP7536 Plot Fused Silica 25MX 0.32 MMID durchgeführt. Als Trägergas wurde Stickstoff verwendet. Zur

Quantifizierung wurde eine Eichkurve, bestehend aus 5x3 Wertepaaren mit definierter Wasserstoffkonzentration, mittels Dreifachbestimmung aufgenommen. Die genauen GC-Einstellungen für die Standardwasserstoffmessungen sind in der Tabelle angegeben.

GC-Einstellungen für Wasserstoffmessungen

Injektortemperatur	150°C
Säulenströmung	2,0 ml/min
Säulendruck	10,8 psi
Säulenofentemperatur	150°C
WLD Ofen	150°C
Trärgas	N ₂ (25 Länge, ID320)

GC-Einstellungen für Deuteriumexperimente

Injektortemperatur	120°C
Säulenströmung	0,8 ml/min
Säulendruck	3,3 psi
Säulenofentemperatur	-78°C
WLD Ofen	120°C
Trärgas	Ar (25 Länge, ID320)

LED Parameter – Herstellerangaben der Intensität (I)

LED (5 mm, ultrahell) 405nm, I= 40 mW, 10 mcd, 4 LEDs pro Mikroreaktor

LED Stäbe (beidseitig) : 470 nm ,I= 4800 mcd, 3 LEDs bestrahlen einen Mikroreaktor

LED (LED 10 mm 4-Chip HighPower) 470 nm, I= 5 Lumen, 20000 mcd, 1 pro Mikroreaktor





LED (LED 10 mm 4-Chip HighPower) 520 nm, I= 15 Lumen, 50000 mcd, 1 pro Mikroreaktor

LED (LED 10 mm 4-Chip HighPower) 590 nm, I= 8 Lumen, 32000 mcd, 1 pro Mikroreaktor

LED (LED 10 mm 4-Chip HighPower) 630 nm, I= 9 Lumen, 32000 mcd, 1 pro Mikroreaktor

LED (LED 10 mm 4-Chip HighPower) weiss, I= 11 Lumen, 35000 mcd, 1 pro Mikroreaktor

Aus den Herstellerangaben lassen sich die mW-Werte errechnen.²⁰⁹

Wellenlänge [nm]	Leistung high Power LED [mW]	
400	40	
470	61	
520	34	
590	14	
630	37	

Anmerkungen :

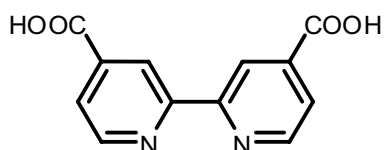
1. Bei manchen Komplexen wurden bereits während der Diplomarbeit erste Herstellungsversuche unternommen. Teilweise konnten Sie aber nur partiell analytisch charakterisiert werden bzw. die Methode zu deren Herstellung wurde während der Promotion optimiert. Die neuen Analyseergebnisse wurden ergänzt, bzw. die optimierte Methode beschrieben. Diese Komplexe sind mit (vgl. Diplomarbeit) gekennzeichnet.
2. Soweit nicht anders angegeben sind alle vorliegenden Komplexe als PF₆-Salze isoliert worden. Es wurde daher verzichtet, dieses Gegenion explizit anzugeben.

4.2. Ligandensynthese

Bipyridinsynthesen

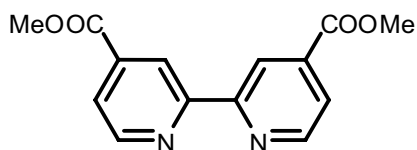
4.2.1. 4,4'-Dimethylcarboxy-2,2'-bipyridin (dmcbpy)

Herstellung von 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridin²¹⁰



6 g (32,5 mmol) Dimethylbipyridin wurden in konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Unter ständigem Rühren und Kühlen im Eisbad wurden in kleinen Portionen insgesamt 36 g $K_2Cr_2O_7$ (130 mmol) so hinzugegeben, dass die Temperatur zwischen 70 und 80°C bleibt. Nach der vollständigen Zugabe von dem Oxidationsmittel Kaliumchromat wurde die Reaktionsmischung für weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 160 ml eines Wasser/Eis-Gemisches gegeben und abfiltriert. Nach dem Waschen mit Wasser wurde der entstandene gelbe Rückstand getrocknet und in 50%iger HNO_3 für vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf Eis gegeben, mit 200 ml Wasser verdünnt und auf 5°C gebracht. Nach dem fünf-maligem Waschen des Feststoffs mit 10 ml Wasser und zweimaligem mit wenig Aceton konnte ein weißer Feststoff abfiltriert werden. Ausbeute 7,5 g (85 %)

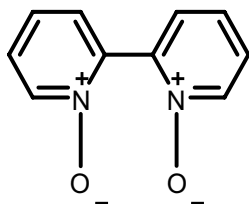
¹H-NMR (200MHz) in D_2O + Na [δ in ppm]: 8,779 [d,2H,(6)] ; 8,392 [s,2H,(3)]; 7,867 [dd,2H,(5)]

Veresterung zu dmcbpy²¹¹

Zu einer Lösung von 800 mg (3,2 mmol) 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridin in 50 ml Methanol wurden 7 ml konzentrierte Schwefelsäure hinzugegeben. Nach acht stündigem Erhitzen unter Rückfluss wurde die Reaktionslösung auf 150 ml Wasser gegeben und mittels NaOH auf pH 8 gebracht. Daraufhin wurde das Produkt in Methylenchlorid extrahiert und das Lösungsmittel mittels Vakuum entfernt. Das Produkt wurde in Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 740 mg (85 %)

MS (DEI) : 272 [dmcbpy]⁺

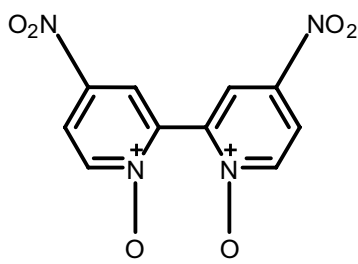
¹H-NMR in CDCl₃ [δ in ppm] : 8,944 [s,2H]; 8,860 [d,2H]; 7,877 [dd,2H]; 3,979 [s,6H]

4.2.2. 4,4'-Dibrom-2,2'-bipyridin²¹²**2,2'-Bipyridyl-N,N'-dioxid**

20 g 2,2'-Bipyridin wurden in 110 ml Eisessig gelöst. Zu der Reaktionsmischung wurden 70 ml 30%-prozentiges H₂O₂ hinzugegeben und für zwei Stunden auf 80°C erhitzt. Daraufhin wurden abermals 70 ml H₂O₂ beigefügt und die Reaktionsmischung 18 Stunden bei 90°C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 1 l Aceton gegeben und über Nacht stehen gelassen. Ein weißer Feststoff kristallisierte aus.

Ausbeute 21,7 g (90 %)

MS FAB in nba : 188 [M]⁺

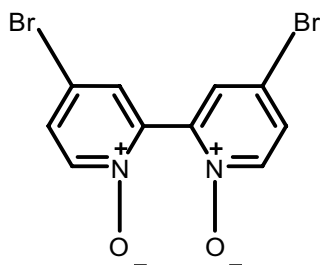
4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridyl-N,N'-dioxid

94 ml konz. Schwefelsäure wurden auf -10°C abgekühlt. 21 g (0,12 mol) 2,2'-Bipyridyl-N,N'-dioxids wurden portionsweise hinzugegeben, so dass die Temperatur 10°C nicht übersteigt. Nach dem Abkühlen auf 0°C wurden 18 ml Oleum hinzu gefügt. Nach erneutem Abkühlen wurde langsam 44,5 ml rauchende (100-prozentige) Salpetersäure hinzutropft und die Reaktionsmischung 16 Stunden bei 115°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung auf Eis gegeben. Es fiel ein zitronengelbes Produkt aus, welches abgefiltert wurde.

Ausbeute 5,7 g (17 %)

MS (FAB in nba) : 278 $[\text{M}]^+$; 262 $[\text{M}-\text{O}]^+$; 246 $[\text{M}-2\text{O}]^+$;

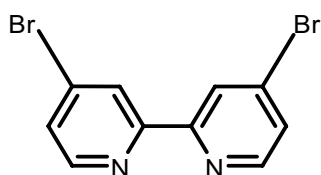
$^1\text{H-NMR}$ in DMSO $[\delta \text{ in ppm}]$: 9,082 [d,2H]; 8,519 [d,2H]; 8,347 [dd,2H]

Herstellung von 4,4'-Dibromo-2,2'-bipyridyl-N,N'-dioxid

10 g (0,036 mol) 4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridyl-N,N'-dioxid wurden in 150 ml Eisessig suspendiert und auf 60°C erhitzt. Anschließend wurden 80 ml Acetylbromid hinzugegeben und eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde zunächst klar und dann wieder trüb. Nach erneuter Zugabe von 50 ml Acetylbromid wurde die Suspension weitere zwei Stunden unter

Rückfluss erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur heruntergekühlt und auf 1 kg Eis gegeben. Nachdem die Lösung mit NaOH auf pH8 gebracht wurde, fällt ein weißer Niederschlag, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde. Ausbeute 11,1 g (89 %)

4,4'-Dibromo-2,2'-bipyridin



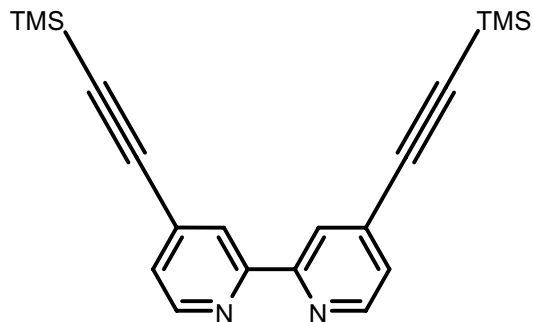
11 g (0,03 mol) vom Rohprodukt 4,4'-Dibromo-2,2'-bipyridyl-N,N'-dioxid wurden in 150 ml trockenem Chloroform suspendiert und auf -3°C gekühlt. Anschließend wurden 25 ml PBr₃ hinzuge tropft und die Reaktionsmischung drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Produkt auf Eis gegeben und die Phasen separiert. Die wässrige Phase wurde neutralisiert und auf pH 9 gebracht. Anschließend wurde die wässrige Phase eingeeengt, wobei das Produkt ausfällt. Dieses wurde abfiltriert und anschließend der Rest der wässrigen Phase mit Chloroform extrahiert. Ausbeute 6,2 g (66 %)

MS (DEI) :314 [M-H]⁺; 157 [M/2-H]

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8,594 (2H, d, 6,6'), 8,466 (2H, d, 3,3'), 7,488 (2H, quartet (dd), 5,5').

Derivatisierung von 4,4'-Dibrom-2,2'-bipyridin

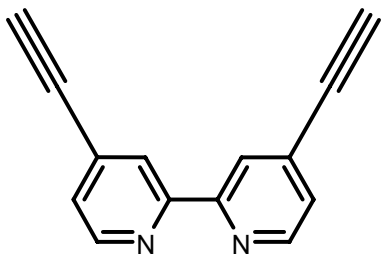
4.2.3. 4,4'-Diethinyl-2,2'-bipyridin (über 4,4'(Trimethylsilylacetyl)-2,2'-bipyridin)



170 mg (0,55 mmol) Dibrombipyridin wurden in 50 ml Toluol suspendiert. Anschließend wurden 0,5 ml TMS und 4 ml NEt_3 hinzu gefügt. Als Katalysatorsystem dienten 10 mol% $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ und 6 mg CuI . Das Toluol wurde mittels Vakuum entfernt und ein Massenspektrum angefertigt.

MS (EI): $m/z = 348$ (100%) $[\text{M}]^+$

Abspalten der Schutzgruppen



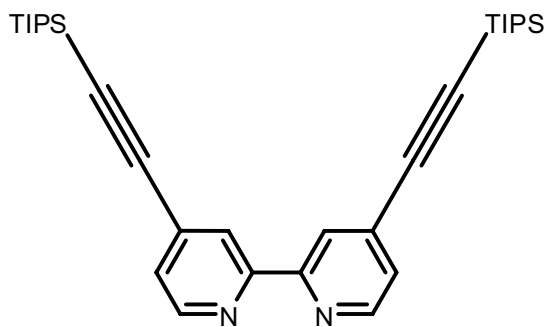
Das Rohprodukt wurde in 5 ml THF gelöst, auf 0°C abgekühlt und 3 ml (2,9 mmol) TBAF (THF Lösung) hinzuge tropft. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach einem Tag Rühren bei Raumtemperatur wurde das Produkt mit Wasser gefällt, abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 74 mg (66 %)

MS (EI): $m/z = 204$ (100%) $[\text{M}]^+$

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8,658 (2H, dd, 6, 6') 8,483 (2H, dd, 3,3'), 7,381 (2H, dd, 5,5').

4.2.4. 4,4'-Diethinyl-2,2'-bipyridin über 4,4'-(Triisopropylsilylacetyl)-2,2'-bipyridin



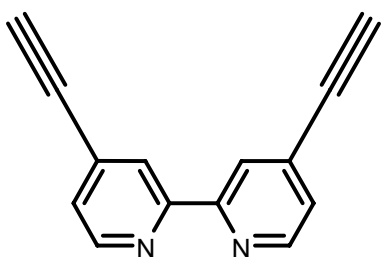
500 mg (1,5 mmol) br_2bpy wurden 50 ml CH_2Cl_2 gelöst, 3 ml TIPS und 10 mg $Pd(PPh_3)_4$, 8 mg CuI und 5 ml NEt_3 hinzugegeben und 3 Tage lang unter Rückfluss erhitzt.

Anschließend wurde das orange Produkt über Silca 60 mit Methylenchlorid mittels Säulenchromatographie gereinigt. Ausbeute 604 mg (73 %)

MS (DEI) : 516 [M]; 473 [M-1xisopropyl]; 431 [M-2xisopropyl]

1H -NMR (200MHz) in Methylenchlorid [δ in ppm]: 8,629 [d,2H,(6)]; 8,449 [s,2H,(3)]; 7,372 [dd,2H,(5)]; 1,160 [s,42H]

Entschützen mit TBAF



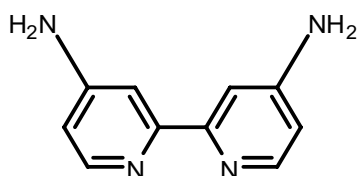
Das Edukt wurde in 5 ml THF gelöst und auf $0^\circ C$ abgekühlt. Anschließend wurden 2 ml einer 1 molaren Tetrabutylammoniumfluorid-Lösung hinzuge tropft und 24 Stunden Rühren gelassen. Das THF wurde auf 3 ml eingeeengt und das Produkt mit Wasser gefällt und abfiltriert.

Ausbeute: 133 mg (65 %)

MS (DEI) : 204 [M]; 179 [M-CCH]

¹H-NMR (200MHz) in CDCl₃: 8,647 [d,2H,6]; 8,462 [s,2H,3]; 7,375 [dd,2H,5]; 3,391 [s,2H,CH]

4.2.5. 4,4'-Diamino-2,2'-bipyridin



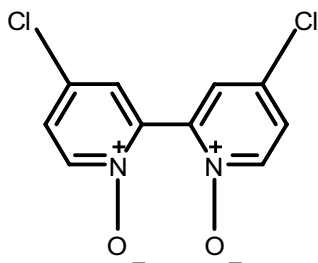
2,26 g (8,1 mmol) 4,4'-DinitrobipyridinN,N'-Dioxid wurden in 100 ml Ethanol gelöst. Zu der Lösung wurden 0,7 g Palladium auf Aktivkohle hinzugegeben. Anschließend wurde langsam ein Gemisch aus 2,5 ml Hydrazinmonohydrat und 20 ml Ethanol über eine Stunde hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde abfiltriert und mittels Säulenchromatographie über Silica 60 gereinigt. Ausbeute : 987 mg (65 %)

MS (DEI) :186 [M-H]⁺; 171 [M-NH₂]⁺;

¹H-NMR in Methanol [δ in ppm]: 8,042 [d,2H]; 7,184 [d,2H]; 6,584 [dd,2H]; 4,872 [s,4H]

4.2.6. 4,4'-Dichlor-2,2'-bipyridin

Herstellung von 4,4'-Dichloro-2,2'-bipyridyl-N,N'-dioxid

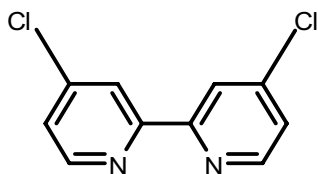


1,5 g (0,005 mol) 4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin-N,N'-dioxid wurden in 20 ml Eisessig suspendiert und auf 60°C erhitzt. Daraufhin wurden 20 ml Acetylchlorid hinzugegeben und eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden erneut 5 ml hinzuge tropft, um einen großen Überschuss an Acetylchlorid in Lösung vorliegen zu haben. Nach zwei Stunden Erhitzen unter Rückfluss, wurde die Lösung auf Raumtemperatur heruntergekühlt und auf 50 g Eis gegeben. Nach dem Neutralisieren mit Na₂CO₃ fiel ein weißer Niederschlag aus, der abfiltriert wurde.

Ausbeute 1,04 g (83 %)

MS (DEI) : 256 [M-H]⁺; 239 [M-O-H]⁺

Herstellung von 4,4'-Dichloro-2,2'-bipyridin



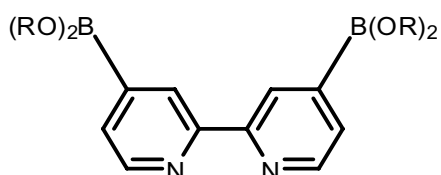
500 mg (1,95 mmol) 4,4'-Dichloro-2,2'-bipyridin-N,N'-dioxid wurden in trockenem Chloroform suspendiert und auf -7°C abgekühlt. Anschließend wurden 5 ml PCl₃ hinzuge tropft und die Reaktionsmischung für 1,5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Daraufhin wurde die gelbe Lösung auf 150 g Eis gegeben und das Chloroform abgetrennt und viermal

mit Wasser extrahiert. Die vereinigten wässrigen Lösungen wurden mit NaOH auf pH 8 gebracht. Es fiel ein weißer Feststoff aus, welcher abfiltriert wurde. Ausbeute: 430 mg (97 %)

MS (DEI) : 225 [M-H]⁺; 189 [M-Cl]⁺;

¹H-NMR [δ in ppm] in CHCl₃ : 8,590 [d,2H,3]; 8,509 [s,2H,6]; 7,383 [dd,2H,5]

4.2.7. 4,4'-Diboronsäure-2,2'-bipyridin (dbbpy)²¹³



100 mg (0,32 mmol) Br₂bpy wurden in 20 ml trockenem THF suspendiert und mittels eines Methanol/fl-N₂-Bades auf -110°C abgekühlt. Anschließend wurden 0,7 mmol MeLi (0,45 ml 1,6 molaren MeLi in Diethyletherlösung) tropfenweise zugegeben. Nach einer halben Stunde Rühren bei -110°C wurden 0,17 ml (0,7 mmol) Triisopropylborat hinzugegeben. Nach einer Stunde rühren bei -110°C wurde die Lösung langsam auf Raumtemperatur aufgetaut und zwei Tage lang rühren gelassen. Die Lösung wurde zur Trockne eingedunstet und der Rückstand in wenig Wasser gelöst und in 2 Fraktionen mit Isopropanol gefällt. Das Produkt wurde getrocknet und analysiert. Ausbeute : 81 mg

MS (DEI) : 352 {[Li(isoprop)O](OLi)B₂bpy}⁺ ; 310 {[Li(isoprop)O](OLi)B}[(OLi)₂B]bpy⁺

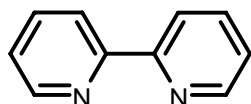
¹H-NMR in D₂O (200Mhz) : 8,341 [d,2H,6,6']; 7,958 [s,2H,3,3']; 7,503 [d,2H,5,5']

¹H-NMR in MeOD (400Mhz) : 8,369 [d,2H,6]; 8,170 [s,2H,3]; 7,561 [d,2H,5]; 1,306 [d,4H,B]

¹¹B-NMR (128MHz) : 4,87 [s]; 2,28 [s] im Verhältnis 1,47:1

4.2.8. 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyridin

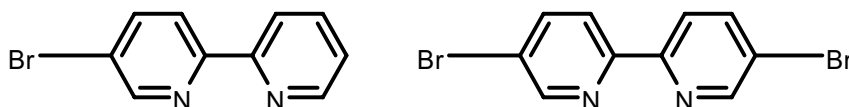
Herstellung von 2,2'-Bipyridin-di-hydrobromid



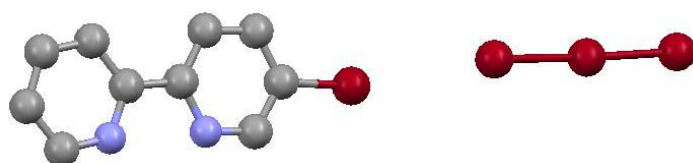
2HBr

18 g (0,11 mol) 2,2'-Bipyridin wurden in 50 ml Methanol gelöst. Anschließend wurden 28 g konzentrierte HBr-Lösung hinzugegeben und das 2,2'-Bipyridin-di-hydrobromid ausgefällt.²¹⁴

5-Brom-2,2'-bipyridin und 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyridin²¹²



2,2'-Bipyridin-di-hydrobromid (18 g, 57 mmol) und Brom (18 g, 113 mmol) wurden in einem Becherglas miteinander verrührt und gemörsert. Diese Mischung wurde in einen Autoklaven überführt und vier Tage bei 187 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Feststoff pulverisiert, mit wässriger Na₂SO₃-Lösung versetzt und mit 20-prozentiger wässriger Natronlauge bis auf pH 9-10 gebracht. Die Lösung wurde mit 1,5 l Methylenchlorid vollständig extrahiert und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde auf ca. 250 ml eingengt, der dabei ausfallende Feststoff abfiltriert und anschließend auf 50-70 ml eingengt und nochmals abfiltriert. Der dabei erhaltene Feststoff besteht zum größten Teil aus 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyridin und wurde mit Methylenchlorid über Kieselgel chromatographiert. Es ließen sich Kristalle aus der Lösung isolieren, die einer Kristallstrukturanalyse zugeführt wurden. Es handelte sich dabei um das monobromierte Salz.



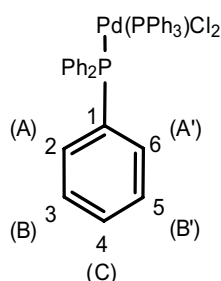
Dieses wurde von der Reaktionslösung abgetrennt. Die verbleibende Lösung wurde im Vakuum zur Trockene eingengt und bei 90°C und 1mbar sublimiert.

MS (DEI) : 314 [M]; 233 [M-Br]; 155 [M-2Br]

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz) in CDCl_3 [δ in ppm] : 8,709 [s,2H,6,']; 8,308 [d,2H,3,3']; 7,959 [dd,2H,4,4'];

Mononukleare Palladium und Platin-Komplexe

4.3.1. Dichlorobis(triphenylphosphin)-palladium-(II)²¹⁵



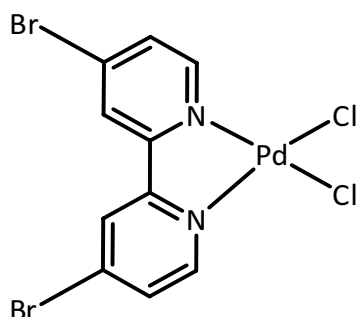
In einem 500 ml-Zweihalskolben mit Magnetrührer wurden 4,6 g (25,9 mmol) Palladium-(II)-chlorid vorgelegt. Die Apparatur wurde sekuriert, anschließend wurden über einen Krümmer etwa 200 ml trockenes Acetonitril hinzugegeben. In einem Schlenkgefäß wurden 13,5 g (51,5 mmol) Triphenylphosphin eingewogen, dann wurde das Gefäß sekuriert und der Feststoff wurde über einen Krümmer in den Kolben überführt. Es wurde eine Woche bei Raumtemperatur gerührt, in dieser Zeit färbte sich die anfänglich rötliche Suspension gelb. Im Anschluss wurde der Feststoff abfiltriert, getrocknet und in ein Präparaterohr überführt (ggf. wurde der Filtrerrückstand mit Tetrahydrofuran extrahiert).

Ausbeute: 14,5 g (80%)

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz) in CDCl_3 : 7,7 (2 Ar-H, HA/ HA', m); 7,4 (2 Ar-H, HB/ HB' / HC, m)

$^{31}\text{P-NMR}$ Spektrum: 27,0 (s)

4.3.2. 4,4'-Dibrom-2,2'-bipyridin-Palladiumdichlorid (Pd(Br₂bpy))



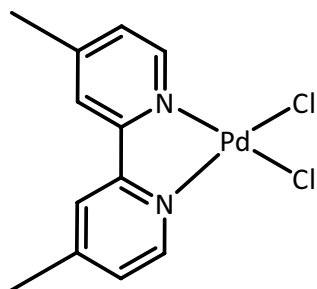
100 mg (0,32 mmol) 4,4'-Dibrom-2,2'-bipyridin wurden zusammen mit 82 mg (0,32 mmol) PdACN₂Cl₂ in 30 ml Toluol gelöst und bei Raumtemperatur fünf Tage lang rühren gelassen.

Der Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet. Ausbeute 131 mg (83 %)

MS (Micro-ESI in Chloroform und Methanol) : 486 [M-H]⁺; 451 [M-Cl]⁺;

¹H-NMR (200MHz) in DMSO : 9,037 [d,2H,3]; 8,937 [d,2H,6]; 8,127 [dd,2H,5]

4.3.3. 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin-Palladiumdichlorid (Pd(4Dmbpy))



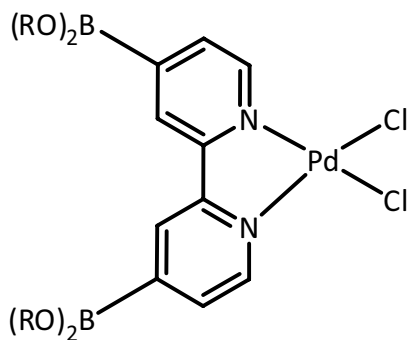
60 mg (0,32 mmol) 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin wurden zusammen mit 100 mg (0,37 mmol) PdACN₂Cl₂ in 30 ml Toluol gelöst und bei Raumtemperatur fünf Tage lang rühren gelassen.

Der Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet. Ausbeute 102 mg (88 %)

MS (Micro-ESI in Chloroform und Methanol) : 688 [M₂-C]⁺; 650 [M₂-2Cl]⁺; 360 [M]; 324 [M-Cl]⁺; 289 [M-2Cl]

¹H-NMR (200MHz) in DMSO : 8,902 [d,2H,C]; 8,418 [d,2H,A]; 7,620 [dd,2H,B]; 3,360 [s,6H, CH₃]

4.3.4. 4,4'-Diboronsäure-2,2'-bipyridin-Palladiumdichlorid (Pd(4DMdbbpy))

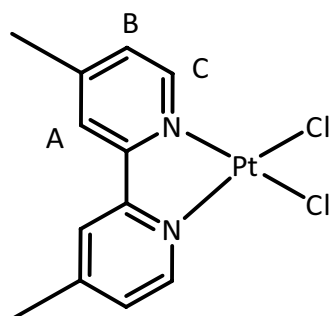


100 mg (0,41 mmol) dbbpy wurden zusammen mit 108 mg (0,41 mmol) PdACN₂Cl₂ in 30 ml Toluol suspendiert und bei Raumtemperatur fünf Tage lang rühren gelassen. Es bildete sich eine dunkelbraune Suspension. Diese wurde abfiltriert und der Feststoff analysiert.

¹H-NMR (200MHz) in DMSO : 8,310 [d,2H]; 7,577 [d,2H]; 6,503 [s,2H];

¹¹B-NMR (128MHz) : 1,23ppm

4.3.5. 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin-Platindichlorid (Pt(4Dmbpy))



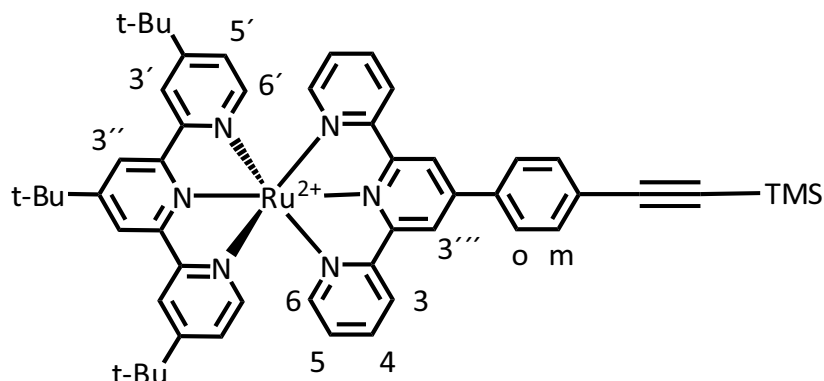
100 mg (0,54 mmol) 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin wurden in 20 ml THF gelöst und zu einer salzsauren Lösung von 225 mg K₂PtCl₄ getropft. Die Reaktionslösung wurde einen Tag lang bei RT rühren gelassen. Der gelbe Niederschlag wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Platin konnte mittels TRFA nachgewiesen werden. Ausbeute: 201 mg (83 %)

MS (EI): 448 [M]; 413 [M-Cl]; 377 [M-2Cl]; 183 [4,4'-Dimethylbpy]

¹H-NMR (200MHz) in DMSO: 9,267 [d,2H,C]; 8,334 [s,2H,A]; 7,608 [dd,2H,B]; 3,090 [s,6H,CH₃]

Mononukleare Rutheniumkomplexe

4.4.1. [terpy**Ru*(terpyPhCCTMS)](PF₆)₂



250 mg (0,21 mmol) [terpy**Ru*(terpyPhBr)](PF₆)₂ wurden einen Tag im Vakuum ausgeheizt. Anschließend wurden 40 ml trockenes DMF, 10 mg (20 μmol) PdCl₂(PPh₃)₂, 6 mg (30 μmol) CuI, 20 ml trockenes TEA und 100 μl TMS-acetylen hinzugegeben und vier Stunden bei 40°C unter Argon gerührt.

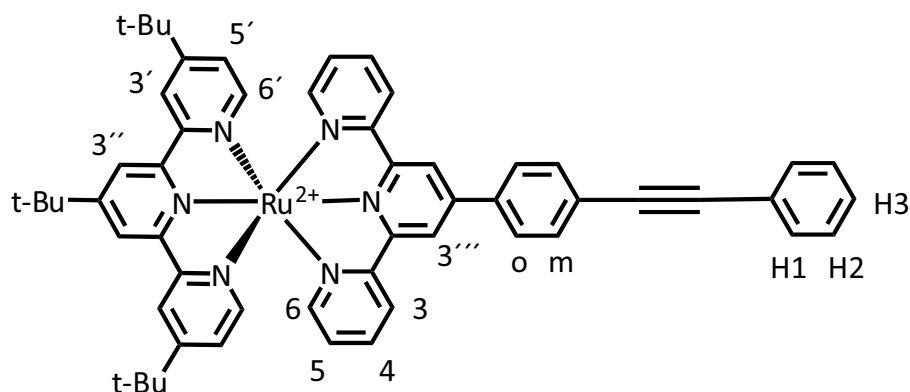
Das Lösungsmittel wurde mittels Vakuum entfernt und der Rückstand mit Methylchlorid aufgenommen. Anschließend wurde drei Mal mit verdünnter Salzsäure gewaschen und daraufhin die organische Phase mit Wasser neutral gewaschen. Das Methylchlorid wurde abgezogen und das Rohprodukt analysiert. Ausbeute 230mg (91%)

MS (Micro-ESI in ACN/MeOH): 1053 [M-PF₆]⁺

¹H-NMR in DMSO [δ in ppm] : 9,471 [s,2H,3''']; 9,138 [s,2H,3']; 9,066 [d,2H,3]; 8,915 [s,2H,3''']; 8,501 [d,2H,o]; 8,043 [t,2H,4]; 7,867 [d,2H,m]; 7,498 [d,2H,6]; 7,354 [d,2H,6']; 7,240 [t,2H,5]; 7,182 [d,2H,5']; 1,740 [s,9H,tert-butyl]; 1,277 [s,18H,tert-butyl(peripher)]; 0,302 [s,9H,TMS]

UV/VIS (MLCT) λ_{abs.max} [nm] : 489 nm

Emission : λ_{em.max} : 664 nm

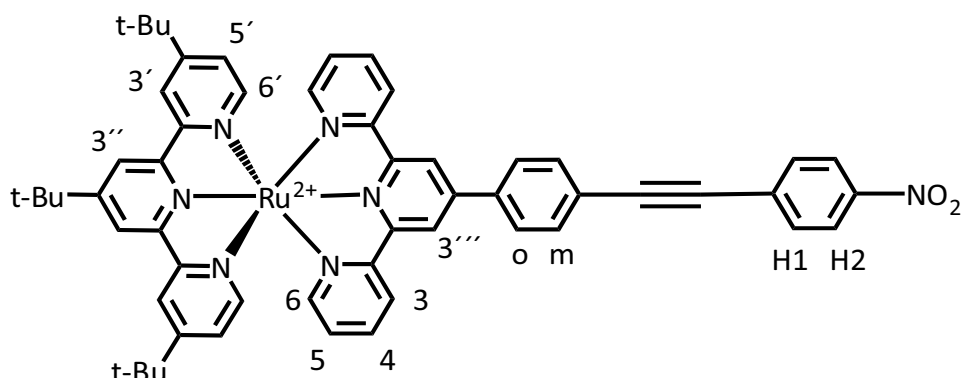
4.4.2. [terpy**Ru*(terpyPhCCPh)](PF₆)₂

150 mg (0,12 mmol) [terpy**Ru*(terpyPhBr)](PF₆)₂ wurden einen Tag im Vakuum ausgeheizt. Anschließend wurden 40 ml trockenes DMF, 10 mg (20 μmol) PdCl₂(PPh₃)₂, 6 mg (30 μmol) CuI, 20 ml trockenes TEA und 13 mg (0,12 mmol) Phenylacetylen hinzugegeben und 150 Stunden bei 80°C unter Argon gerührt. Im Massenspektrum ließen sich keine Signale des Edukts mehr ausmachen. Die Reaktion schien nahezu quantitativ verlaufen zu sein. Ausbeute 114 mg (79 %)

MS [Micro-ESI in Methanol/ACN] : 1057 M-PF₆⁺ ; 911 M-H⁺

¹H-NMR in ACN : 9,005 [s,2H,3'']; 8,785 [s,2H,3']; 8,630 [d,2H,3]; 8,514 [s,2H,3''']; 8,231 [d,2H,o]; 7,622 [m,4H,H1,4]; 7,6 – 7,1 [m,15H,m,H2,H3,6,6',5,5']; 1,907 [s,9H]; 1,303 [s,18H]

4.4.3. [terpy**Ru*(terpyPhCCPhNO₂)] (PF₆)₂



Anhand eines Beispiels soll die Standardprozedur für die Reaktion sowie deren Aufarbeitung dargestellt werden. Die genauen Prozessparameter finden sich in der nachfolgenden Tabelle.

250 mg (0,21 mmol) [terpy**Ru*(terpyPhBr)](PF₆)₂ wurden einen Tag im Vakuum ausgeheizt. Anschließend wurden 31 mg (0,21 mmol) CCPhNO₂, 40 ml trockenes Lösungsmittel, 10 mg (20 μmol) PdCl₂(PPh₃)₂, 6 mg (30 μmol) CuI, 20 ml trockenes TEA und hinzugegeben und vier Stunden bei 40°C unter Argon gerührt.

Das Lösungsmittel wurde mittels Vakuum entfernt und der Rückstand mit Methylchlorid aufgenommen. Anschließend wurde drei Mal mit verdünnter Salzsäure gewaschen und daraufhin die organische Phase mit Wasser neutral gewaschen. Das Methylchlorid wurde abgezogen und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (70 % ACN, 10 % Wasser, 20% Et₂O ggf. KNO₃) gereinigt, mit NH₄PF₆ umgefällt, mit Diethylether gewaschen und anschließend analysiert.

MS (Micro-ESI in ACN/MeOH) [m/z]: 1102 [M-PF₆]⁺ ; 478 [M-2PF₆]/2

¹H-NMR in Aceton [δ in ppm] : 9,487 [s,2H,3'']; 9,182 [s,2H,3']; 9,062 [d,2H,3]; 8,920 [s,2H,3''']; 8,452 [d,2H,o]; 8,351 [d,2H,H1]; 8,088 [t,2H,4]; 7,991 [d,2H,m]; 7,615[m,2H,H2] 7,493 [d,2H,6]; 7,362 [d,2H,6']; 7,276 [t,2H,5]; 7,261 [d,2H,5']; 1,865 [s,9H,tert-butyl]; 1,283 [s,18H, tert-butyl(peripher)]

UV/VIS (MLCT) λ_{abs.max} [nm]: 490 nm

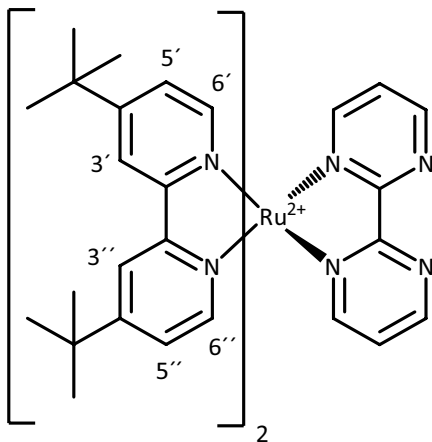
Emission : λ_{em.max} : 673 nm

Mononukleare Rutheniumkomplexe auf bpy*-Basis

Standardherstellungsverfahren von Rutheniumkomplexen des Typs $[(bpy^*)_2Ru(L)](PF_6)_2$

0,2 g (0,282 mmol) $[Ru(tbbpy)_2Cl_2]$ und 0,282 mmol des einzuführenden Liganden wurden in Ethanol (60 ml) und H_2O (40 ml) suspendiert. Die Mischung wurde mittels Mikrowellenstrahlung zum Sieden erhitzt und für 2 Stunden am Rückfluss gekocht. Anschließend wurde die Lösung filtriert, man gab 6 Äquivalente NH_4PF_6 zu, entfernte die Lösungsmittel unter reduziertem Druck soweit bis das Produkt vollständig ausfiel und im noch vorhandenen Wasser (farblos bis leicht gelblich) suspendiert war. Der Rutheniumkomplex wurde dann durch Filtration gesammelt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet.

4.4.4. $[bpy^*_2Ru(bpm)](PF_6)_2$ (vgl. Diplomarbeit)



70 mg (0,44 mmol) Bipyrimidin wurden in einem Ethanol/Wasser-Gemisch (40:10) im Mikrowellenreaktor bei 165 W erhitzt. Anschließend wurden 300 mg (0,42 mmol) $bpy^*_2RuCl_2$ über eine halbe Stunde hinzuge tropft und für zwei Stunden erhitzt. Das Ethanol wurde mittels Vakuum entfernt und der Komplex mit K_2PF_6 gefällt.

Ausbeute : 320 mg (70 %)

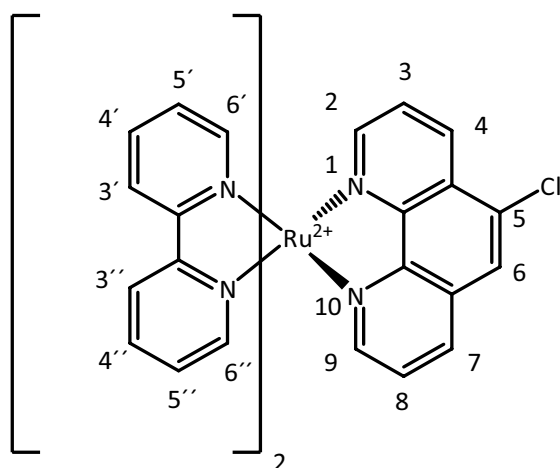
MS (FAB in nba) : $m/z = 941 [M-PF_6]^+$; $398 [(M-2PF_6)/2]^{2+}$

$^1\text{H-NMR}$ (in ACN) $\delta = 9,075\text{-}9,041$ [2 H, dd]; 8,450 [4 H, s]; 7,985-7,946 [2 H, dd]; 7,717-7,687 [2H, d]; 7,532-7,475 [2H, m]; 7,409- 7,357 [2H, m]; 1,388 [CH_3 (tert- butyl), 36H, s];

UV/VIS (MLCT) $\lambda_{\text{abs.max}}$ [nm] : 422 nm

Emission : $\lambda_{\text{em.max}}$: 671 nm

4.4.5. $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(5\text{Clphen})](\text{PF}_6)_2$



349 mg (1,6 mmol) 5-Chlor-1,10-phenanthrolin und 650 mg (1,3 mmol) $\text{bpy}_2\text{RuCl}_2$ wurden zusammen in einem EtOH /Wasser-Gemisch (50:50) 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Ethanol wurde mittels Vakuum entfernt und der Komplex mit K_2PF_6 gefällt und im Vakuum getrocknet. 986 mg (82 %)

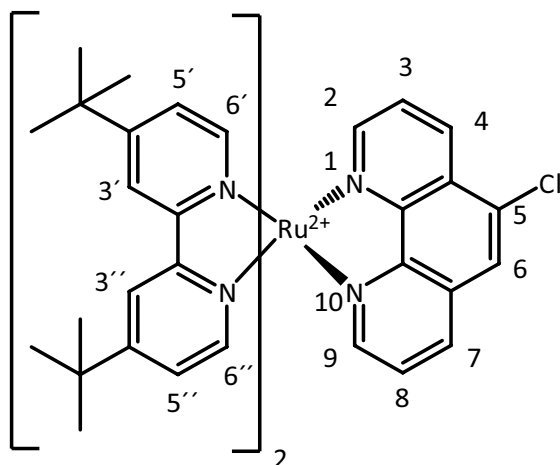
MS (FAB in nba) : 773 [M- PF_6]; 628 [M-2 PF_6]

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz) in Aceton : 8,958 [d,1H,9]; 8,842 [d,2H,3'']; 8,802 [d,2H,3']; 8,770 [d,1H,2]; 8,609 [s,1H,6]; 8,541 [d,1H,4]; 8,463 [d,1H,7]; 8,260 [dd[2H,4'] 8,156 [m,4H,6',4'']; 8,050 [dd,1H,3]; 7,955 [m,3H,8,6'']; 7,635 [dd,2H,5']; 7,391 [m,2H,5'];

UV/VIS (MLCT) $\lambda_{\text{abs.max}}$ [nm] {Extinktionskoeffizient} : 449 nm {14470}

Emission : $\lambda_{\text{em.max}}$: 606 nm

4.4.6. $[(bpy^*)_2Ru(5Clphen)](PF_6)_2$ (vgl. Diplomarbeit)



0,3 g $(bpy^*)_2RuCl_2$ (0,42 mmol) wurden mit 0,12 g 5Chlor-Phenanthrolin (5Clphen) (0,52 mmol) in einem Wasser/Ethanol-Gemisch (15 ml Wasser / 30 ml Ethanol) 90 min in einem Mikrowellenreaktor (Leistung 124 W) unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Ethanol mittels Vakuum entfernt und zum Fällen des Komplexes 173 mg NH_4PF_6 hinzugegeben. Das entstandene Produkt wurde abfiltriert und der Rückstand mit Methylenchlorid extrahiert. Anschließend wurde das Produkt einen Tag im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 455 mg (93 %).

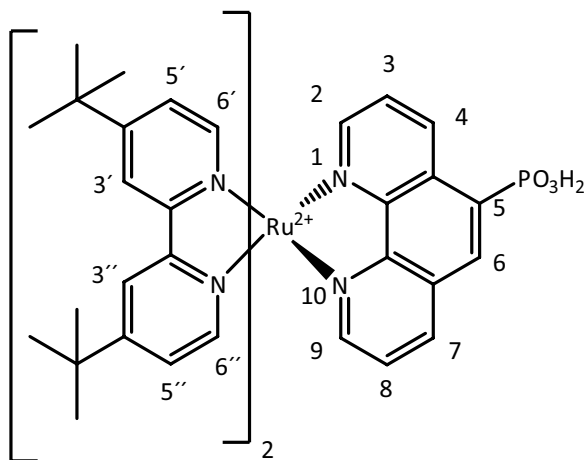
MS (FAB in nba): 852 $(bpy^*)_2Ru(5Cl-phen)-2(PF_6)$; 997 $(bpy^*)_2Ru(5Cl-phen)-PF_6$

^1H-NMR (400MHz) in ACN [δ in ppm] : 8,835 (dd,1H,9); 8,530 (d,1H,3'); 8,503 (m,2H,2); 8,454 (s,2H,3''); 8,401 (s,1H,6); 8,126 (d,1H,4); 8,057 (d,1H,7); 7,856 (dd,1H,3); 7,743 (dd,1H,8); 7,673 (m,2H,6'); 7,456 (m,2H,5'); 7,401 (dd,2H,6''); 7,210 (m,2H,5''); 1,400 (s,18H,terbutyl); 1,329 (s,18H,terbutyl)

UV/VIS (MLCT) $\lambda_{abs,max}$ [nm] {Extinktionskoeffizient} : 450 nm {12343}

Emission : $\lambda_{em,max}$: 633 nm

4.4.7. Phosphatierung von [bpy*₂Ru(5ClPhen)](PF₆)₂ (vgl. Diplomarbeit)



50 mg (0,044 mmol) [bpy*₂Ru(5ClPhen)](PF₆)₂ wurden in 40 ml NMP gelöst. 10 mg Pd(PPh₃)₄ und 0,1 ml Diethylphosphit wurden hinzugegeben, sowie 25 mg PPh₃. Die Reaktionsmischung wurde 3 Tage lang bei 90°C erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt nach der Standardprozedur.

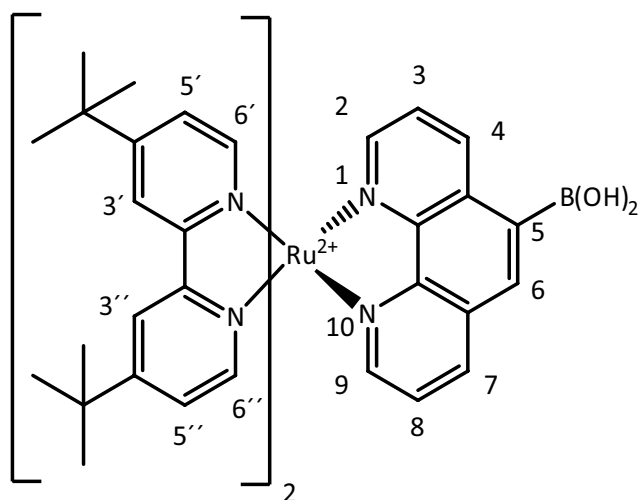
Das ¹H-NMR-Spektrum ist auf Grund der starken P-H-Kopplung nicht auswertbar. Der Nachweis wurde über ³¹P-NMR-Spektrum erbracht.

MS (ESI in Methanol) : 1245 [M]⁺; 1186 [M-2Et-PF₆]⁺; 957 [M-2PF₆]

³¹P-NMR : 25,369

UV/VIS (MLCT) λ_{abs,max} [nm] {Extinktionskoeffizient} : 423 nm {4082}

Emission : λ_{em,max} : 625 nm

4.4.8. $[\text{bpy}^*_2\text{Ru}(\text{5[B(OH)}_2\text{]Phenanthrolin})](\text{PF}_6)_2$ 

100 mg (0,08 mmol) $[\text{bpy}^*_2\text{Ru}(\text{5ClPhen})](\text{PF}_6)_2$ wurden in 5 ml DMSO suspendiert und 0,24 mmol NaOAc, sowie 25 mg (0,09 mmol) $\text{B}_2(\text{neo})_2$ hinzugegeben. Nach Zugabe von 2,5 mg $\text{Pd}(\text{S-Phos})_2\text{Cl}_2$ wurde die Reaktionsmischung genau acht Stunden erhitzt. Anschließend wurde die Suspension mit Wasser gequenchet und mit Methylchlorid extrahiert. Daraufhin wurde das Methylchlorid noch dreimal mit Wasser gewaschen, um das DMSO herauszuwaschen. Das Methylchlorid wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit MeOH aufgenommen. Die Lösung wurde klar filtriert und der Komplex mit NH_4PF_6 -haltigem Wasser gefällt.

Ausbeute: 11 mg (10 %)

LM	Base	Zeit	ΔT	Katalysator	Produkt	Ausbeute
DMSO	50mg K_2CO_3	3h	110°C	$\text{Pd}(\text{dppf})$	RuPhenB(OH)_2	<5%
DMSO	50mg K_2CO_3	6h	110°C	$\text{Pd}(\text{dppf})$	-	-
DMSO	19mg NaAc	8h	80°C	$\text{Pd}(\text{dppf})$	RuPhen	
DMSO	88mg Cs_2CO_3	6h	80°C	$\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{S-Phos})_2$	-	
DMSO	19mg NaAc	6h	80°C	$\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{S-Phos})_2$	RuPhenB(OH)_2	<10%

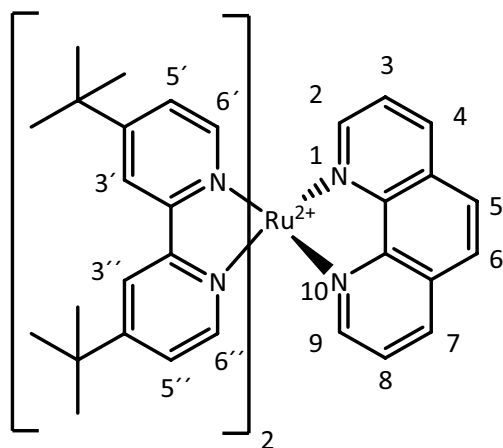
MS (Micro-ESI in Methanol) : 1074 $[\text{M-PF}_6]^+$; 963 $[\text{M-Bneo-PF}_6]^+$;

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz) in ACN [δ in ppm] : 8,635 [dd,2H]; 8,508 [dd,2H]; 8,223 [s,1H]; 8,052 [dd,2H]; 7,833 [m,4H]; 7,520 [m,4H]; 7,280 [dd,4H]; 3,627 [s,4H]; 1,443 [s,18H]; 1,317 [s,18H]; 0,867 [s,6H]

UV/VIS (MLCT) $\lambda_{\text{abs.max}}$ [nm] {Extinktionskoeffizient} : 453 nm {15414}

Emission : $\lambda_{\text{em.max}}$: 638 nm

4.4.9. [bpy*₂Ru(Phen)](PF₆)₂



300 mg (0,39 mmol) bpy*₂RuCl₂ wurden zusammen mit 100 mg Phenanthrolin x 1H₂O in einem Gemisch aus Ethanol/Wasser (2:1) zwei Stunden in der Mikrowelle zur Reaktion gebracht. Das Ethanol wurde abgedampft und der Komplex mit K₂PF₆ gefällt. Vom Komplex konnten Kristalle erhalten werden, welche einer Kristallstrukturanalyse zugeführt wurden.

Ausbeute: 421 mg (97 %)

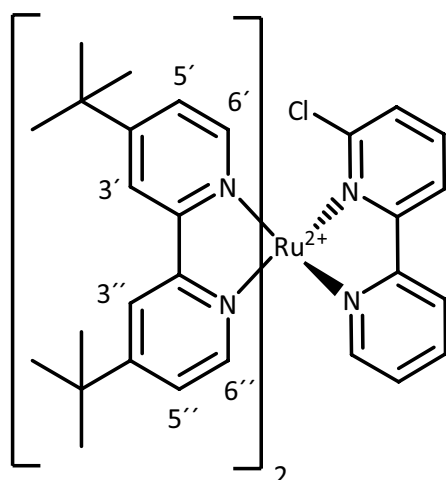
MS (FAB in nba): 964 [M-PF₆]⁺; 818 [MH-2PF₆]⁺

$^1\text{H-NMR}$ 200 MHz in Aceton (δ in ppm) : 8,882 [dd,4H,3,3']; 8,803 [dd,2H,2,9]; 8,394 [s,2H,5,6]; 8,350 [dd,2H,4,7]; 7,974 [m,4H,6,3,8]; 7,737 [d,2H,5]; 7,623 [dd,2H,6']; 7,394 [dd,2H,5']; 1,517 [s,18H]; 1,237 [s,18H]

UV/VIS (MLCT) $\lambda_{\text{abs.max}}$ [nm] {Extinktionskoeffizient} : 454 nm {9885}

Emission : $\lambda_{\text{em.max}}$: 613 nm

4.4.10. [bpy*₂Ru(6Cl-bpy)](PF₆)₂



100 mg (0,14 mmol) bpy*₂RuCl₂ wurden zusammen mit 30 mg (0,15 mmol) 6Clbpy in einem Wasser/Ethanolgemisch (1:3) für 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt und nach Standardprozedur aufgearbeitet und analysiert. Ausbeute 102 mg (65 %)

MS (FAB in nba) : 973 [M-PF₆]; 828 [M-2PF₆]

¹H-NMR (200MHz) in ACN [δ in ppm]: 8,497 [m,4H,3',3'']; 8,380 [dd,2H,A,A']; 8,073 [m,3H,B,B']; 7,565- 7,242 [m,10H,5',5'',6',6'',C,C',D]; 1,425 [dd,36H,tert-butyl]

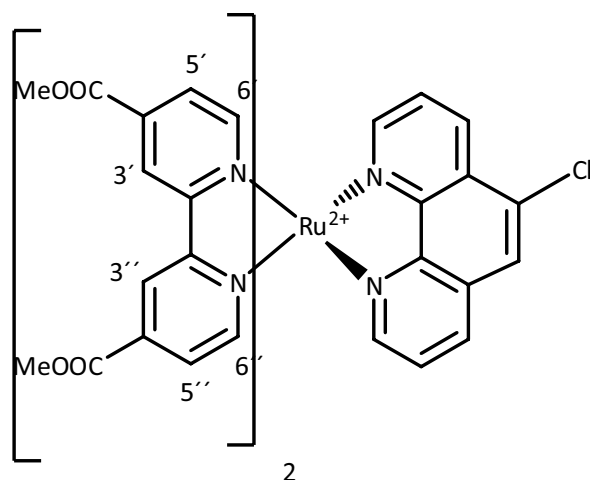
UV/VIS (MLCT) λ_{abs.max} [nm] {Extinktionskoeffizient} : 440 nm {14310}

Emission : λ_{em.max} : 652 nm

4.4.11. Herstellung von dmcbpy₂RuCl₂

2,791 g (10,2 mmol) dmcbpy wurden mit 1,43 g (5,1 mmol) (cod)RuCl₂ in trockenem DMF für eine Stunde in der Mikrowelle bei 200 W erhitzt. Das DMF wurde mittels Vakuum entfernt und der Rückstand in wenig Chloroform aufgenommen und mit Ether gefällt. Ausbeute 3,7 g

MS (Micro ESI in ACN/MeOH) : 738 [M-PF₆]⁺

4.4.12. [dmcbpy₂Ru(5ClPhen)](PF₆)₂

1 g (1,39 mmol) dmcbpy₂RuCl₂ wurden mit 300 mg 5ClPhen in einem Ethanol/Wasser-Gemisch (2:1) gelöst und nach den Standardbedingungen in der Mikrowelle umgesetzt.

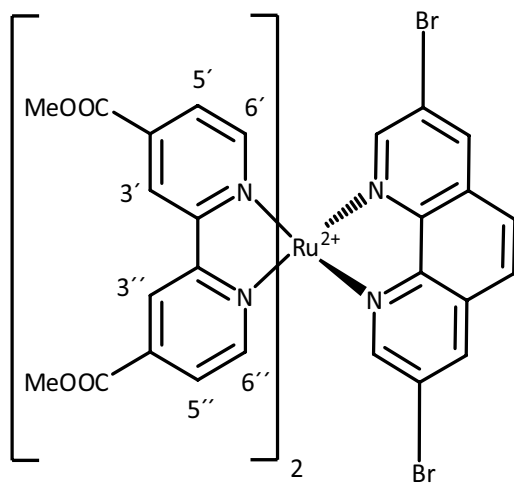
Ausbeute: 951 mg (78 %)

MS (FAB) :1005 [M-PF₆]⁺; 859 [M-2PF₆-H]⁺

¹H-NMR in ACN [δ in ppm] : 9,968 [d,4H,3',3'']; 8,904 [d,1H,9]; 8,591 [d,1H,2]; 8,432 [s,1H,6]; 8,085 [dd,2H,4,7]; 8,007 [d,2H,6']; 7,847 – 7,664 [m, 8H,3,8,5',5'',6'']; 4,001 [d,12H]

UV/VIS (MLCT) λ_{abs.max} [nm] {Extinktionskoeffizient} : 483 nm {12256}

Emission : λ_{em.max} : 480 nm

4.4.13. $[\text{dmc bpy}_2\text{Ru}(\text{Br}_2\text{phen})](\text{PF}_6)_2$ 

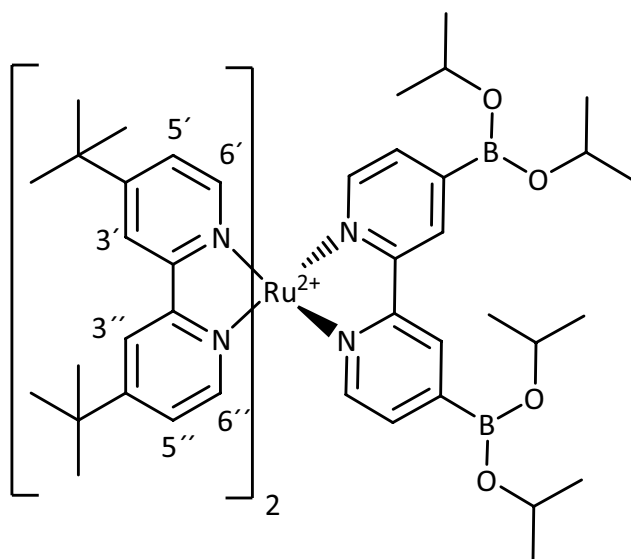
66 mg (0,09 mmol) $\text{dmc bpy}_2\text{RuCl}_2$ wurden zusammen mit 35 mg (0,1 mmol) Br_2phen in einem Ethanol/Wasser-Gemisch nach der Standardprozedur umgesetzt und isoliert.

MS (ESI) : 1128 $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$; 982 $[\text{M}-2\text{PF}_6]$; 923 $[\text{M}-2\text{PF}_6-4\text{xMe}]$

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz) in ACN . 9,082 [d,2H,3']; 9,024 [d,2H,3'']; 8,876 [d,2H,2,9]; 8,587 [d,2H,6']; 8,193 [s,2H,5,6]; 8,066 [d,2H,2,9]; 7,876 [m,4H,5,5']; 7,694 [d,2H,6'']; 4,087 [d,12H,Dmcbpy]

UV/VIS (MLCT) $\lambda_{\text{abs.max}}$ [nm] {Extinktionskoeffizient} : 460 nm {14587}

Emission : $\lambda_{\text{em.max}}$: 638 nm

4.4.14. $[\text{bpy}^*_2\text{Ru}(\text{dbbpy})](\text{PF}_6)_2$ 

50 mg (0,07 mmol) $\text{bpy}^*_2\text{RuCl}_2$ wurden zusammen mit 32 mg (0,077 mmol) dbppy in einem Ethanol/Wasser-Gemisch (2:1) in der Mikrowelle für zwei Stunden zur Reaktion gebracht und anschließend nach Standardvorschrift aufgearbeitet. Wahrscheinlich handelt es sich bei dem Komplex um die freie Boronsäure. 34 mg (36 %)

MS (Micro-ESI in MeOH/ACN): 1195 $[\text{M-PF}_6]^+$; 1027 $[\text{M-PF}_6\text{-4isopropyl}]^+$; 967 $[\text{M-2isopropyl}]^+$; 923 $[\text{M-4isopropyl}]^+$

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz) in DMSO $[\delta$ in ppm]: 8,786 [s,4H]; 7,647 [m,4H]; 7,374 [s,2H]; 7,119 [s,4H]; 6,864 [s,4H]; 5,005 [s(w)]; 1,361 [s,36H]

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz) in CD_2Cl_2 $[\delta$ in ppm]: 8,587 [s,2H,3]; 8,245 [d,4H,3',3'']; 7,607 [m,4H,5,6]; 7,484 [dd,4H,5',5'']; 7,376 [d,4H,6',6'']; 4,274 [s,4H,B(OH)₂]; 1,504 [s,36H,tertbutyl]

$^{11}\text{B-NMR}$ (128MHz) in DMSO $[\delta$ in ppm]: -1,321

Die Reaktionsmischung wurde in Isopropanol und Schwefelsäure für einen Tag lang erhitzt. Nur in DMSO konnte ein interpretierbares $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen werden.

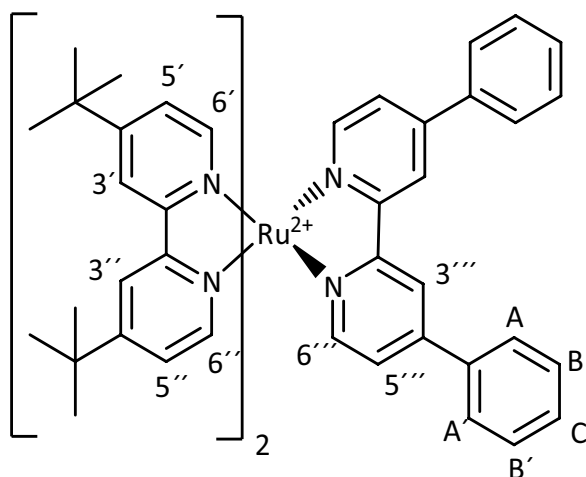
$^1\text{H-NMR}$ (200MHz) in DMSO $[\delta$ in ppm]: 8,799 [s,4H]; 8,311 [s,1H]; 7,566 [m,10H]; 7,390 [m,3H]; 1,361 [s,48H]

$^{11}\text{B-NMR}$ (128MHz): -1,3832

UV/VIS (MLCT) $\lambda_{\text{abs.max}}$ [nm] {Extinktionskoeffizient} : 457 nm {16123}

Emission : $\lambda_{\text{em.max}}$: 633 nm

4.4.15. [bpy*₂Ru((4,4'-Ph)bipyridin)](PF₆)₂



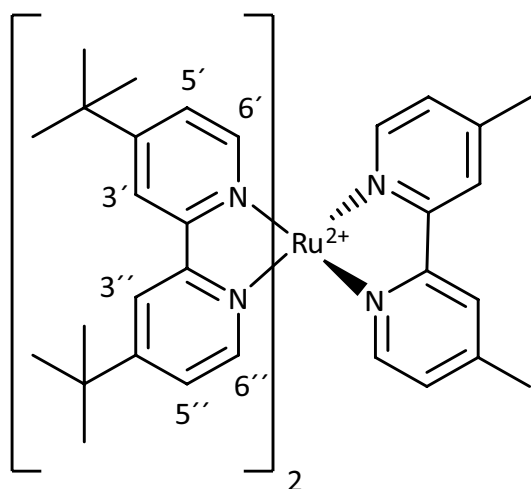
30 mg (0,026 mmol) bpy*₂Ru(4,4'-dbbpy)Cl₂ wurden zusammen mit 0,06 ml (0,054 mmol) Brombenzol in einem Gemisch aus 30 ml ACN und 20 ml Wasser gelöst. Zusätzlich wurden 200 mg K₂CO₃ und 6 mg Pd(PPh₃)Cl₂ hinzugegeben und die Mischung für zwei Tage lang unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde filtriert und bis auf 5ml eingengt. Das Produkt wurde mit Wasser und NH₄PF₆ gefällt und mit wenig verdünntem Ethanol und Diethylether gewaschen. Ausbeute 25 mg (77 %)

MS (FAB in nba) : 1091 [M-PF₆]; 1015 [M-PF₆-Ph]; 945 [M-2PF₆]; 870 [M-2PF₆-Ph]

¹H-NMR (400MHz) in ACN : 8,883 [d,2H,3''']; 8,484 [d,4H,3',3'']; 7,920 [m,6H,6''',A,A']; 7,752 – 7,596 [m,12H, B,B',C,C',5''',6''',6']; 7,519 [dd,2H,5']; 7,377 [dd,2H,5']; 1,412 [d,36H,tert-butyl]

UV/VIS (MLCT) $\lambda_{\text{abs.max}}$ [nm] {Extinktionskoeffizient} : 458 nm {12732}

Emission : $\lambda_{\text{em.max}}$: 636 nm

4.4.16. $[\text{bpy}^*_2\text{Ru}(4\text{dmbpy})](\text{PF}_6)_2$ 

100 mg (0,14 mmol) $\text{bpy}^*_2\text{RuCl}_2$ wurden zusammen mit 32 mg (0,17 mmol) 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin in einem Ethanol/Wasser-Gemisch (2:1) in der Mikrowelle für zwei Stunden zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung erfolgt nach Standardprozedur. Es konnten Kristalle isoliert werden, die einer Kristallstrukturanalyse zugeführt wurden.

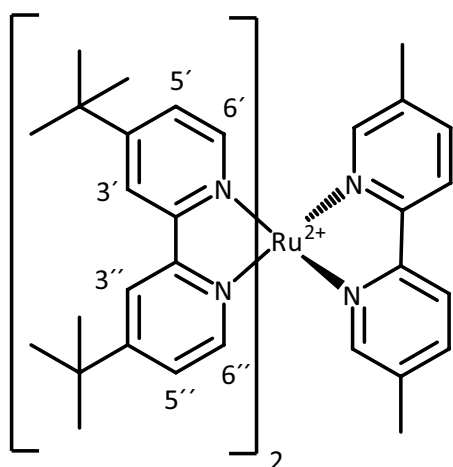
Ausbeute: 148 mg (95 %)

MS (FAB in nba): 1112 $[\text{M}]^+$; 967 $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$; 822 $[\text{M}-2\text{PF}_6]^+$

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz) in ACN [δ in ppm]: 8,446 [d,4H,3']; 8,328 [s,2H,3]; 7,575 [dd,4H,6']; 7,487 [d,2H,6]; 7,381 [dd,4H,5']; 7,226 [d,2H,5]; 2,119 [s,6H,CH₃]; 1,398 [s,36H,tert-butyl]

UV/VIS (MLCT) $\lambda_{\text{abs.max}}$ [nm] {Extinktionskoeffizient} : 457 nm {15847}

Emission : $\lambda_{\text{em.max}}$: 615 nm

4.4.17. $[\text{bpy}^*_2\text{Ru}(5,5'\text{-dmbpy})](\text{PF}_6)_2$ 

100 mg (0,14 mmol) $\text{bpy}^*_2\text{RuCl}_2$ wurden zusammen mit 32 mg (0,17 mmol) 5,5'-Dimethyl-2,2'-bipyridin in einem Ethanol/Wasser-Gemisch (2:1) in der Mikrowelle für zwei Stunden zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung erfolgt nach Standardprozedur. Es konnten Kristalle isoliert werden, die einer Kristallstrukturanalyse zugeführt wurden.

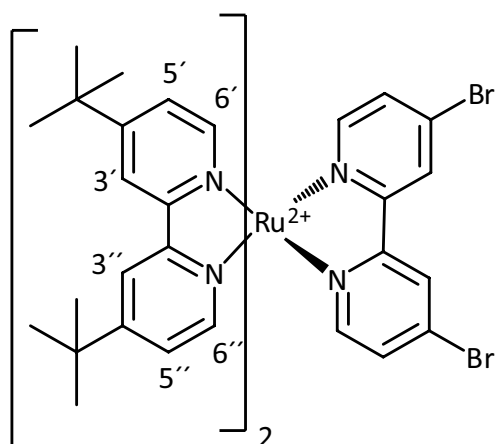
Ausbeute : 143 mg (91 %)

MS (FAB in nba): 1112 $[\text{M}]^+$; 967 $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$; 822 $[\text{M}-2\text{PF}_6]^+$

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz) in ACN [δ in ppm]: 8,449 [d,4H,3']; 8,303 [s,2H,3]; 7,834 [d,2H,4] 7,576 [dd,4H,6']; 7,392 [m,6H,5',6]; 2,177 [d,6H, CH_3]; 1,398 [s,36H,tert-butyl]

UV/VIS (MLCT) $\lambda_{\text{abs.max}}$ [nm] : 453 nm

Emission : $\lambda_{\text{em.max}}$: 609 nm

4.4.18. [bpy*₂Ru(4,4'-Dibrombipyridin)](PF₆)₂

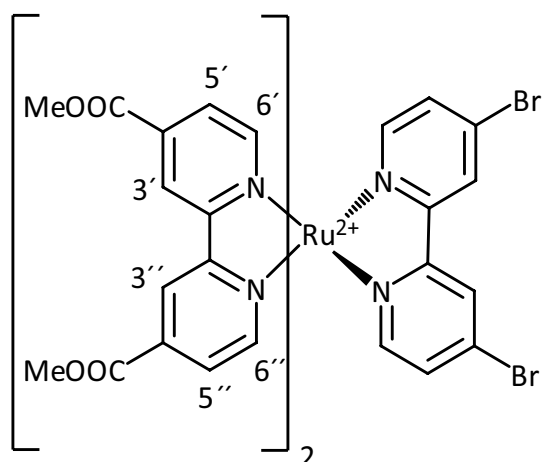
429 mg (0,6 mmol) bpy*₂RuCl₂ und 195 mg (0,621 mmol) 4,4'-dibromo-2,2'-bipyridin wurden in einem Ethanol/Wasser Gemisch (40ml EtOH/20ml Wasser) für zwei Stunden in der Mikrowelle bei 165 W erhitzt. Das Ethanol wurde bis auf 5ml mittels Vakuum entfernt und das Produkt mittels NH₄PF₆ gefällt, abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 453 mg (74 %)

MS (EI): M(PF₆)⁺ = 1097 m/z; M²⁺ = 952 m/z

¹H-NMR (200 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = 8,716 (2H, d), 8,447 (4H, d), 7,591(4H, d), 7,502 (4H, dd), 7,377 (4H, dd)

UV/VIS (MLCT) λ_{abs.max} [nm] {Extinktionskoeffizient} : 441 nm {13476}

Emission : λ_{em.max} : 668 nm

4.4.19. $[\text{dmcbpy}_2\text{Ru}(4,4'\text{-Dibrombipyridin})](\text{PF}_6)_2$ 

100 mg (0,14 mmol) $\text{dmcbpy}_2\text{RuCl}_2$ wurden mit 50 mg (0,16 mmol) 4,4'-Dibrom-2,2'-bipyridin in einem MeOH/Wasser-Gemisch für fünf Stunden unter Rückfluss erhitzt und anschließend nach Standardprozedur isoliert.

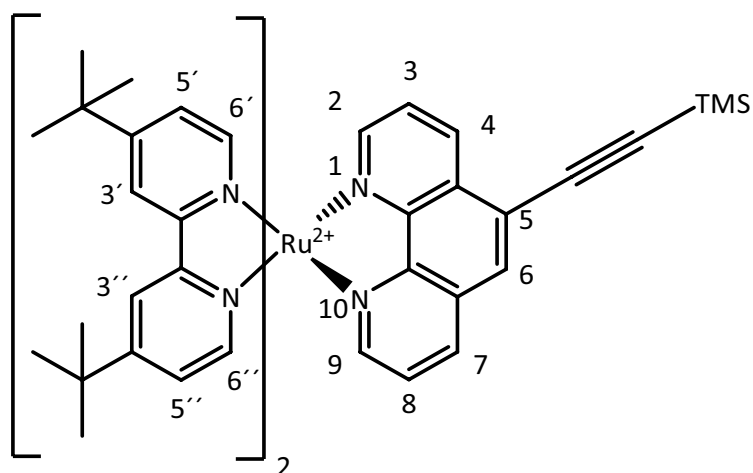
MS (Micro ESI in Methanol/ACN) : 1104 $[\text{M-PF}_6]^+$; 944 $[\text{M-2PF}_6\text{-Me}]^+$; 932 $[\text{MH-2PF}_6\text{-Me}]^+$;

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz) in Aceton : 9,338 [d,2H,3]; 8,611 [d,4H,6',6'']; 8,589 [d,4H,3',3'']; 8,478 [dd,2H,6]; 8,005 [dd,2H,5]; 7,713 [dd,4H,5',5'']; 4,092 [d,12H]

Die teilweise doppelten Signalsätze deuten auf eine teilweise Entschützung der Carboxygruppen am bpy hin.

UV/VIS (MLCT) $\lambda_{\text{abs.max}}$ [nm] {Extinktionskoeffizient} : 472 nm {9015}

Emission : $\lambda_{\text{em.max}}$: 644 nm

4.4.20. $[\text{bpy}^*_2\text{Ru}(5(\text{Trimethylsilylacetyl})\text{phenanthrolin})](\text{PF}_6)_2$ 

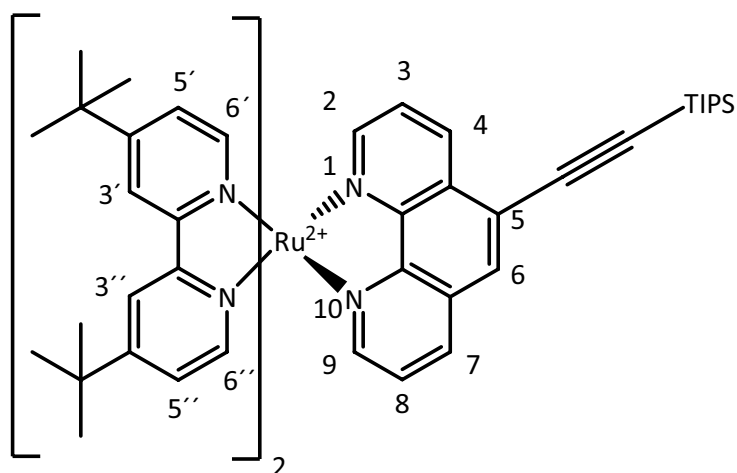
100 mg (0,08 mmol) $[\text{bpy}^*_2\text{Ru}(5\text{ClPhen})](\text{PF}_6)_2$ wurden in trockenem 30 ml ACN gelöst. Zur Reaktionslösung wurden 5 ml Diisopropylamin, 6 mg (10mol%) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 2 mg CuI und 0,015 (1,3 Äquivalente) HCCSiMe_3 hinzugegeben und bei 60°C sieben Tage lang gerührt. Anschließend wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel abgedampft. Nach dem Aufnehmen des Komplexes in Aceton, wurde dieser mit NH_4PF_6 gesättigtem Wasser gefällt, abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie über Silica 60 mit einem Gemisch aus ACN/Wasser (80:20) gereinigt. Ausbeute: 36 mg (34 %)

MS (Micro-ESI in Methanol) (m/z): 1060 $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$;

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz) in ACN $[\delta \text{ in ACN}]$: 8,497-8,400 [m,5H]; 8,114 [dd,1H]; 8,048 [d,1H]; 7,835-7,665 [m,5H]; 7,460 [dd,2H]; 7,392 [m,3H]; 7,203 [m,2H]; 2,114 [s,9H]; 1,441 [s,18H]; 1,347 [s,18H]

UV/VIS (MLCT) $\lambda_{\text{abs.max}}$ [nm] {Extinktionskoeffizient} : 453 nm {12351}

Emission : $\lambda_{\text{em.max}}$: 625 nm

4.4.21. $[\text{bpy}^*_2\text{Ru}(5(\text{triisopropylsilylacetyl})\text{phenanthrolin})](\text{PF}_6)_2$ 

50 mg (0,04 mmol) $\text{bpy}^*_2\text{Ru}(\text{5ClPhen})$ wurden in 30 ml trockenem ACN gelöst. Zur Reaktionsmischung wurden 5 ml trockenes NEt_3 , 0,1ml (0,44mmol) $\text{HCCSi}(\text{ispropoyl})_3$ sowie 5 mg $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ und 6 mg CuI hinzugegeben und die Reaktionsmischung auf 60°C drei Tage lang erhitzt. Nach dem Filtrieren wurde das Produkt zur Trockne eingengt und mit ein wenig Ethanol aufgenommen. Anschließend wurde es mit einer NH_4PF_6 gesättigten Lösung gefällt, abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

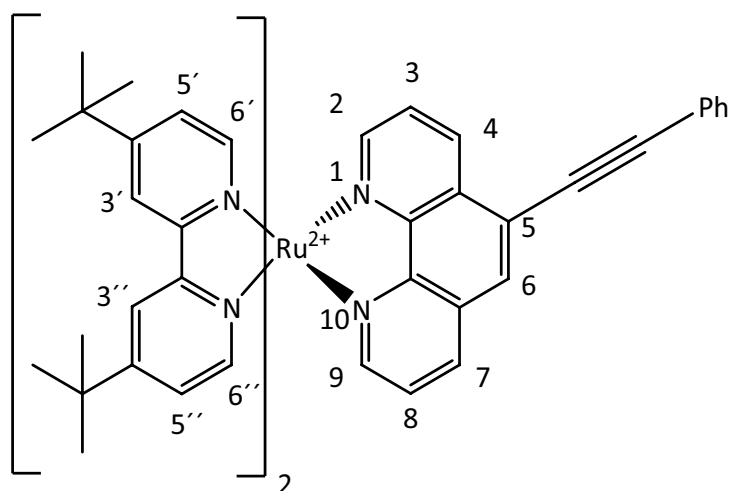
Ausbeute : 48 mg (93 %)

MS (Mirco-ESI in ACN/Methanol) :1143 $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$; 998 $[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$; 727 $[\text{M}-2\text{PF}_6-\text{bpy}^*]^{2+}$

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz) in ACN: $[\delta \text{ in ppm}]$: 8,835 [dd,1H,2], 8,547 [d,4H,3',3''], 8,499 [d,1H,9], 8,447 [s,1H,6], 8,089 [dd,1H,3], 8,028 [dd,1H,8], 7,858 [d,1H,4], 7,831 [m,1H,7], 7,726 [d,2H,6'], 7,651 [dd,2H,5'], 7,455 [dd,2H,5''], 7,370 [m,2H,6''], 2,115 [s,3H,CH-TIPS], 1,430 [s,18H,tert-butyl], 1,346 [s,18H,tert-butyl], 1,202 [s,18H,CH₃-TIPS]

UV/VIS (MLCT) $\lambda_{\text{abs.max}}$ [nm] {Extinktionskoeffizient} : 453 nm {9653}

Emission : $\lambda_{\text{em.max}}$: 627 nm

4.4.22. [bpy*₂Ru(5(Phenylacetyl)Phenanthrolin)](PF₆)₂

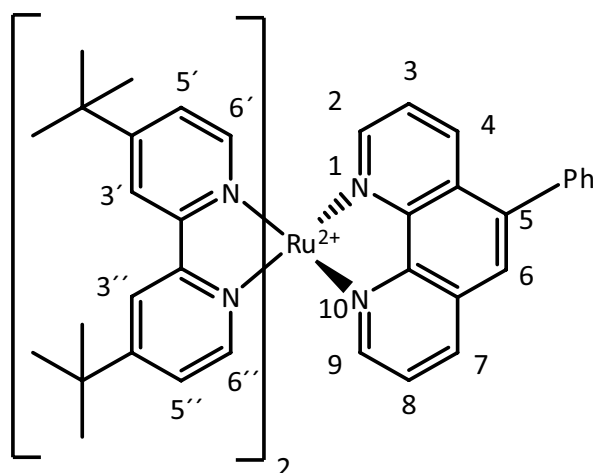
100 mg (0,08 mmol) bpy*₂Ru(5ClPhen) wurden in 40 ml trockenem ACN gelöst. Zur Reaktionsmischung wurden 5 ml trockenes NEt₃, 0,3 ml (2,7 mmol Phenylacetylen sowie 20 mg Pd(PPh₃)₄ und 10 mg CuI hinzugegeben und die Reaktionsmischung auf 60°C drei Tage lang erhitzt. Nach dem Filtrieren wurde das Produkt zur Trockne eingengt und mit ein wenig Ethanol aufgenommen. Anschließend wurde es mit einer NH₄PF₆-gesättigten Lösung gefällt und abfiltriert. Das Produkt wurde mittels Säulenchromatographie (Silica 60/ ACN/Wasser (1:1)) gereinigt. Ausbeute : 63 mg (60 %)

MS (Micro-ESI in MeOH/ACN) (m/z) : 1063 [M-PF₆]⁺; 918 [M-2PF₆]²⁺

¹H-NMR in Aceton [δ in ppm] : 9,125 [d,1H,2]; 8,966 [d,4H,3',3'']; 8,803 [d,1H,9]; 8,664 [s,1H,6]; 8,444 [dd,2H,6']; 8,018 [m,4H,3,8]; 7,785 [m,4H,o,m]; 7,604 [d,2H,6'']; 7,517 [m,3H,5'',p]; 7,364 [dd,2H,5']; 1,578 [s,18H,tert-butyl]; 1,344 [s,18H,tert-butyl]

UV/VIS (MLCT) λ_{abs.max} [nm] {Extinktionskoeffizient} : 452 nm {11488}

Emission : λ_{em.max} : 627 nm

4.4.23. [bpy*₂Ru(5(phenyl)phenanthrolin)](PF₆)₂

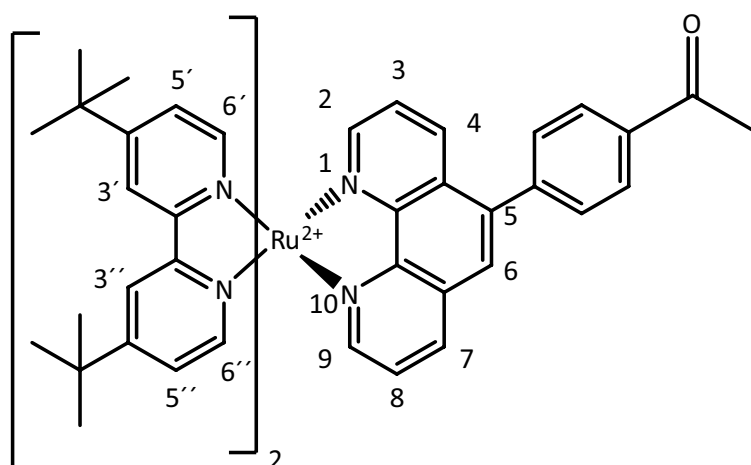
70 mg (0,06 mmol) [bpy*₂Ru(5ClPhen)](PF₆)₂ wurden in einem Gemisch 40 ml entgastem ACN und 20 ml entgastem Wasser gelöst. Es wurden 1 g Na₂CO₃ sowie 20 mg (0,16 mmol) Phenylboronsäure und 6 mg PdCl₂(PPh₃)₂ hinzugegeben und die Reaktionslösung 96 Stunden erhitzt. Die Lösung wurde filtriert und zur Trockne eingeeengt. Anschließend wurde das Produkt in wenig Ethanol aufgenommen, erneut filtriert und mit Wasser und NH₄PF₆ gefällt und getrocknet. Ausbeute 53 mg (74 %)

MS (FAB in nba) :1039 (M-PF₆); 893 (M-2PF₆); 447 (M/2)

¹H-NMR (200MHz) in ACN [δ in ppm] : 8,591 [dd,2H] ; 8,511 [m,4H]; 8,178 [s,1H]; 8,064 [d,2H]; 7,785 [d,1H]; 7,759 [d,1H]; 7,710 [m,3H]; 7,640 [m,4H]; 7,433 [m,4H]; 7,220 [q,2H]; 1,438 [s,16H]; 1,304 [s,16H]

UV/VIS (MLCT) λ_{abs.max} [nm] {Extinktionskoeffizient} : 456 nm {9585}

Emission : λ_{em.max} : 612 nm

4.4.24. $[\text{bpy}^*_2\text{Ru}(5(\text{acetylphenyl})\text{phenanthroline})](\text{PF}_6)_2$ 

400 mg (0,35 mmol) $[\text{bpy}^*_2\text{Ru}(5\text{ClPhen})](\text{PF}_6)_2$ und 200 mg (1,28 mmol) 4-Acetylbenzeneboronsäure wurden in ein Gemisch aus 50 ml ACN und wässriger 2 M Na_2CO_3 -Lösung geben. Zusätzlich wurden 40 mg $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ hinzugegeben und die Reaktionsmischung 96 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und klar filtriert.

Das ACN wurde mittels Vakuum entfernt und der Rückstand in EtOH aufgenommen und mit NH_4PF_6 -haltigem Wasser gefällt. Der Niederschlag wurde anschließend mit Wasser und Et_2O gewaschen. Ausbeute : 376 mg (86 %)

Die Kristallstrukturanalyse zeigt, dass das Molekül als Tetramer in einer chiralen Raumgruppe vorliegt.

MS (Micro-ESI in ACN/MeOH): 1081 $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$;

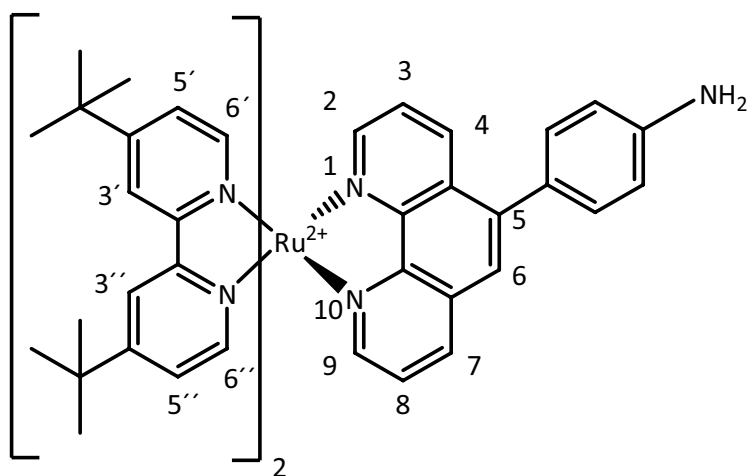
$^1\text{H-NMR}$ in ACN $[\delta$ in ppm] : 8,604 [d,1H,2]; 8,514 [dd,4H,3',3'']; 8,431 [d,1H,9]; 8,223 [s,1H,6]; 8,207 [d,2H,A]; 8,076 [m,2H,4,7]; 7,822-7,602 [m,8H,3,8,B,6'']; 7,521- 7,429 [m,8H,6',5'']; 7,247 [d,2H,5']; 2,672 [s,3H, CH_3]; 1,434 [s,18H]; 1,348 [s,18H]

UV/VIS (MLCT) $\lambda_{\text{abs.max}}$ [nm] {Extinktionskoeffizient} : 457 nm {15293}

Emission : $\lambda_{\text{em.max}}$: 616 nm

Der gleiche Ansatz mit $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ als Katalysator wurde bei Raumtemperatur wiederholt. Dabei zeigt sich, dass der Umsatz nach fünf Tagen lediglich bei ca. 50 % gewesen ist. Dieses wurde anhand von DCs abgeschätzt. Für eine Effiziente Synthese scheint also das Erhitzen essenziell zu sein.

4.4.25. $[\text{bpy}^*\text{Ru}(5(\text{p-Aminophenyl})\text{Phenanthrolin})](\text{PF}_6)_2$



100 mg (0,08 mmol) $[\text{bpy}^*\text{Ru}(5\text{ClPhen})](\text{PF}_6)_2$ wurden zusammen mit 20 mg (0,09 mmol) p-Boronsäurepinacolesteranilin in einem Gemisch aus 50 ml entgastem ACN und 20 ml mit Na_2CO_3 gesättigtem Wasser gelöst. Zusätzlich wurden 10 mg $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ hinzugegeben und die Reaktionsmischung 96 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und klar filtriert. Anschließend wurde das Lösungsmittelgemisch abgedampft und der Rückstand in Aceton aufgenommen und vom Salz mittels Filtration getrennt. Es folgt eine Fällung mittels Wasser und NH_4PF_6 und Isolation des Produktes.

Ausbeute : 83 mg (79 %)

MS (m/z) : 1053 $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$; 908 $[\text{M}-2\text{PF}_6]^+$;

$^1\text{H-NMR}$ in ACN (400MHz): $[\delta$ in ppm] : 8,811 [d,1H], 8,595 [dd,2H,2,9], 8,506 [d,2H,3'], 8,462 [d,2H,3''], 8,105 [s,1H,6], 8,038 [dd,2H,4,7], 7,739-7,624 [m,4H,3,8,A], 7,451 [m,6H,B,6'',5'], 7,233 [dd,2H,5'], 7,003 [d,2H,6'], 1,430 [s,18H], 1,345 [s,18H]

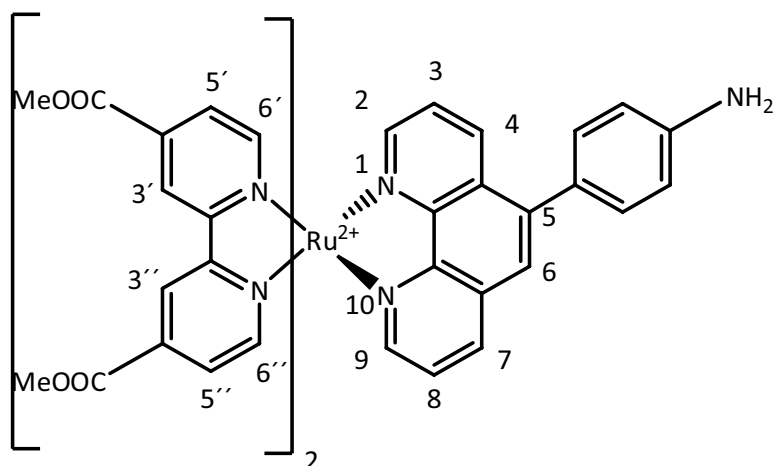
Elementaranalyse : $C_{54}H_{61}N_7RuP_2F_{12} \times 2H_2O$

	C	H	N
Berechnet [%]	52,51	5,30	7,94
Gefunden [%]	52,71	5,24	7,76

UV/VIS (MLCT) $\lambda_{abs,max}$ [nm] {Extinktionskoeffizient} : 457 nm {13615}

Emission : $\lambda_{em,max}$: 608 nm

4.4.26. [dmcbpy₂Ru(5(Aminophenyl)Phenanthrolin)](PF₆)₂



120 mg (0,1 mmol) [bpyCOOMe₂Ru(5ClPhen)](PF₆)₂ wurden zusammen mit 40 mg (0,18 mmol) p-Boronsäurepinacolesteranilin in einem Gemisch aus 50 ml entgastem ACN und 20 ml mit Na₂CO₃ gesättigtem Wasser gelöst. Zusätzlich wurden 10 mg Pd(PPh₃)₂Cl₂ hinzugegeben und die Reaktionsmischung 20 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde klar filtriert und das ACN mittels Vakuum entfernt. Das überschüssige Na₂CO₃ wurde durch Zugabe von EtOH ausgefällt und abgetrennt. Das Natriumsalz des Komplexes ist in Wasser löslich. Es wurden 200 mg NH₄PF₆ hinzugegeben und die Lösung zur Trockne eingedampft. Es zeigt sich ein Produktgemisch aus hydrolysierten und nicht hydrolysierten Carboxygruppen.

Daher wurde das Reaktionsgemisch im basischen Wasser einen Tag lang gerührt und anschließend isoliert. Ausbeute 61 mg (71 %)

$^1\text{H-NMR}$ in D_2O [δ in ppm] :8,794 [d,2H]; 8,756 [d,2H]; 8,056 [d,1H]; 8,037 [d,1H]; 7,929 [d,1H]; 7,872 [m,2H]; 7,636 [d,2H]; 7,541 [m,2H]; 7,492 [m,6H]; 7,248 [m,2H]; 6,931 [d,2H]; 6,730 [d,2H];

4.5. Trisheteroleptische Ruthenium-Komplexe und heterodinukleare-Trisheteroleptische Komplexe

4.5.1. Herstellung von $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$ ²¹⁶ (vgl. Diplomarbeit)

5 g (20,5 mmol) $[\text{RuCl}_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ wurden in 50 ml 85-prozentiger Ameisensäure gelöst. Anschließend wurden 2 g (0,067mol) Paraformaldehyd zugegeben. Nach acht Stunden kochen unter Rückfluss wurde das Reaktionsgefäß über Nacht im Gefrierschrank gelagert. Die Farbe veränderte sich von dunkelrot nach hellgelb. Am nächsten Tag wurde die Ameisensäure mittels Vakuum entfernt und das Produkt anschließend einen Tag am Vakuum getrocknet.

Ausbeute : 5,3 g

IR Spektrum (KBr Pressling)

Wellenlängen in cm^{-1} :

2073; 2001 und vom mit entstandenen Dimer: 2138

Elementaranalyse :

	C	H	Cl
Berechnet [%]	10,5	0	31,1
Gefunden [%]	11,38	1,08	31

Die Varianz zwischen den C- und H-Werten begründet sich wahrscheinlich in dem Vorhandensein von Ameisensäure.

4.5.2. Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$ mit bpy* (vgl. Diplomarbeit)

50 ml Methanol wurden 30 min lang unter leichtem Erhitzen mit Argon entgast. 2 g (8,8 mmol) $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$ wurden zu dem Methanol gegeben und weitere 5 min mit Argon entgast. Danach wurden 3,4 g (12,8 mmol) bpy* hinzugegeben und unter Rückfluss 30 Minuten erhitzt. Die Farbe verändert sich von gelb nach orange und ein gelber Feststoff fällt aus.

Dieser wurde abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen wurde ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. 4,1 g (93 %)

MS (FAB in nba) : [M] 496

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz) in ACN [δ in ppm] : 9,02 [d,2H], 8,45 [s,2H], 7,74 [dd,2H], 1,48 [s,18H]

IR (KBr) wavelength in cm^{-1} : 3448; 3076; 2967; 2873; 2058; 1993; 1615; 1549; 1488; 1413; 1368; 1253; 849; 577;

4.5.3. Photolyse von $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{bpy}^*)(\text{CO})_2$ ^{217, 218} (vgl. Diplomarbeit)

1 g (2 mmol) $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{bpy}^*)(\text{CO})_2$ wurden in ca. 1 l mit Argon 30 min lang entgastem Acetonitril gelöst und anschließend zwei Stunden photolysiert. Die Lösung verändert sich von blaßgelb zu dunkelrot. Nach den zwei Stunden wurde die Lösung zur Trockne eingedampft. Anschließend wurde der entstandene dunkelrote Feststoff im Hochvakuum getrocknet (Ausbeute: 1 g). Es besteht aus einem Gemisch aus $[\text{Ru}(\text{ACN})_3\text{Cl}(\text{bpy}^*)]\text{Cl}$ und $\text{Ru}(\text{ACN})_2(\text{bpy}^*)\text{Cl}_2$.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz) in CDCl_3 [δ in ppm]: 9,848 [s,1H]; 9,702 [d,1H]; 9,226 [d,1H]; 9,086 [s,1H]; 8,227 [s,1H]; 8,095 [s,1H], 8,025 [d,2H]; 7,477 [d,2H]; 7,372 [d,1H];

4.5.4. Umsetzung des Gemisches aus $[\text{Ru}(\text{ACN})_3\text{Cl}(\text{bpy}^*)]\text{Cl}$ und $\text{Ru}(\text{ACN})_2(\text{bpy}^*)\text{Cl}_2$ mit 5Clphen (5Chlorphenantrolin) (vgl. Diplomarbeit)

1 g (0,002 mol) des Gemisches aus $[\text{Ru}(\text{ACN})_3\text{Cl}(\text{bpy}^*)]\text{Cl}$ und $\text{Ru}(\text{ACN})_2(\text{bpy}^*)\text{Cl}_2$ wurden in 50 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und anschließend 0,43 g (~1,0 Äquivalente) 5Clphen umgesetzt. Dabei muss auf Ausschluss von Tageslicht geachtet werden. Nach dreistündigem Erhitzen unter Rückfluss wurde die purpurne Lösung zur Trockne eingedampft. Es handelt sich dabei um $\text{Ru}(\text{bpy}^*)(5\text{Clphen})\text{Cl}_2$. Ausbeute : 980 mg (75 %)

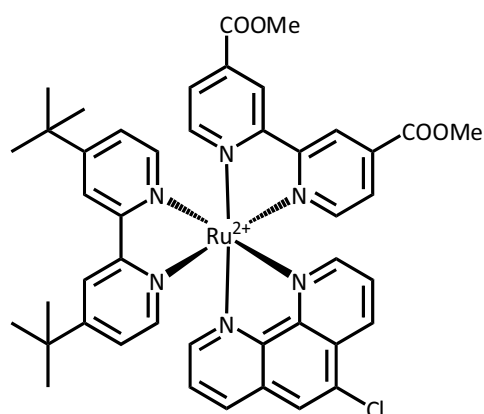
MS (FAB in nba) : 651 $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$

4.5.5. Umsetzung des Gemisches aus $[\text{Ru}(\text{ACN})_3\text{Cl}(\text{bpy}^*)]\text{Cl}$ und $\text{Ru}(\text{ACN})_2(\text{bpy}^*)\text{Cl}_2$ mit dmcbpy (vgl. Diplomarbeit)

1 g (0,002 mol) des Gemisches aus $[\text{Ru}(\text{ACN})_3\text{Cl}(\text{bpy}^*)]\text{Cl}$ und $\text{Ru}(\text{ACN})_2(\text{bpy}^*)\text{Cl}_2$ wurden in 50 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und anschließend 0,544 g (~1,0 Äquivalente) dmcbpy umgesetzt. Dabei muss auf Ausschluss von Tageslicht geachtet werden. Nach dreistündigem Erhitzen unter Rückfluss wurde die purpurne Lösung zur Trockne eingedampft. Es handelt sich dabei um $\text{Ru}(\text{bpy}^*)(\text{dmcbpy})\text{Cl}_2$.

Ausbeute : 1,15 g (81 %)

MS (FAB in nba) : 712 $[\text{M}]$; 677 $[\text{M}-\text{Cl}]$; 642 $[\text{M}-2\text{Cl}]$

4.5.6. [bpy**Ru*(dmcbpy)(5Clphen)](PF₆)₂

300 mg (0,46 mmol) bpy*(5Clphen)RuCl₂ wurden mit 125 mg (0,46 mmol) dmcbpy in einem Wasser/Ethanol-Gemisch zwei Tage lang unter Rückfluss erhitzt. Das Produkt wurde durch Zugabe von K₂PF₆ gefällt und mittels Säulenchromatographie gereinigt. 432 mg (82 %)

MS (FAB in nba): 1002 [M-PF₆]; 988 [M-PF₆-Me]⁺; 944 [M-PF₆-Dmcbpy]⁺; 857 [M-2PF₆]; 843 [M-2PF₆-Me]⁺

¹H-NMR (400MHz in Aceton) δ in ppm: 9,309 [dd,2H]; 8,953 [m,3H]; 8,755 [m,1H]; 8,610 [s,1H]; 8,383 [m,3H]; 8,309 [m,2H]; 8,182 [dd,1H]; 8,034 – 7,985 [m,4H]; 7,880 [dd,1H]; 7,557 [dd,1H]; 7,376 [dd,1H]; 3,995 [d,5H]; 1,542 [s,9H]; 1,348 [s,9H]

Elementaranalyse: C₄₄H₄₃ClN₆O₄RuP₂F₁₂

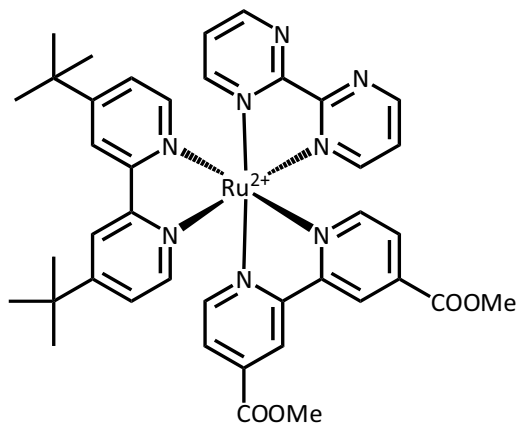
	C	H	N
Berechnet [%]	46,10	3,78	7,33
Gefunden [%]	44,87	4,09	6,91

Teilweise liegt der Komplex offenbar entschützt vor. Dieses zeigt sich am Peak bei 3,997ppm, welcher nur ein Integral von 5 statt der erwarteten 6 aufweist.

UV/VIS (MLCT) λ_{abs,max} [nm] {Extinktionskoeffizient} : 471 nm {14384}

Emission : λ_{em,max} : 665 nm

4.5.7. [bpy*(dmcbpy)Ru(bpm)] (PF₆)₂ (Tri03) (vgl. Diplomarbeit)



427 mg (0,59mmol) bpy*Ru(dmcbpy)Cl₂ in 10 ml Ethanol wurden zu einer Mischung aus Ethanol/Wasser (2:1) und 111mg (0,7 mmol) bpm hinzuge tropft und in der Mikrowelle auf Siedehitze erhitzt. Nach dem Abrotieren des Ethanols wurde der Komplex mit NH₄PF₆ gefällt und abgefrittet. Der Komplex wurde mit Wasser/Methanol gewaschen.

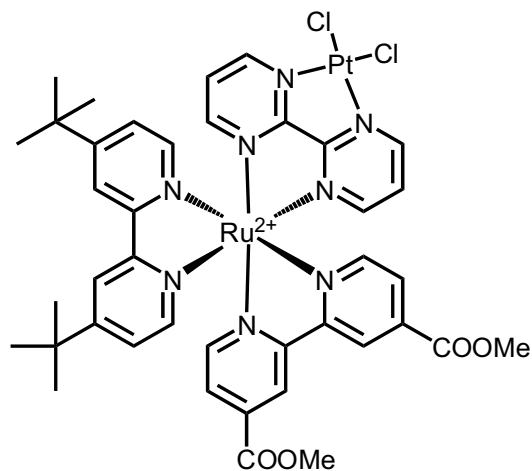
Ausbeute : 431 mg (60 %)

MS (FAB in nba) : 945 [M-PF₆]⁺ ; 801 [M-2PF₆]⁺

¹H-NMR (400MHz) in ACN δ [ppm] : 9,116 [m,2H], 9,033 [d,2H] , 8,478 [m,2H], 8,086 [d,1H], 7,983 [m,2H], 7,904 [d,1H], 7,889 [m,2H], 7,694 [dd,1H], 7,564 [m,1H], 7,485 [m,2H], 7,471 [dd,1H], 7,353 [dd,1H], 3,994 [s,6H], 1,385 [s,18H]

UV/VIS (MLCT) λ_{abs.max} [nm] {Extinktionskoeffizient} : 478 nm {10018}

Emission : λ_{em.max} : 656 nm

4.5.8. Tri03-Pt (PF₆)₂

80 mg (0,074 mmol) [bpy*Ru(dmc bpy)(bpm)](PF₆)₂ wurden in einem Gemisch aus 30 ml CH₂Cl₂ und 20 ml Wasser gelöst. Anschließend wurden 32 mg (0,077 mmol) K₂PtCl₄ hinzugegeben und bei Raumtemperatur zwei Tage lang gerührt. Das Produkt wurde mit Methylenchlorid extrahiert und anschließend zur Trockne eingengt. Anschließend wurde das Produkt mit Aceton und Wasser umgefällt, abfiltriert und im Vakuum getrocknet. 96 mg (95 %)

MS (FAB in nba) :1210 [M-PF₆]⁺; 1065 [M-2PF₆]⁺; 946 [M-PF₆-PtCl₂]⁺; 800 [M-2PF₆-PtCl₂]⁺

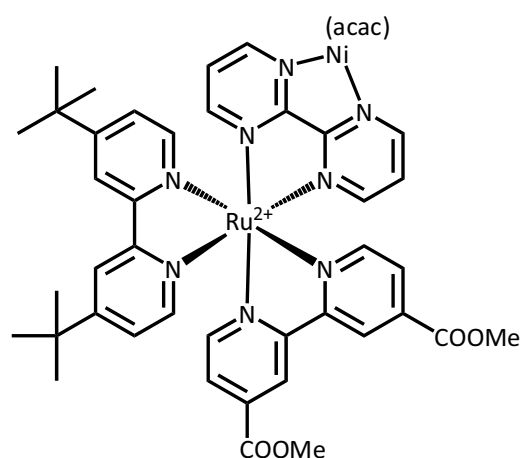
¹H-NMR (400MHz) δ in ppm: 9,555 [dd,1H]; 9,094 [dd,1H]; 9,040 [s,1H]; 8,470 [s,1H]; 8,395 [d,1H]; 8,225 [t,1H]; 7,979 [m,4H]; 7,776 [m,1H]; 7,682 [d,1H]; 7,481 [t,1H]; 7,378 [m,3H]; 7,346 [m,2H]

UV/VIS (MLCT) λ_{abs.max} [nm] {Extinktionskoeffizient} : 440 nm {7568}

Emission : λ_{em.max} : 657 nm (schwach)

Vergleich charakteristischer Signale zwischen mono- und heterodinuklearen Komplex:

Tri03	Tri03-Pt
9,116	9,555
9,033	9,094

4.5.9. Tri03-Ni (PF₆)₂

56 mg (0,051 mmol) [bpy*Ru(bpm)(dmcbpy)](PF₆)₂ wurden zusammen mit 20 mg (0,077mmol) Ni(acac)₂ in 10 ml trockenem ACN 4 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Das Produkt wurde mit Wasser und NH₄PF₆ gefällt und nach Standardprozeduren aufgearbeitet. Durch das Nickel verbreitern sich die Signale, so dass keine eindeutige Zuordnung gemacht werden kann. 43 mg (67 %)

MS (FAB in nba): 1247 [M-H]; 1102 [M-PF₆]; 957 [M-2PF₆]; 945 [M-2PF₆-Me]

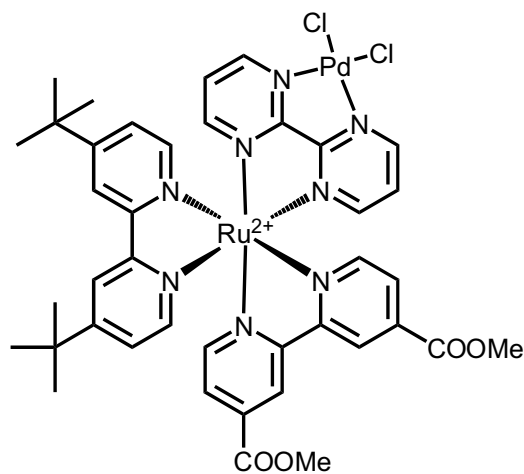
¹H-NMR (400MHz) δ in ppm : 9,182 [d,2H]; 9,046 [s,2H]; 8,490 [m,4H]; 8,158-7,368 [m,10H]; 4,003 [s,6H]; 2,312 [s,2H]; 1,521 [d,18H]

UV/VIS (MLCT) λ_{abs.max} [nm] {Extinktionskoeffizient} : 471 nm {10240}

Emission : λ_{em.max} : 653 nm (schwach)

Elementaranalyse: C₄₇H₅₀N₈NiO₈RuP₂F₁₂ x 6H₂O

	C	H	N
Berechnet [%]	39,84	4,61	8,26
Gefunden [%]	39,21	4,26	7,83

4.5.10. Tri03-Pd (PF₆)₂

100 mg (0,09 mmol) [bpy*Ru(dmcbpy)bpm](PF₆)₂ wurden mit 26 mg (1,1 Äquivalente) Pd(ACN)₂Cl₂ in 15 ml ACN erhitzt. Nach dem Filtrieren und Umfällen in Aceton und Wasser wurde ein ¹H-NMR aufgenommen. Ausbeute 105 mg (92 %)

MS (FAB in nba) : 1121 [M-PF₆]⁺; 976 [M-2PF₆]⁺; 946 [M-PF₆-PdCl₂]⁺; 800 [M-2PF₆-PdCl₂]⁺

¹H-NMR in ACN [δ in ppm] : 9,440 [d,1H]; 9,332 [d,1H]; 9,304 [d,1H]; 9,040 [s,2H]; 8,477 [d,2H]; 8,352 [d,1H]; 8,247 [t,2H]; 7,848 [m,4H]; 7,765 [t,1H]; 7,511 [dd,1H]; 7,346 [dd,1H]; 4,016 [s,3H]; 3,938 [s,3H]; 1,393 [s,9H]; 1,339 [s,9H]

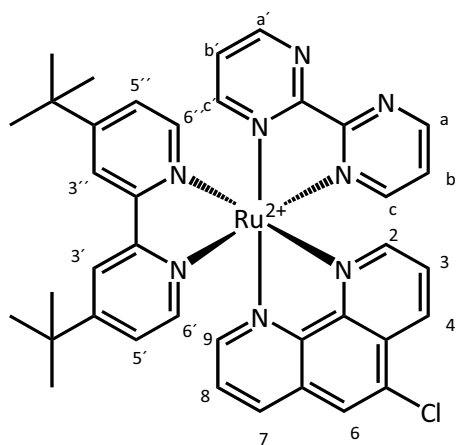
UV/VIS (MLCT) λ_{abs.max} [nm] {Extinktionskoeffizient} : 441 nm {11293}

Emission : λ_{em.max} : 661 nm (schwach)

Elementaranalyse: C₃₈H₃₇Cl₃N₈RuP₂F₁₂ x 4H₂O

	C	H	N
Berechnet [%]	36,87	3,56	8,6
Gefunden [%]	35,27	3,82	9,1

4.5.11. [bpy*Ru(5Clphen)bpm] (PF₆)₂ (vgl. Diplomarbeit)



200 mg (0,31 mmol) bpy*Ru(5Clphen)Cl₂ wurden in 40 ml Ethanol gelöst und zu einer heißen Lösung aus Wasser und Ethanol (50 ml:50 ml) mit 80 mg (0,5 mmol) bpm über eine Stunde lang zugetropft. Anschließend wurde die Lösung 2 Stunden lang in der Mikrowelle bei 165 W unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde der Komplex mittels Säulenchromatographie gereinigt.

Ausbeute 277 mg (86 %)

MS [Micro-ESI in MeOH/CHCl₃] : 887 [M-PF₆]⁺

Die Zuordnung wurde mittels H-H-COSY-Spektren gemacht. Das Protonenspektrum zeigt weitere Signale bei 8,346 ppm [d] und 8,040 ppm [d]. Wir vermuten, dass diese auf Grund der Unsymmetrie des 5Chlor-phenanthrolins zu einem weiteren Isomer zugeordnet werden können.

¹H-NMR in ACN [δ in ppm] : 9,125 [m,1H,c] , 9,025 [m,1H,c'], 8,871 [dd,1H,9], 8,554 [dd,1H,2], 8,500 [dd,1H,3''], 8,454 [s,1H,3'], 8,422 [s,1H,6], 8,252 [dd,1H,7], 8,105 [m,2H,4,a] , 7,852 [dd,1H,8], 7,800 [m,1H,6''], 7,763 [m,1H,3], 7,755 [m,1H,a'], 7,592, [m,1H,b], 7,457 [m,1H,5''], 7,352 [m,2H,b',6'], 7,220 [m,1H,5'], 1,428 [s,9H], 1,347 [s,9H]

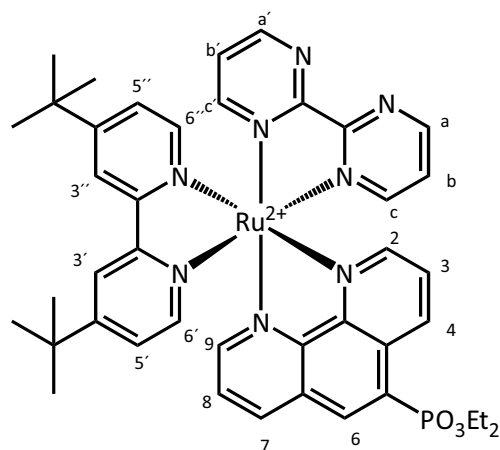
IR wavelenghts in cm⁻¹ :

3436; 2962; 2926; 1618; 1577; 1413; 1404; 1259; 1097; 1024: 970; 847; 749; 668; 558; 483

UV/VIS (MLCT) λ_{abs.max} [nm]: 416 nm

Emission : $\lambda_{\text{em.max}}$: 664 nm

4.5.12. Tri01-PO₃Et₂(PF₆)₂

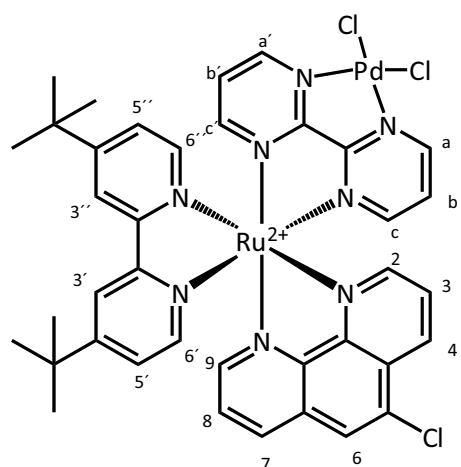


50 mg (0,04mmol) [bpy*Ru(5Clphen)bpm](PF₆)₂, 0,5 ml Diethylphosphit, 19 mg Pd(PPh₃)₄, 315 mg Triphenylphosphin und 0,5 ml NEt₃ wurden in 30 ml NMP gelöst. Nach 48 Stunden Erhitzen auf 180°C wurde das NMP mittels Vakuum entfernt und der Komplex mit Diethylether und Wasser gewaschen. Es wurden ein MS und ein ¹H-NMR- sowie ein ³¹P-NMR-Spektrum (gekoppelt und entkoppelt) angefertigt. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte wie erwartet durch die starke Kopplung des Phosphors mit den benachbarten Wasserstoffatomen sehr breite Linien, welche keine klaren Signale lieferten. Die ent- und gekoppelten ³¹P-NMR-Spektren zeigten ein Singulett bei den erwarteten 30,117 ppm. Damit war nachgewiesen, dass das Chloratom durch den Phosphor substituiert wurde. Ausbeute : 24 mg (43 %)

MS (FAB in nba) : 988 [M-PF₆-2H]⁺; 960 [M-Et-2H-PF₆]⁺; 931 [M-2xEt-PF₆]⁺

UV/VIS (MLCT) $\lambda_{\text{abs.max}}$ [nm] {Extinktionskoeffizient}: 449 nm {9878}

Emission : $\lambda_{\text{em.max}}$: 609 nm schwach

4.5.13. [bpy*Ru(5ClPhen)(bpm)PdCl₂](PF₆)₂

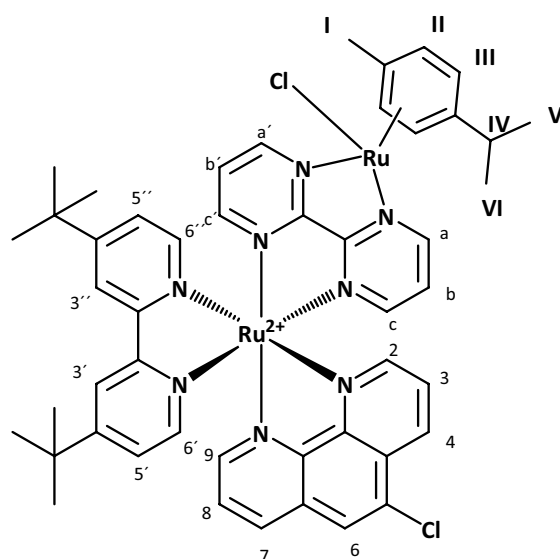
40 mg (0,039 mmol) [bpy*Ru(5Clphen)(bpm)](PF₆)₂ wurden in 10 ml trockenem ACN gelöst. Anschließend wurden 11 mg (0,04 mmol) Pd(ACN)₂Cl₂ hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 8 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Farbe veränderte sich nach braunrot. Die Reaktionsmischung wurde nach der Standardprozedur aufgearbeitet und das Produkt isoliert. Ausbeute : 36 mg (76 %)

MS (FAB in nba) :1065 [M-PF₆]; 992 [M-PF₆-2Cl]⁺; 920 [M-2PF₆]; 888 [M-2PF₆-Cl]⁺; 742 [M-2PF₆-PdCl₂]⁺

¹H-NMR (400MHz) in Aceton [δ in ppm] : 9,315 [d,1H,c]; 9,243 [d,1H,c']; 9,124 [dd,1H,9]; 8,992 [dd,1H,2]; 8,885 [s,1H,3']; 8,784 [s,1H,3']; 8,774 [m,1H,b]; 8,628 [s,1H,6]; 8,596 [m,2H,b',6']; 8,466 [dd,1H,7]; 8,380 [dd,1H,4]; 8,054-7,946 [m,3H,8,3,a]; 7,845 [m,1H,a']; 7,776 [d,1H,6']; 7,629 [dd,1H,5']; 7,396 [dd,1H,5']; 1,410 [s,9H,tertbutyl], 1,337 [s,9H,tertbutyl]

UV/VIS (MLCT) λ_{abs,max} [nm] {Extinktionskoeffizient}: 406 nm {11404}

Emission : λ_{em,max} : 612 nm schwach

4.5.14. [bpy**Ru*(5Clphen)(bpm)*Ru*(cymol)Cl](PF₆)₃

54 mg (0,052 mmol) [bpy**Ru*(5Clphen)(bpm)](PF₆)₂ wurden in 50 ml Methylenchlorid gelöst und zusammen mit 18 mg (0,029 mmol) Ru₂(cymol)₂Cl₄ bei Raumtemperatur vier Tage lang gerührt. Das Methylenchlorid wurde mittels Vakuum entfernt und das Produkt in wenig Aceton aufgenommen. Anschließend wurde es mit Wasser und NH₄PF₆ gefällt.

MS (FAB in nba): 1302 [M-PF₆]⁺; 1158 [M-2PF₆]⁺; 1012 [M-3PF₆]⁺; 888 [M-{*Ru*(p-cymol)Cl}-2PF₆]; 741 [[M-{*Ru*(p-cymol)Cl}-3PF₆]

Das ¹H-NMR-Spektrum weisen offenbar teilweise doppelte Signalsätze auf, welches auf Diastereomere zurückgeführt wurde.

¹H-NMR (400MHz) in Aceton: 9,962 [dd,1H,C']; 9,858 [dd,1H,C]; 9,062 - 8,796 [m,5H,2,3',3'',A,A']; 8,681 [d,1H,9]; 8,573 [m,2H,5,6']; 8,355 [d,1H,6'']; 8,282 [d,2H,7,4,]; 7,955 [m,2H,3,8]; 7,876 [m,2H,5'',5']; 7,710 [m,2H,B,B']; 6,385 [d,2H,II]; 6,289 [d,2H,III]; 3,019 [m,1H,IV] 2,321 [s,3H,I]; 1,490 [m,24H,tert-butyl,VI,V]

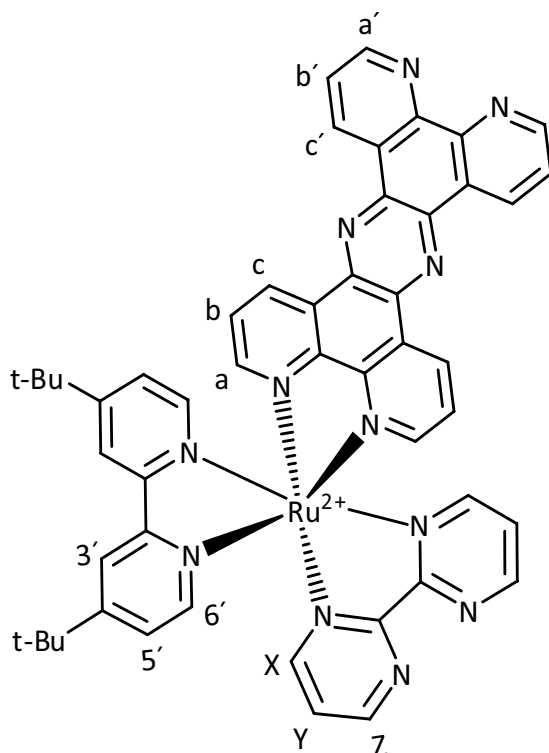
Es wurde versucht, durch fraktionierte Kristallisation und durch säulenchromatographische Reinigung die Diastereomere zu trennen. Während der säulenchromatographischen Aufarbeitung zersetzte sich der Komplex, so dass keine reine Fraktion gewonnen werden konnte.

4.5.15. bpy*Ru(bpm)Cl₂

500 mg (0,001 mol) des Gemisches aus [Ru(ACN)₃Cl(bpy*)]Cl und Ru(ACN)₂(bpy*)Cl₂ wurden in 50 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und anschließend mit 0,158 g (~1,0 Äquivalente) Bipyrimidin umgesetzt. Dabei musste auf Ausschluss von Tageslicht geachtet werden. Nach dreistündigem Erhitzen unter Rückfluss wurde die purpurne Lösung zur Trockne eingedampft. Es handelte sich dabei um Ru(bpy*)(bpm)Cl₂. Ausbeute (roh) 564 mg

MS (FAB in nba) : 598 [M]; 563 [M-Cl]; 528 [M-2Cl]

4.5.16. [bpy*Ru(bpm)(tpphz)] (PF₆)₂



128 mg tpphz wurden in Ethylenglycol in der Siedehitze gelöst. Dazu wurden 200 mg bpy*Ru(bpm)Cl₂ hinzugegeben und die Reaktionslösung in der Mikrowelle bei 500 W vier Stunden lang erhitzt. Anschließend erfolgte das Abdestillieren des Ethylenglycols. Der Rückstand wurde mit wenig EtOH aufgenommen und mit NH₄PF₆ gefällt.

MS (FAB in nba) : 1056 [M-PF₆]⁺; 912 [M-2PF₆]⁺

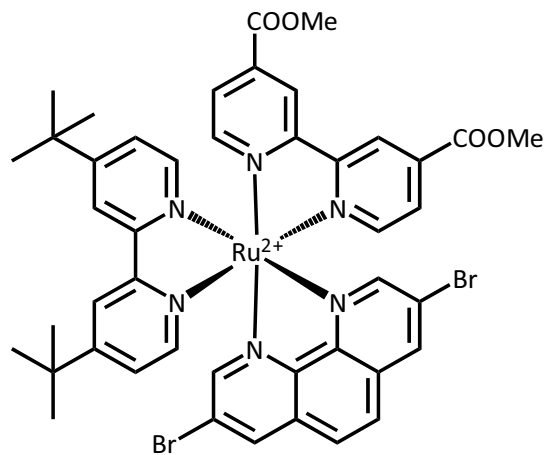
Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte viele Multipletts. Dieses konnte durch das Vorliegen der verschiedenen Isomere begründet werden. Das Produkt wurde säulenchromatographisch gereinigt. (Eluent: zunächst reines ACN, anschließend wurde der Wasseranteil langsam auf 50% erhöht). Ausbeute 50 mg (12 %)

Die Signalsätze im ¹H-NMR-Spektrum überlagerten sich. Über H-H-COSY-Spektren konnten die einzelnen Signale zugeordnet werden, die Intergrale der einzelnen Peaks ließen sich aber nicht bestimmen. Die Gesamtintegration des aromatischen Bereiches war im richtigen Verhältnis zum aliphatischen Bereich.

¹H-NMR (400Mhz) in ACN (δ in ppm): 9,981 [m,c,c']; 9,172 [d,X]; 9,069 [d,X']; 8,585 [s,3']; 8,546 [s,3'']; 8,460 [d,a]; 8,313 [d,a']; 8,238 [d,Z']; 8,043 [m,b',Z]; 7,874 [d,6']; 7,785 [m,b']; 7,645 [m,Y',6'']; 7,586 [d,5']; 7,493 [m,Y]; 7,266 [m,5'']; 1,493 [d,18H]

UV/VIS (MLCT) $\lambda_{\text{abs.max}}$ [nm] : 432 nm

Emission : $\lambda_{\text{em.max}}$: 627 nm

4.5.17. [bpy**Ru*(dmcbpy)(Br₂Phen)] (PF₆)₂

65 mg (0,09 mmol) bpy**Ru*(dmcbpy)Cl₂ wurden zusammen mit 38 mg (0,11 mmol) Br₂Phen in einem EtOH/Wasser-Gemisch unter Standardmikrowellenbedingungen zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung erfolgte nach der bereits vielfach beschriebenen Prozedur.

MS (FAB in nba): 1125 [M-PF₆]; 980 [M-2PF₆]

¹H-NMR (200Mhz) in ACN δ in ppm: 9,052 [d,2H]; 8,877 [dd,2H]; 8,488 [m,2H]; 8,208 [s,2H]; 8,079 [m,4H]; 7,874 [dd,1H]; 7,798 [d,1H]; 7,679 [d,1H]; 7,450 [m,2H]; 7,262 [dd,1H]; 4,018 [d,6H]; 1,384 [d,18H]

UV/VIS (MLCT) λ_{abs.max} [nm] {Extinktionskoeffizient} : 475 nm {13508}

Emission : λ_{em.max} : 660 nm

Heterooligonukleare Komplexe

Mono-Ruthenium – Palladium /Mono- Ruthenium-Platin-Komplexe

4.6.1. $[\text{bpy}^*_2\text{Ru}(\text{bpm})\text{PdCl}_2](\text{PF}_6)_2$

Die bereits in der Diplomarbeit beschriebene Prozedur zur Herstellung des Ru-bpm-Pd-Komplexes wurde modifiziert. 100 mg (0,09 mmol) $[\text{Ru}(\text{bpy}^*_2)(\text{bpm})](\text{PF}_6)_2$ wurden mit 28 mg (0,11 mmol) $\text{PdCl}_2\text{ACN}_2$ (1,2 Äquivalente) in ACN fünf Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Dabei veränderte sich die Farbe der Lösung von rot nach dunkelgrün. Das Produkt wurde gefiltert und zur Trockne eingedampft. Es wurde ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum angefertigt. Bei dieser neuen Methode der Herstellung konnten die Signale zugeordnet werden.

Ausbeute 107 mg (95 %)

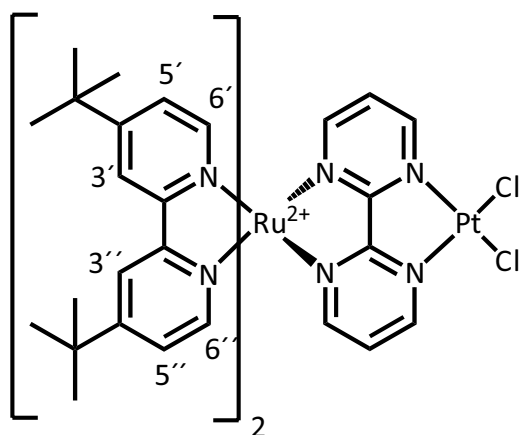
MS (Micro-ESI in MeOH/ACN (m/z)): 1118,7 $[\text{Ru}(\text{bpy}^*_2)(\text{bpm})]\text{PdCl}_2(\text{PF}_6)^+$; 972 $\text{Ru}(\text{bpy}^*_2)(\text{bpm})\text{PdCl}_2^+$; 941 $(\text{Ru}(\text{bpy}^*_2)(\text{bpm}))(\text{PF}_6)^+$

$^1\text{H-NMR}$ [δ in ppm] : 9,2 [dd,2H]; 8,484 [s,4H]; 8,181 [dd, 2H]; 7,967 [d, 2H]; 7,765 [t,2H]; 7,391 [m, 4H]; 1,319 [d, 36H]

UV/VIS (MLCT) $\lambda_{\text{abs.max}}$ [nm]: 417 nm, 589 nm

Emission : $\lambda_{\text{em.max}}$: 616 nm

4.6.2. $[\text{bpy}^*_2\text{Ru}(\text{bpm})\text{PtCl}_2](\text{PF}_6)_2$



70 mg (0,064 mmol) $[\text{bpy}^*_2\text{Ru}(\text{bpm})](\text{PF}_6)_2$ wurden in 30 ml Methylenchlorid gelöst. Anschließend wurden 26 mg K_2PtCl_4 in 20ml Wasser gelöst hinzugegeben und die Suspension

zwei Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Die Farbe veränderte sich von braun nach grün. Das Methylenchlorid wurde abgetrennt und abgedampft. Der Rückstand wurde in Ethanol aufgenommen und mit NH_4PF_6 und Wasser gefällt und abfiltriert. Anschließend erfolgte die Umkristallisation aus Aceton und Wasser. Ausbeute: 67 mg (87 %)

MS (Micro-ESI in ACN/MeOH): 1207 $[\text{M-PF}_6]^+$; 1093 $[\text{M-2PF}_6 + \text{MeOH}]^+$; 1061 $[\text{M-2PF}_6]^+$; 941 $[\text{M-PF}_6\text{-PtCl}_2]$

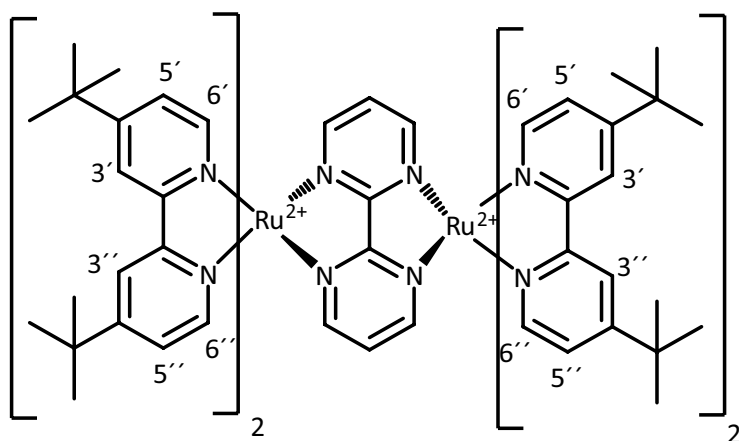
$^1\text{H-NMR}$ (200MHz) in ACN δ in ppm : 9,595 [dd,2H]; 8,462 [s,4H]; 8,272 [dd,2H]; 7,970 [d,2H]; 7,839 [t,2H]; 7,541 [m,6H]; 1,398 [s,36H]

UV/VIS (MLCT) $\lambda_{\text{abs.max}}$ [nm] {Extinktionskoeffizient} : 420 nm, 600 nm {17203, 6066}

Emission : $\lambda_{\text{em.max}}$: - nm

Dinukleare Rutheniumkomplexe und heterooligonukleare Komplexe

4.6.3. $[[\text{bpy}^*_2\text{Ru}]_2\text{bpm}] (\text{PF}_6)_4$



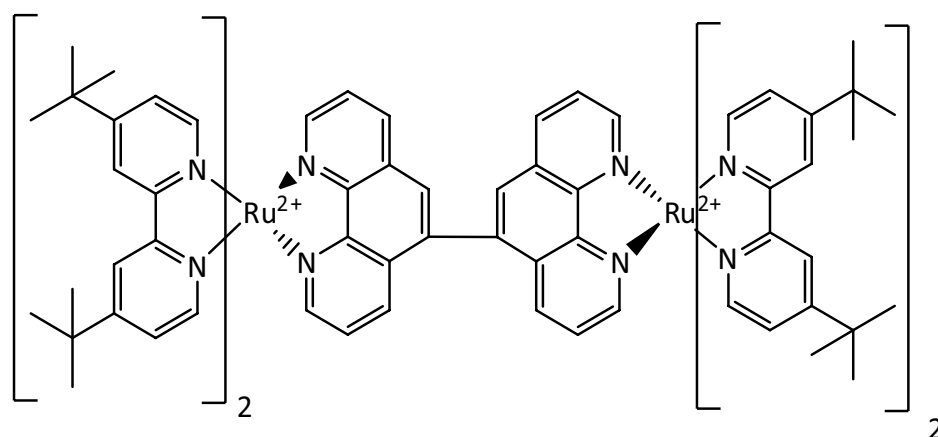
100 mg (0,14 mmol) $\text{bpy}^*_2\text{RuCl}_2$ wurden mit 12 mg Bipyrimidin in einem Ethanol-Wasser-Gemisch (2:1) in der Mikrowelle bei 175 W drei Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde mittels Vakuum entfernt und das Produkt mit NH_4PF_6 gefällt. Das Rohprodukt bestand aus drei Fraktionen, welche mittels Säulenchromatographie auf Aluminiumoxid (Eluent ACN/Toluol (1:3)) voneinander getrennt wurden. Es handelte sich bei

der einen Fraktion um den gewünschten grünen Zweikernkomplex, bei den anderen beiden um Einkernkomplexe und nicht umgesetztes Edukt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wies noch Verunreinigungen auf, so dass das Produkt mittels fraktionierter Kristallisation gereinigt wurde. Dort veränderte sich die Farbe von grün nach rotbraun. Anschließend wurden die im speziellen Teil aufgeführten Bestrahlungsexperimente durchgeführt.

MS (Micro-ESI in ACN) : 1869 $[\text{M-PF}_6]^+$;

4.6.4. Reaktion von 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin mit MeLi und $\text{bpy}^*_2\text{Ru}(\text{5ClPhen})$

0,02 ml Diisopropylamin wurden in 50 ml THF gegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mittels Methanol/ $\text{N}_2(\text{l})$ auf -110°C gekühlt und über ein Septum 0,8 ml MeLi hinzugegeben. Die Lösung wurde eine halbe Stunde gerührt. Daraufhin wurden 10 ml THF in dem 8,1 mg Dimethylbipyridin gelöst waren hinzugegeben und eine weitere Stunde rühren gelassen. 100 mg $\text{Ru}(\text{5ClPhen})$ wurden als Feststoff hinzugefügt und bei RT 96 Stunden gerührt. Anschließend wurden 5ml Isopropanol hinzugegeben und das Lösungsmittelgemisch auf 5ml eingeeengt. Es fiel Feststoff aus. Dieser wurde erneut in MeOH gelöst, mit NH_4PF_6 und Wasser gefällt und abfiltriert. Anschließend erfolgte die säulenchromatographische Trennung mit ACN/Wasser (70:30). Es ließen sich drei Fraktionen isolieren. Im Massenspektrum ließ sich nicht erkennen, dass nicht – wie gewünscht – eine Substitution an der 5-Position stattgefunden hat. Vielmehr kann man erkennen, dass sich zwar ein dinuklearer Komplex gebildet hat, das Molekül aber noch zwei Chloratome enthielt. Zudem ließ sich ein Peak erkennen, welcher auf eine 1:1- Reaktion zwischen jeweils zwei Molekülen hindeutete.



$^1\text{H-NMR}$ (400MHz) in ACN [δ in ppm]: 8,986 [s,4H,3']; 8,928 [s,4H,3'']; 8,919 [d,2H,4]; 8,628 [s,2H,6]; 8,494 [d,2H,2]; 8,398 [d,2H,9]; 8,051 [dd,2H,3]; 7,959 [m,6H,6',8]; 7,781 [dd,4H,6''], 7,613 [d,4H,5']; 7,379 [dd,4H,5'']; 1,573 [s,36H]; 1,323 [s,36H]

UV/VIS (MLCT) $\lambda_{\text{abs.max}}$ [nm] {Extinktionskoeffizient} : 454 nm, {14347}

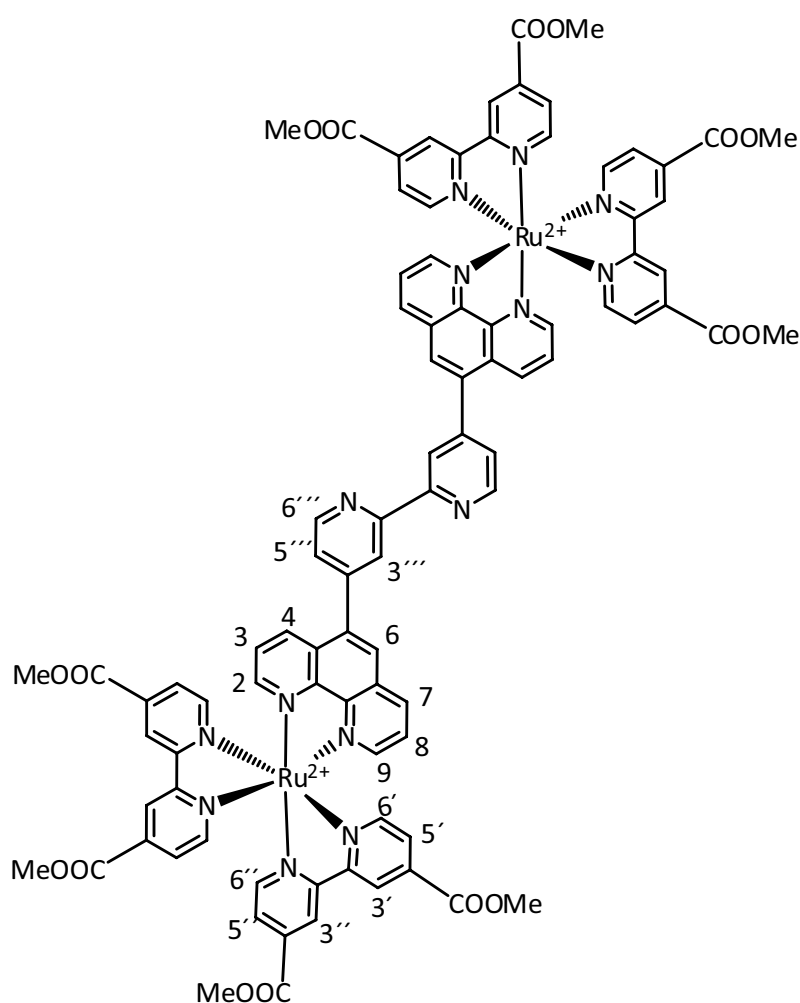
Emission : $\lambda_{\text{em.max}}$: 633 nm

4.6.5. Herstellung 4,4'-(bpy₂Ru5phen)₂-2,2'bipyridin

150 mg (0,16 mmol) [bpy₂Ru(5ClPhen)](PF₆)₂ wurden zusammen mit 32 mg (0,77 mmol) dbbpy in einem Gemisch aus ACN/Wasser (50:50) mit 6 mg (0,008 mmol) PdCl₂(PPh₃)₂ sechs Tage lang unter Rückfluss erhitzt. Als Base wurden 500 mg Na₂CO₃ verwendet. Die Reaktionsmischung wurde zur Trockne eingeeengt und mit Aceton aufgenommen und klar filtriert. Anschließend erfolgte die Fällung mit wässriger NH₄PF₆ -Lösung und die Säulenchromatographie über Silica mit einem ACN/H₂O Gemisch.

MS (Micro-ESI in ACN/MeOH) : 1775 [M-PF₆]⁺;

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum war auf Grund seiner Komplexität nicht zu interpretieren. Da bislang aus Zeitgründen keine Aussage über die Reinheit mittels HPLC getätigt werden konnte, wurde auf die Angabe der gemachten UV/VIS- und Emissionsspektren hier verzichtet.

4.6.6. $[(\text{dmcbpy}_2\text{RuPhen})_2\text{4,4' bipyridin}](\text{PF}_6)_4$ 

150 mg (0,13 mmol) $[\text{dmcbpy}_2\text{Ru}(5\text{ClPhen})](\text{PF}_6)_2$ wurden mit 53 mg (0,13 mmol) dbbpy in einem Gemisch aus ACN und Wasser (1:1) mit 20 mg Na_2CO_3 und 10 mg $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ unter Rückfluss zwei Tage lang erhitzt. Nach dem Klarfiltrieren wurde das Lösungsmittel zur Trockne eingengt. Anschließend wurde der Feststoff mit 50ml Methanol aufgenommen und vom restlichen Salz klar filtriert. Es wurden 5 ml konz. Schwefelsäure hinzugegeben und die Lösung 8h lang unter Rückfluss erhitzt.

Anschließend wurde das Lösungsmittelvolumen auf 10ml reduziert und das Produkt mit Wasser und NH_4PF_6 gefällt. Es erfolgt die Reinigung über fraktionierte Kristallisation.

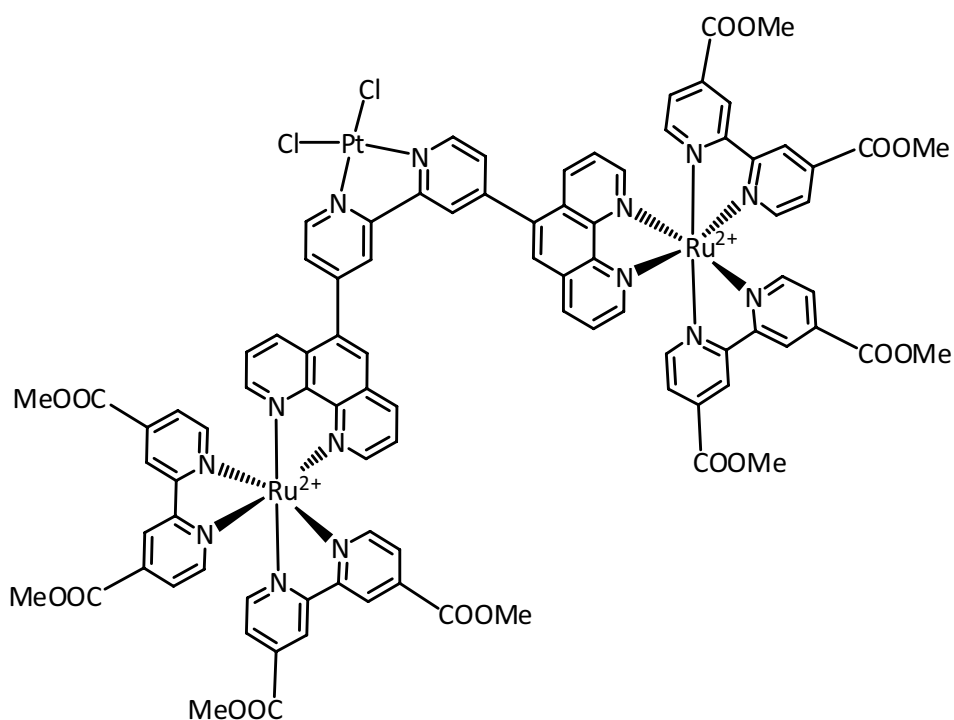
MS (Micro ESI in Methanol/ACN) : 1995 $[\text{M}-3\text{PF}_6+\text{ACN}]^+$; 1760 $[\text{M}-3\text{Me}]^+$; 1029 $[\text{COOMebpy}_2\text{Ru}5(\text{bpy})\text{Phen}]^+$

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz) in ACN [δ in ppm]: 9,068 [dd,8H]; 8,902 [d,2H]; 8,595 [d,2H]; 8,434 [s,2H]; 8,095 [d,2H]; 8,029 [m,6H]; 7,853 [m,6H]; 7,762 [m,16H]; 4,067 [s,12H]; 3,999 [s,12H]

UV/VIS (MLCT) $\lambda_{\text{abs,max}}$ [nm] {Extinktionskoeffizient} : 474 nm, {26130}

Emission : $\lambda_{\text{em,max}}$: 642 nm stark

4.6.7. dmcbpyRu2bpyPt



21 mg (0,009 mmol) des dimeren Rutheniumkomplexes wurden mit 4 mg (0,095 mmol) Pt(DMSO)₂Cl₂ in 20ml EtOH unter Rückfluss für vier Stunden erhitzt. Die Farbe veränderte sich leicht von orange nach gelb. Die Lösung wurde mit viel Wasser und NH₄PF₆ hinzugegeben. Die Mischung wurde bis auf 5ml eingeeengt und der Rückstand filtriert und mit Wasser und Diethylether gewaschen. Ausbeute 15 mg (63 %)

Die Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum waren im Vergleich zum Ausgangsstoff breiter. Dieses lag vermutlich an der herabgesetzten Löslichkeit in ACN. Die Zuordnung konnte auf Grund von Signalüberlagerungen und breiten Signalen nicht exakt durchgeführt werden. Platin konnte mittels TRFA nachgewiesen werden.

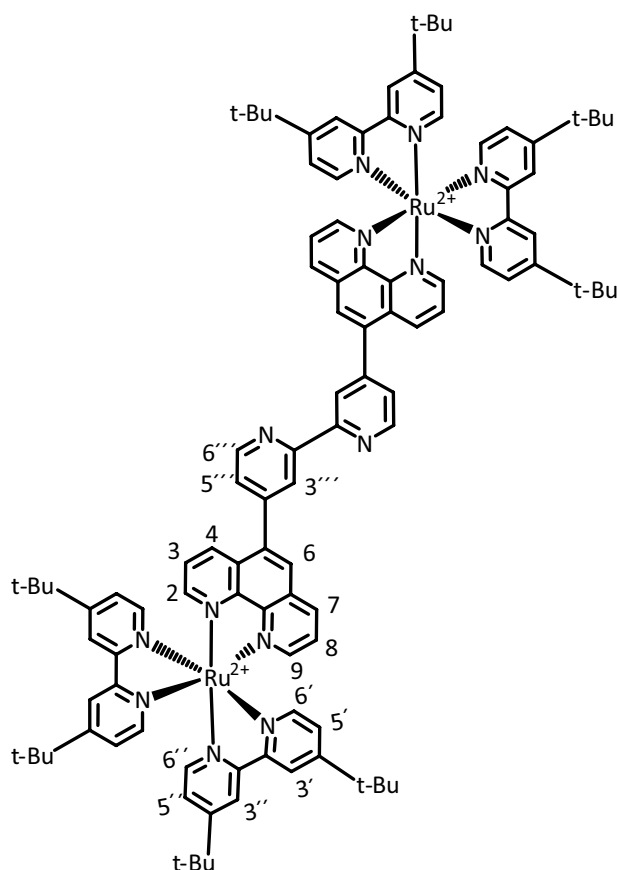
MS (Micro-ESI in ACN/MeOH): 1027 [M-Me/2]²⁺; 1012 [M-3Me/2]⁺

¹H-NMR (400MHz) in ACN [δ in ppm]: 9,063 [m,8H]; 8,670 [d,2H]; 8,524 [d,2H]; 8,225 [s,2H]; 8,088-7,988 [m,8H]; 7,852- 7,550 [m, 24H] ; 4,473 [m,24H]

UV/VIS (MLCT) $\lambda_{\text{abs.max}}$ [nm] : 476 nm

Emission : $\lambda_{\text{em.max}}$: 647 nm

4.6.8. Ru2bpy



100 mg (0,087 mmol) [bpy*₂Ru(5ClPhen)](PF₆)₂ wurden zusammen mit 16,5 mg (0,0399 mmol) dbbpy in einem Gemisch aus ACN / Wasser (50 ml:50 ml) mit 6 mg (0,008 mmol) PdCl₂(PPh₃)₂ sechs Tage lang unter Rückfluss erhitzt. Als Base wurde 2 g Na₂CO₃ verwendet. Die organische Phase wurde mit Methylenchlorid extrahiert und zur Trockne eingengt. Das Produkt wurde in wenig Ethanol aufgenommen und mit Wasser und KPF₆ gefällt. Anschließend erfolgte die säulenchromatographische Trennung. Ausbeute 43 mg (45 %)

MS (Micro-ESI in ACN/Methanol) : 2223 [M-PF₆]⁺; 1116 [bpy*₂Ru((Phen)bpy)]⁺ ; 1039 [M/2]⁺; 963 [bpy*₂Ru((Phen))]⁺;

¹H-NMR (400MHz) in Aceton [δ in ppm]: 8,904 [d,4H,3']; 8,879 [d,4H,3'']; 8,788 [d,2H,2]; 8,580 [d,2H,9], 8,373 [dd,4H,4,7], 8,335 [s,2H,6]; 7,970-7,823 [m,8H,3,8,6']; 7,734 [d,2H,C]; 7,656 [m,6H,A,6'']; 7,469 [m,6H,5',B], 7,412 [m,4H,5'']; 1,421 [s,36H]; 1,314 [s,36H]

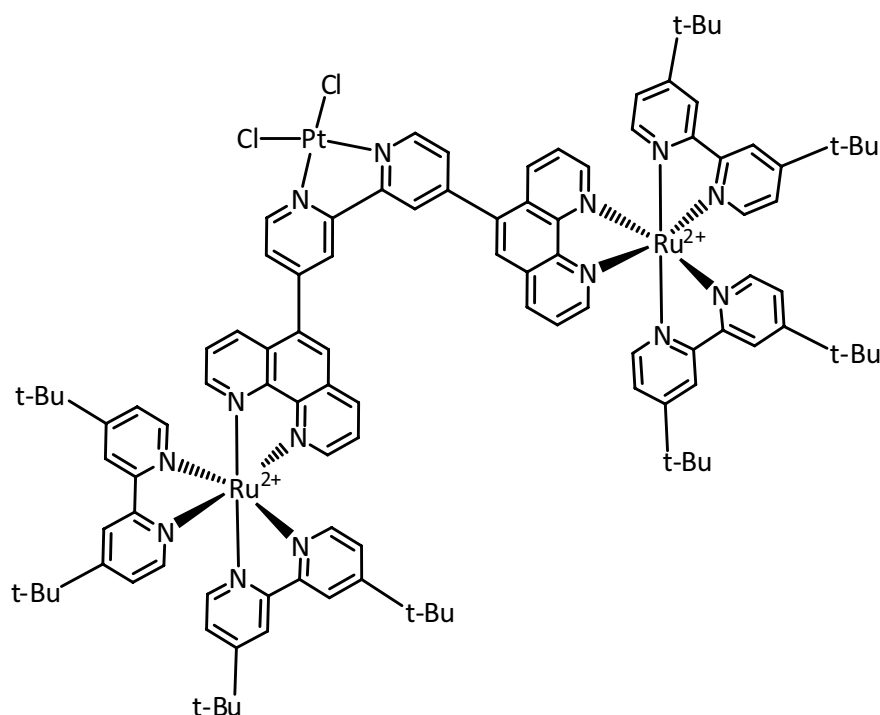
¹³C-NMR (200MHz) in Aceton δ in ppm: 163,411; 163,289; 158,247; 158,007; 153,075; 152,092; 149,227; 141,645; 137,382; 136,020; 135,770; 135,563; 135,002; 134,879; 134,757; 133,987; 133,862; 133,728; 133,095; 132,662; 131,964; 131,486; 131,239; 130,851; 130,326; 129,870; 129,507; 129,215; 129,116; 128,919; 128,840; 128,721; 127,457; 127,071; 126,176; 125,760; 125,567; 122,521; 64,219; 36,148; 30,950; 30,565; 29,796; 19,026; 28,641; 23,275; 18,497; 17,445; 12,071; 9,867

Elementaranalyse: C₁₀₆H₁₁₆N₁₄Ru₂P₄F₂₄ x 6H₂O

	C	H	N
Berechnet [%]	52,17	5,12	8,04
Gefunden [%]	51,66	5,27	7,26

UV/VIS (MLCT) $\lambda_{\text{abs.max}}$ [nm] {Extinktionskoeffizient} : 457nm, {45446}

Emission : $\lambda_{\text{em.max}}$: 619 nm

4.6.9. Ru₂bpyPt

28 mg (0,01 mmol) des Komplexes wurden in einem Gemisch aus Wasser und Methylenchlorid zusammen mit 5 mg K₂PtCl₄ gelöst und bei RT zwei Tage lang gerührt. Die organische Phase wurde separiert und zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde in einem Gemisch aus Ethanol und ACN gelöst und mit Wasser und K₂PF₆ gefällt. Das Produkt wurde mit viel Wasser gewaschen und anschließend getrocknet. In Gegenwart von Sauerstoff in Lösung fiel ein dunkler Feststoff aus. Dieses trat nicht bei Handhabung unter inerten Bedingungen auf. Platin konnte mittels TRFA nachgewiesen werden. Trotz aufwändiger Reinigungsprozeduren ließen sich kleinste Peaks im Protonen-NMR finden, welche bislang nicht zugeordnet werden konnten.

Ausbeute 20 mg

MS (Micro ESI in Methanol/ACN) : 1578 [M-(bpy*₂Ru)]; 1492 [M-(bpy*₂RuPhen)-Cl]⁺; 1382 [M-(bpy*₂RuPhen)-PF₆]⁺; 963 [bpy*₂RuPPhen]⁺

¹H-NMR (400MHz) in Aceton [δ in ppm]: 8,869 [d,4H,3']; 8,845 [d,4H,3']; 8,831 [d,2H,2]; 8,554 [d,2H,9], 8,370 [dd,4H,4,7], 8,310 [s,2H,6]; 7,903-7,800 [m,8H,3,8,6']; 7,745

[d,2H,C]; 7,638 [m,6H,A,6'']; 7,455 [m,4H,5'], 7,420 [m,6H, B,5'']; 1,446 [s,36H]; 1,316 [s,36H]

¹³C-NMR (200Mhz) in Aceton : 163,340; 163,225; 158,158; 158,115; 157,934; 157,911; 153,063; 153,025; 152,224; 152,158; 152,062; 152,044; 149,139; 148,150; 133,359; 131,940; 131,357; 131,291; 130,991; 130,815; 130,509; 129,812; 129,705; 129,651; 129,617; 129,549; 129,038; 128,792; 128,650; 128,334; 128,237; 128,078; 127,841; 127,647; 127,448; 127,244; 127,059; 126,732; 125,784; 125,596; 122,457; 122,400; 75,937; 75,833; 75,703; 75,613; 75,456; 73,850; 73,626; 71,658; 71,4662; 71,354; 71,126; 69,173; 69,140; 68,299; 56,602; 55,716; 55,189; 54,859; 54,511; 53,980; 39,591; 36,204; 36,115; 31,101; 30,555; 30,440; 29,997; 29,805; 29,613; 29,420; 29,227; 24,438; 23,557; 17,767; 17,594; 14,253; 11,253

UV/VIS (MLCT) $\lambda_{\text{abs.max}}$ [nm] {Extinktionskoeffizient} : 456 nm, {35078}

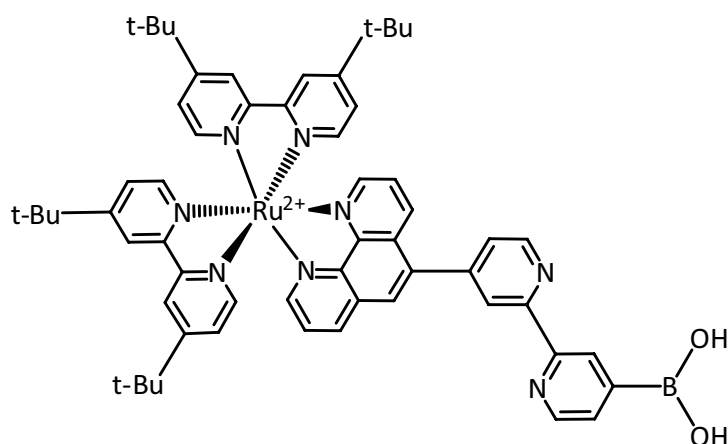
Emission : $\lambda_{\text{em.max}}$: 619 nm

4.6.10. Zeitlicher Verlauf der Wasserstoffproduktion im UV/VIS und GC

Zunächst wurde eine Lösung aus 25 ml ACN, 1 ml Wasser und 10 ml NEt₃ hergestellt, welche in einer inerten Küvette vermessen wurde. Anschließend erfolgte die Zugabe von 1,3 mg Katalysatorkomplex, welche wiederum einer UV-VIS-Messung unterzogen wurde. Es folgte eine cyclische UV-VIS-Messung unter Bestrahlung. Die Messung wurde alle 10 min durchgeführt.

Parallel zu den UV/VIS-Messungen wurden GC-Messungen durchgeführt, wobei der Gasraum im Standardreaktor durch die Entnahme des Küvettenvolumens 16 ml betrug.

4.6.11. Ru1bpy



100 mg (0,087 mmol) [bpy*₂Ru(5ClPhen)](PF₆)₂ wurden zusammen mit 32 mg (0,08 mmol) dbbpy in einem Gemisch aus ACN / Toluol (50 ml: 50 ml) mit 6 mg (0,008 mmol) PdCl₂(PPh₃)₂ sechs Tage lang unter Rückfluss erhitzt. Als Base wurde 2 g Na₂CO₃ verwendet.

Es konnte das monosubstituierte Produkt nachgewiesen werden.

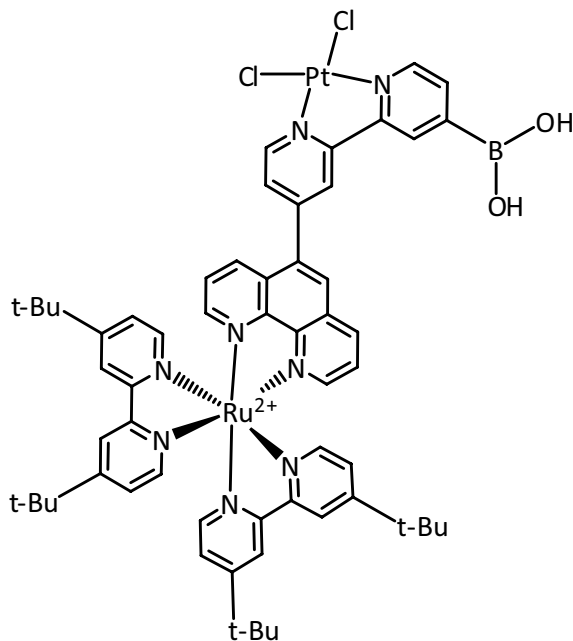
MS (Micro-ESI in ACN/MeOH) : 1161 [M-PF₆]⁺; 1039 [M-B(OH)₂-py -PF₆]⁺; 963 [M-bpy(B(OH)₂-PF₆)]⁺

¹H-NMR (400MHz) in ACN: 9,187 [d,2H,A,A]; 8,816 [m,4H,3',3'']; 8,719 [d,1H,2]; 8,698 [d,1H,9]; 8,312 [d,1H,4]; 8,280 [s,1H,6]; 7,882 [d,1H,7]; 7,814 [d,2H,6'']; 7,730 [m,2H,3,8]; 7,625 [m,2H,B,B']; 7,531 [m,2H,6']; 7,510 [m,3H, 6',C']; 7,304 [m,3H,5',C]; 1,333 [s,9H,tert-butyl] ; 1,218 [s,9H,tert-butyl]

UV/VIS (MLCT) λ_{abs.max} [nm] {Extinktionskoeffizient} : 453 nm, {15816}

Emission : λ_{em.max} : 619 nm

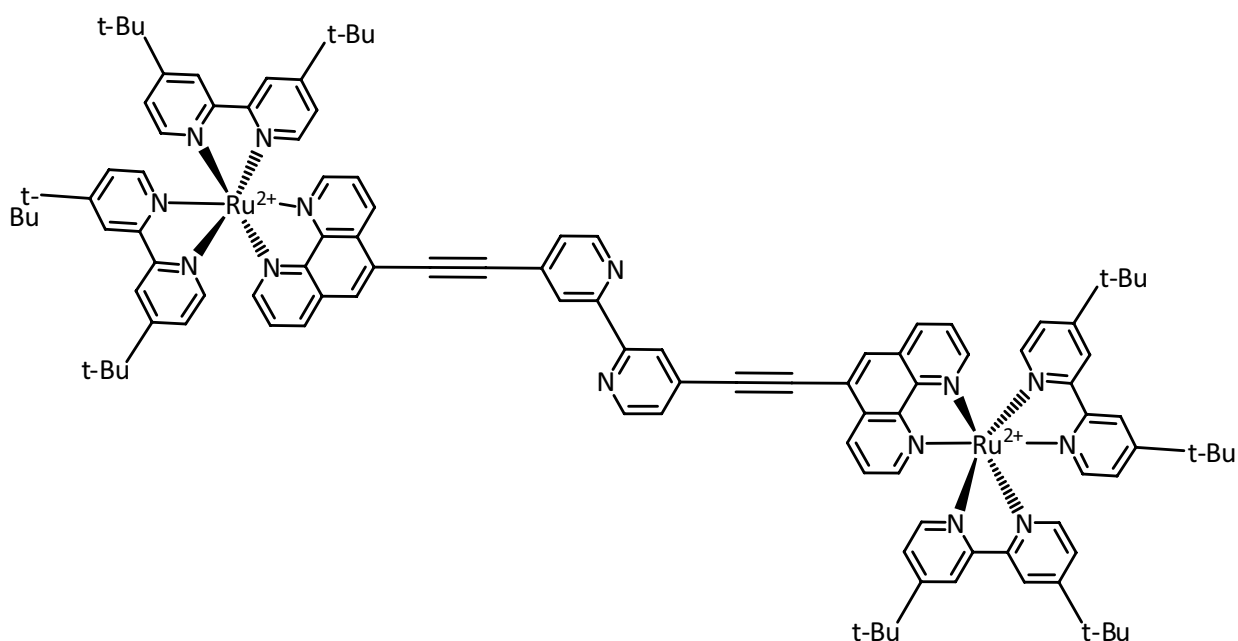
4.6.12. Ru1bpyPt



15 mg (0,011 mmol) des monosubstituierten Komplexes wurden zusammen mit 5,9 mg (0,014 mmol) $\text{Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2$ in Ethanol für zwei Tage lang unter Rückfluss erhitzt. Nach der Fällung mit Wasser und NH_4PF_6 wurde das Produkt analysiert. Es ließen sich keine Hinweise im MS auf das Produkt erkennen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten zwar leichte Verschiebungen der Signalsätze des zentralen Bipyridinfragments beobachtet werden, doch diese waren im Bereich von $<0,1$ ppm – so dass zwar eine Substitution stattgefunden haben könnte, aber ebenso nicht ausgeschlossen werden kann, dass es sich um Messungenauigkeiten des NMRs handelte. Platin konnte mittels TRFA nachgewiesen werden – ein starker Hinweis auf eine Komplexierung an der freien Koordinationssphäre.

UV/VIS (MLCT) $\lambda_{\text{abs.max}}$ [nm] : 453 nm

Emission : $\lambda_{\text{em.max}}$: 619 nm

4.6.13. Ru₂CCbpy

100 mg (0,087 mmol) Ru(5ClPhen) wurden zusammen mit 9 mg (0,044 mmol) CCHbpy, 50 mg (10mol%) Pd(PPh₃)₄, 4 mg CuI, 30 mg PPh₃ und 3 ml Diisopropylamin in 15 ml DMF vier Tage lang erhitzt. Das Produkt wurde gefiltert und das Lösungsmittel abgedampft. Das Produkt wurde durch Säulenchromatographie (ACN: Wasser/KNO₃-50:50) gereinigt. Das Rohprodukt wurde zunächst in Ethanol/Wasser umkristallisiert und anschließend mehrmals mit Diethylether gewaschen.

MS (Micro-ESI in Methanol/ACN): 2271 [M-PF₆]⁺; 1163 [M-(bpy*₂RuPhenanthrolin)-PF₆]⁺; 963 [(bpy*₂RuPhenanthrolin)-PF₆]⁺

¹H-NMR in ACN δ in ppm : 8,597 [d,2H]; 8,492 [d,8H]; 8,223 [s,2H]; 8,108 [d,2H]; 8,059 [d,2H]; 7,905 [m,2H]; 7,779-7,667 [m,14H]; 7,452 [m,8H]; 7,183 [m,4H]; 1,431 [s,36H]; 1,340 [s,36H]

UV/VIS (MLCT) λ_{abs.max} [nm] {Extinktionskoeffizient} : 453 nm, {24807}

Emission : λ_{em.max} : 615 nm

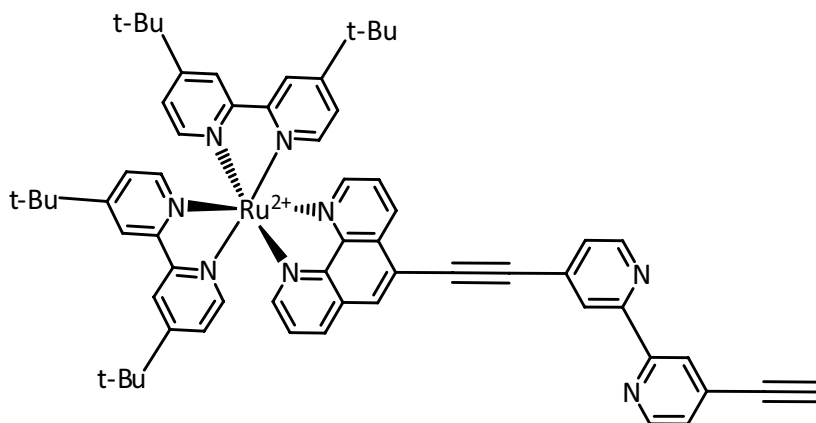
4.6.14. Ru2CCbpyPt

Es wurde versucht, Ru2CCbpy mit Pt(DMSO)₂Cl₂ in Ethanol umzusetzen. Es konnte kein interpretierbares ¹H-NMR-Spektrum erhalten werden. Vergleicht man die Emission der beiden Stoffe, so fällt auf, dass lediglich nach der Umsetzung mit Platin eine schwache Emission bei 619 nm zu verzeichnen ist. Platin konnte mittels TRFA nachgewiesen werden.

UV/VIS (MLCT) $\lambda_{\text{abs.max}}$ [nm] {Extinktionskoeffizient} : 467 nm {25076}

Emission : $\lambda_{\text{em.max}}$: 619 nm

4.6.15. Ru1CCbpy



In einem 250 ml-Schlenkgefäß wurden 100 mg (0,085mmol) bpy*₂Ru(5ClPhen), 30 mg (0,0834mmol) CCHbpy, 50 mg Dichlorobistriphenylphosphinpalladium-(II), 30mg Kupferiodid und 50 mg Triphenylphosphin vorgelegt. Die Apparatur wurde sekuriert, anschließend wurden mit einer Spritze etwa 30 ml Dimethylformamid und 10 ml Triethylamin hinzugegeben, dann wurde 24 Stunden auf 100°C erhitzt. Anschließend wurde abfiltriert und der Rückstand mit Dimethylformamid gewaschen. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt, der übrige Feststoff in Aceton gelöst und durch Zugabe von Ammoniumhexafluoro-phosphat und viel Wasser umgefällt. Nach Abfiltrieren und Trocknen wurde der erhaltene, hellbraune Feststoff in Diethylether mittels Ultraschall suspendiert. Wiederum wurde abfiltriert und getrocknet, anschließend das erhaltene

Rohprodukt mit Dünnschichtchromatographie auf Reinheit bzw. massenspektrometrisch auf Produkt geprüft und über eine Fritte mit Kieselgel und Acetonitril, Acetonitril/Wasser und zuletzt Wasser/Acetonitril/Wasser/Kaliumnitrat als Eluenten fraktioniert. Die zuletzt erhaltene, vermutlich das Produkt enthaltende, rotbraune Hauptfraktion wurde mit Methylenchlorid extrahiert. Die Extraktphase wurde am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt, der Rückstand in wenig Aceton gelöst, und nach Zugabe von Ammoniumhexafluorophosphat mit viel Wasser umgefällt. Nach Absaugen und Trocknen wurden 65 mg rotbrauner Feststoff erhalten.

Das Massenspektrum zeigt monosubstituiertes Produkt.

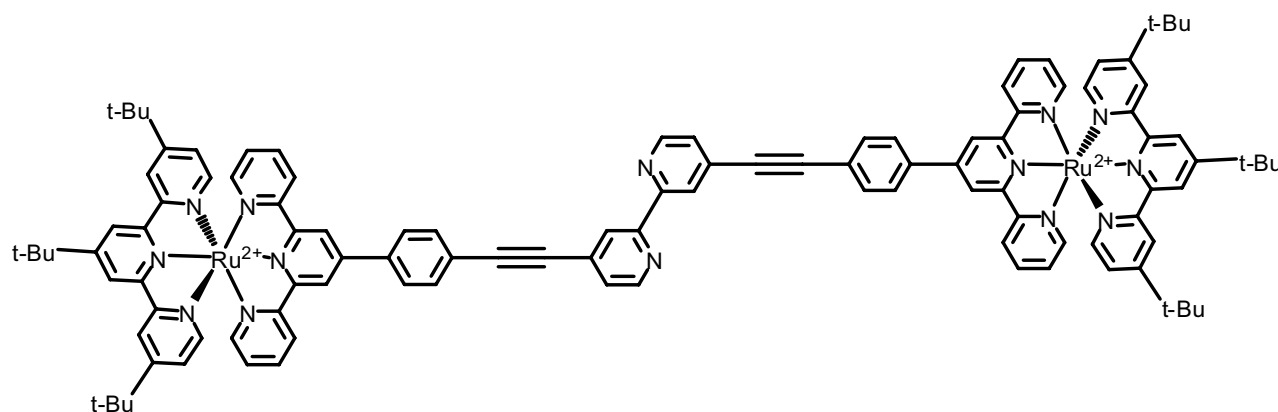
MS (micro-ESI in $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$) $M^{\circ+}$: $m/z = 1163$

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400 MHz) : 8,8 [s, Ar-H]; 8,75 [d, Ar-H, H9, $^4J_{9-8} = 8,4$ Hz]; 8,65 [d, Ar-H, H2, $^4J_{2-3} = 8,4$ Hz]; 8,6 [d, Ar-H, HA, $^4J_{A-B} = 8,4$ Hz]; 8,5 [s, Ar-H, H3']; 8,45 [s, Ar-H, H3'']; 8,2 [s, Ar-H, H6]; 8,15 [2d, Ar-H, H4, H7]; 8,0 [d, Ar-H, HC]; 7,9 [dd, Ar-H, H3]; 7,8 [dd, Ar-H, H8]; 7,75 [dd, Ar-H, HB]; 7,7 [d, Ar-H, H6']; 7,45 [dd, Ar-H, H5']; 7,4 [m, Ar-H, H6'']; 7,2 [dd, Ar-H, H5'']; 1,4 [s, ^tBu]

UV/VIS (MLCT) $\lambda_{\text{abs.max}}$ [nm] {Extinktionskoeffizient} : 452 nm {13604}

Emission : $\lambda_{\text{em.max}}$: 617nm

4.6.16. terpyRu2CCbpy



1. Reaktion von [terpy*Ru(terpyPhCCH)](PF₆)₂ mit Dibrombipyridin

100 mg (0,08 mmol) terpy*Ru(terpyPhCCH), 14 mg (0,045 mmol) br₂bpy, 9,2 mg Pd(PPh₃)₄ und 1,524 mg CuI wurden in 50 ml trockenem ACN gelöst und 5 ml NEt₃ hinzugegeben. Bei RT wurde die Reaktionslösung sieben Tage lang gerührt. Nach dem Filtrieren wurde ein Teil des ACN mittels Vakuum entfernt und der Komplex mit NH₄PF₆-haltigem Wasser gefällt und mit Diethylether gewaschen. Ausbeute 30 mg

2. Reaktion von [terpy*Ru(terpyPhBr)](PF₆)₂ mit 4,4'-Diethinylbipyridin

150 mg (0,12 mmol) [terpy*Ru(terpyPhBr)](PF₆)₂, 24 mg (20 μmol) Pd(PPh₃)₄, 12,2 mg (0,06 mmol) 4,4'-Diethinyl-2,2'-bipyridin, 6 mg (30 μmol) CuI und 10 ml NEt₃ wurden in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst und vier Tage lang unter Rückfluss erhitzt. Nach Filtration wurde das Methylenechlorid mittels Vakuum entfernt und der Rückstand in wenig Ethanol aufgenommen und mit Wasser und NH₄PF₆ gefällt.

Das Produkt wurde mittels präparativer HPLC gereinigt. Die Ausbeute konnte mittels HPLC bestimmt werden und beträgt 43%.

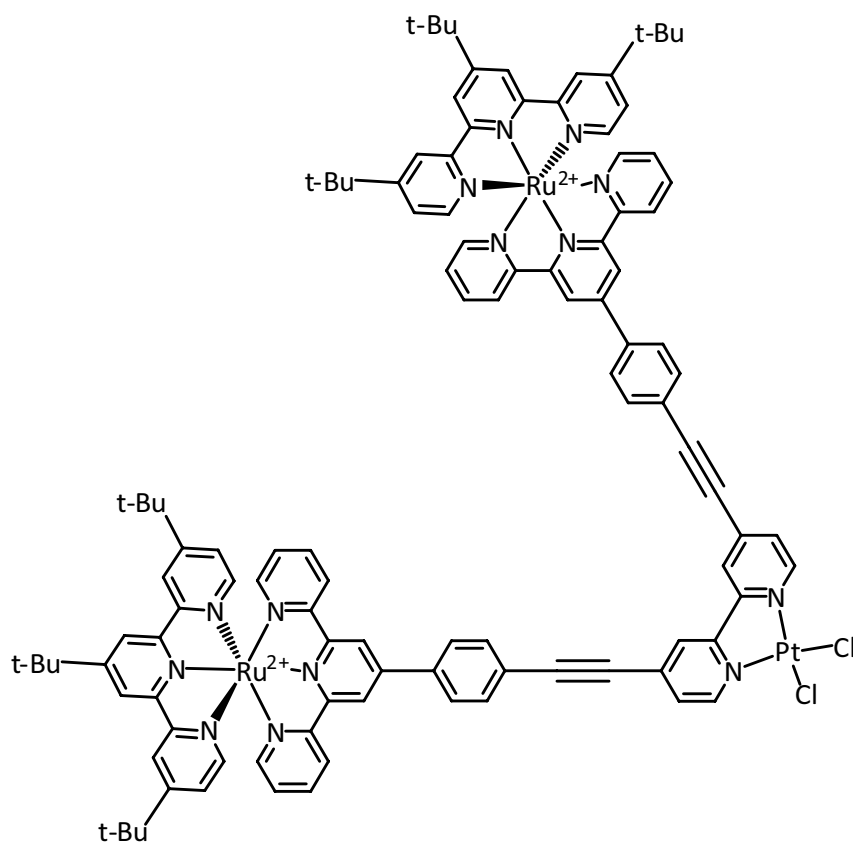
MS (Micro-ESI in ACN/Methanol) : 2260 [M-PF₆]⁺; 1302 [M-terpy*Ru(terpyPh)]⁺; 1157 [M-PF₆-terpy*Ru(terpyPh)]⁺; 1011 [M-2PF₆-terpy*Ru(terpyPh)]⁺;

¹H-NMR (400MHz) in ACN : 9,017 [d,4H]; 8,780 [m,6H]; 8,639 [m,6H]; 8,503 [d,6H]; 8,317 [d,4H]; 8,048 – 7,926 [m,8H]; 7,737 [m,8H]; 7,363 [m,4H]; 7,248- 7,111 [m,10H]; ,1,742 [s,18H]; 1,304 [s,36H]

UV/VIS (MLCT) λ_{abs.max} [nm] {Extinktionskoeffizient} : 492 nm, {22949}

Emission : λ_{em.max} : 667 nm

4.6.17. terpyRu2CCbpyPt

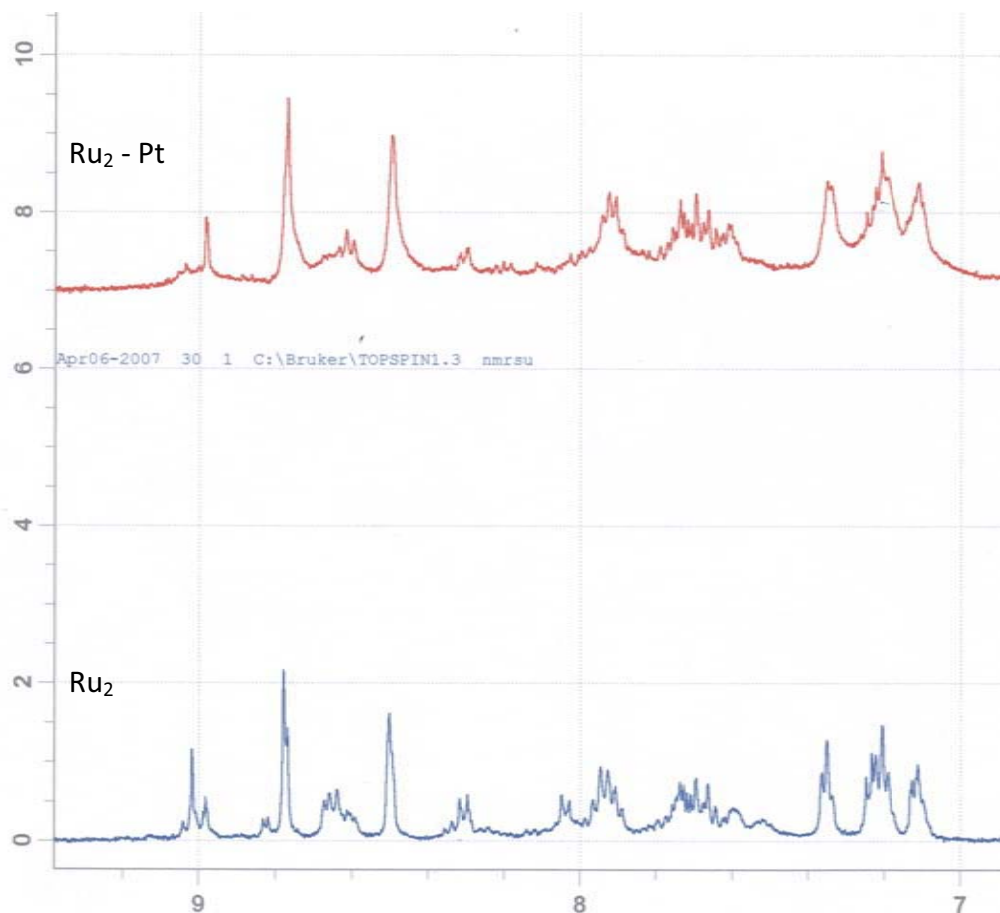


15 mg (0,010 mmol) des monosubstituierten Komplexes wurden zusammen mit 5,9 mg (0,014 mmol) $\text{Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2$ in Ethanol für zwei Tage lang unter Rückfluss erhitzt. Nach der Fällung mit Wasser und NH_4PF_6 wurde das Produkt analysiert. Platin konnte mittels TRFA nachgewiesen werden. Ein Vergleich zwischen dem dinuklearen Komplex und dem Diruthenium-mono-Platinkomplex ist in der Abbildung dargestellt.

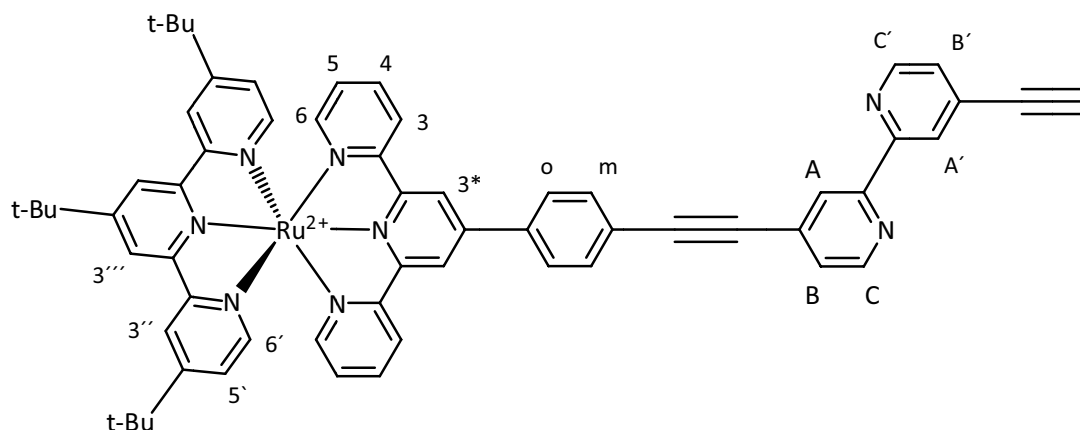
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz) in ACN :9,035 [d,4H]; 8,780 [m,6H]; 8,635 [m,6H]; 8,596 [d,6H]; 8,317 [d,4H]; 8,048 – 7,926 [m,8H]; 7,778 [m,8H]; 7,350 [m,4H]; 7,248- 7,111 [m,10H]; ,1,742 [s,18H]; 1,304 [s,36H]

UV/VIS (MLCT) $\lambda_{\text{abs.max}}$ [nm] : 492 nm

Emission : $\lambda_{\text{em.max}}$:-



4.6.18. terpyRu1CCbpy



In einem 250 ml-Schlenkgefäß wurden 100 mg (0,08 mmol) [terpy*RuterpyPhBr](PF₆)₂, 28 mg (0,0834 mmol) 4,4'-Diethynyl-2,2'-bipyridin, 50 mg Dichlorobistriphenylphosphin palladium-(II), 30 mg Kupferiodid und 50 mg Triphenylphosphin vorgelegt. Die Apparatur wurde sekuriert, anschließend wurden 30 ml Dimethylformamid und 10 ml Triethylamin hinzugegeben, dann wurde etwa eine Woche auf 100°C erhitzt.

Anschließend wurde abfiltriert und der Rückstand mit Dimethylformamid gewaschen. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt, der übrige Feststoff in Aceton gelöst und durch Zugabe von Ammoniumhexafluorophosphat und viel Wasser umgefällt. Nach Abfiltrieren und Trocknen wurde der erhaltene, hellbraune Feststoff in Diethylether mittels Ultraschall suspendiert. Wiederum wurde abfiltriert und getrocknet, anschließend das erhaltene Rohprodukt mit Dünnschichtchromatographie auf Reinheit bzw. massenspektrometrisch auf Produkt geprüft und ggf. über eine Fritte mit Kieselgel und Acetonitril, Acetonitril/Wasser (ein violetter Ring konnte als Fraktion isoliert werden) und zuletzt Wasser/Acetonitril/Wasser/Kaliumnitrat als Eluenten fraktioniert. Die zuletzt erhaltene, vermutlich das Produkt enthaltende, orangefarbene Hauptfraktion wurde mit Methylenchlorid extrahiert. Die Extraktphase wurde am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt, der Rückstand in wenig Aceton gelöst, und nach Zugabe von Ammoniumhexafluorophosphat mit viel Wasser umgefällt. Nach Absaugen und Trocknen wurden 45 mg rot-oranger Feststoff erhalten. Ausbeute: 22%

Es handelte sich um das monosubstituierte Produkt. Das Acetylid Proton konnte aber im ^1H -NMR-Spektrum nicht gefunden werden.

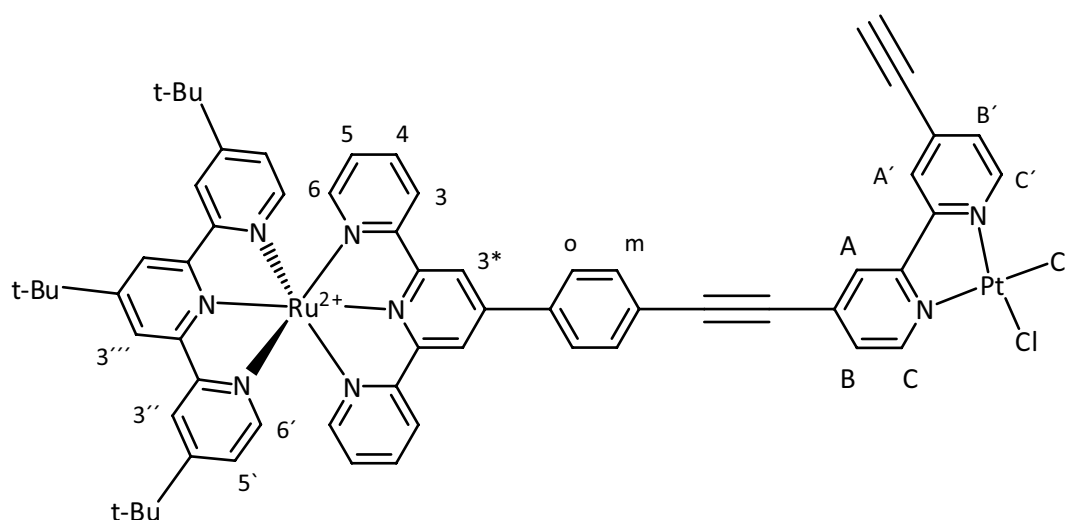
MS (Micro-ESI in CDCl_3 /MeOH) : 1157 $[\text{M-PF}_6]^+$;

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz) in ACN: 9,0 (s,2H, 3*); 8,8 (s,2H, 3'''); 8,6 (2d,2H, 3); 8,5 (s,2H, 3''); 8,3 (d, 2H, o/m); 8,3 (m,1H,C'); 8,2 (d,1H,A'); 8,1 (d,2H, m/o); 8,0 (m,1H, B'); 7,9 (t,2H, 4); 7,8 (m,1H,C); 7,74 (m,1H,A), 7,597 (m,1H,B); 7,35 (m,2H, 6); 7,2 (m,4H, 6', 5); 7,1 (m,2H, 5'); 1,7 (s, ^tBu); 1,3 (s, ^tBu)

UV/VIS (MLCT) $\lambda_{\text{abs.max}}$ [nm] {Extinktionskoeffizient} : 489 nm, {11029}

Emission : $\lambda_{\text{em.max}}$: 667 nm

4.6.19. terpyRu1CCbpyPt



15 mg (0,010 mmol) des monosubstituierten Komplexes terpyRu1CCbpy wurden zusammen mit 5,9 mg (0,014 mmol) $\text{Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2$ in Ethanol für zwei Tage lang unter Rückfluss erhitzt. Nach der Fällung mit Wasser und NH_4PF_6 wurde das Produkt analysiert. Ein Vergleich zwischen dem dinuklearen Komplex und dem Diruthenium-mono-Platinkomplex ist in der Abbildung dargestellt. Platin konnte mittels TRFA nachgewiesen werden.

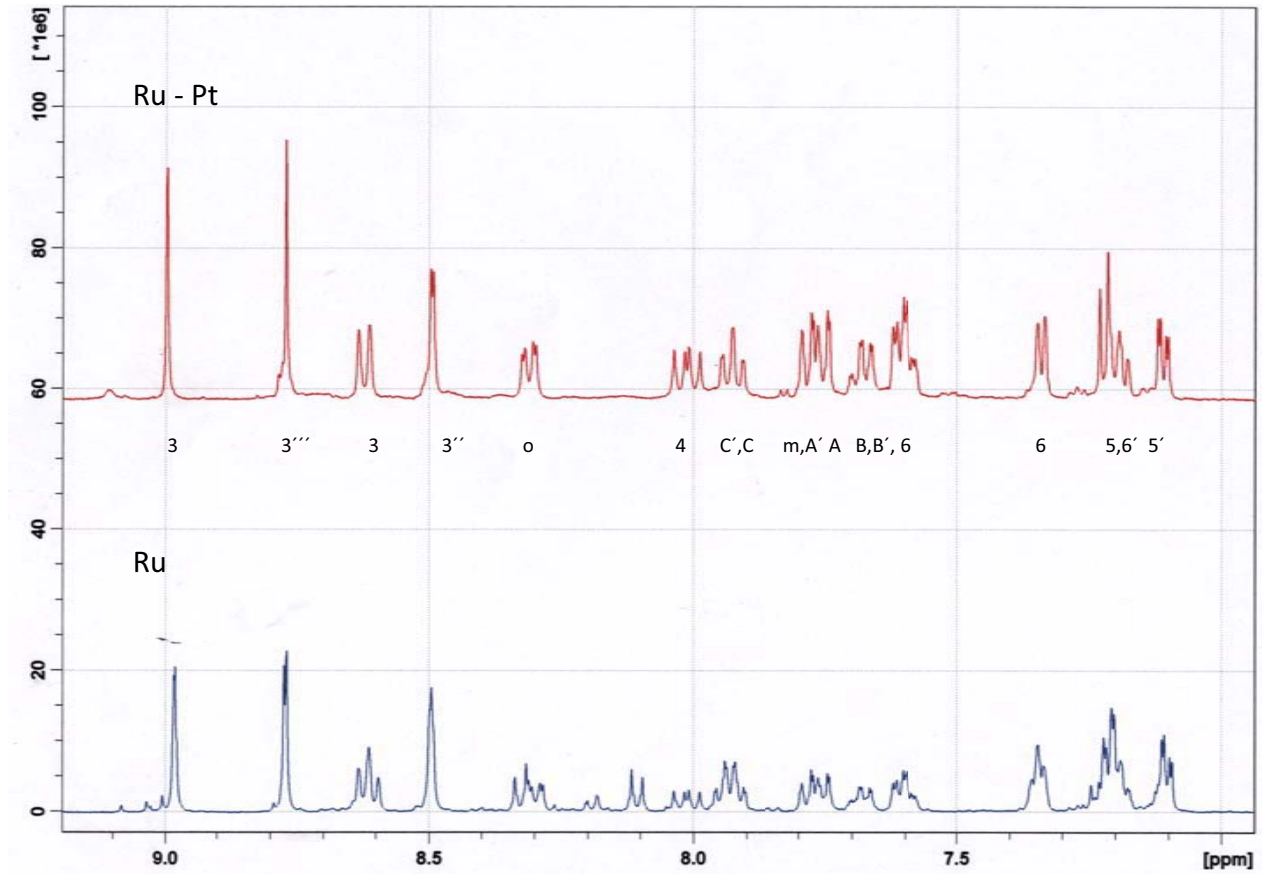
MS (Micro ESI in ACN) : 1423 $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$; 1278 $[\text{M}-2\text{PF}_6]^+$; 1157 $[\text{M}-\text{PtCl}_2-\text{PF}_6]^+$

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz) in ACN: 8,998 (s,2H, 3*); 8,770 (s,2H, 3'''); 8,632 (2d,2H, 3); 8,497 (s,2H, 3''); 8,319 (d, 2H, o/m); 8,037 (d,2H, m/o); 7,908 (t,2H, 4); 7,772 [m,2H,C,C']; 7,700 [d,2H,A,A']; 7,623 (m,2H,B,B'); 7,348 (d,2H, 6); 7,215 (m,4H, 6', 5); 7,115 (dd,2H, 5'); 1,7 (s, tBu); 1,3 (s, tBu)

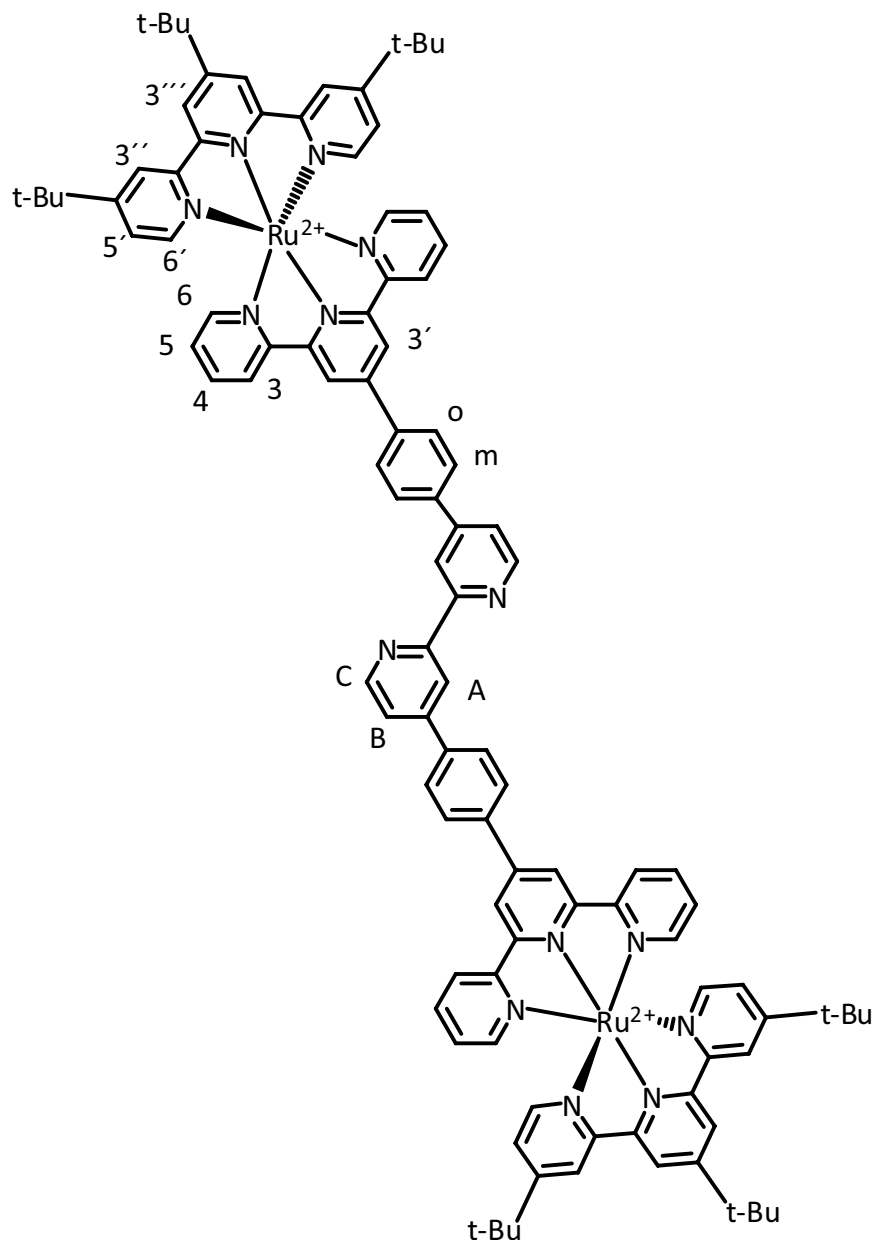
UV/VIS (MLCT) $\lambda_{\text{abs.max}}$ [nm] : 492 nm

Emission : $\lambda_{\text{em.max}}$: -

4.6.20. Vergleich des mononuklearen Ruthenium und des heterodinuklearen Ruthenium-Pt Komplexes



4.6.21. terpyRu2bpy



100 mg (0,09 mmol) [terpyRu(terpyPhBr)](PF₆)₂, 16 mg (0,038 mmol) dbbpy, 6 mg Pd(PPh₃)₂Cl₂ und 2 g Na₂CO₃ wurden einem Gemisch aus 50 ml entgastem ACN und 20 ml Wasser suspendiert und anschließend für zwei Tage lang unter Argon am Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung klar filtriert und zur Trockne eingengt. Anschließend wurde der Rückstand in ACN aufgenommen und die Lösung erneut filtriert. Das Lösungsmittel wurde auf 2ml eingengt, und 30 ml Ethanol hinzugegeben. Daraufhin wurde das Produkt mit Wasser und K₂PF₆ gefällt und separiert. Das Produkt wurde mittels

Flashchromatographie gereinigt. Die Zuordnung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erfolgte über Vergleichsspektren der Ausgangsstoffe sowie H-H-COSY-Spektren.

Ausbeute 16 mg

MS (Micro-ESI in ACN/Methanol) : 2211 $[\text{M-PF}_6]^+$; 1777 $[\text{M-4PF}_6]^+$; 1157 (?); 1033 $[(\text{MH-3PF}_6)/2]^+$; 999 $[\text{terpy}^*\text{Ru}(\text{terpyPh-PF}_6+\text{ACN})^+]$; 957 $[[\text{terpy}^*\text{Ru}(\text{terpyPh-PF}_6)^+]$; 887 $[(\text{M-4PF}_6)]^+$

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz) in ACN : 9,064 [s,4H,3']; 8,783 [s,4H,3'']; 8,676 [d,4H,3]; 8,498 [s,4H,3']; 8,309 [d,4H,o]; 8,037 [m,4H,m]; 7,945 [m,4H,4]; 7,795 [m,2H,C]; 7,702 [m,2H,A]; 7,605 [m,2H,B]; 7,354 [d,4H,6]; 7,249 [m,8H,5,6']; 7,116 [dd,4H,5']; 1,728 [s,18H,tert-butyl]; 1,175 [s,36H,tert-butyl]

UV/VIS (MLCT) $\lambda_{\text{abs.max}}$ [nm] {Extinktionskoeffizient} : 489nm, {28370}

Emission : $\lambda_{\text{em.max}}$: 663 nm

4.6.22. Herstellung von terpyRu1bpy

Bei der Synthese des dinuklearen Ruthenium-Komplexes entstand auch als Nebenprodukt die monosubstituierte Spezies in verschiedenen Modifikationen, welche im Folgenden analysiert werden:

1. Fraktion: Ausbeute : 20 mg

MS (Micro-ESI in MeOH und ACN) : 1555 $[\text{M-PPh}_3-\text{PF}_6]$; 1510 $[\text{MH-PPH}_3-\text{PF}_6-\text{B}(\text{OH})_2]$

Die berechneten Isotopenmuster stimmen für die jeweiligen Verbindungen überein.

$^{31}\text{P-NMR}$ in ACN : 26,698 ppm ; 29,906 ppm

$^{11}\text{B-NMR}$: -1,166 ppm

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lassen sich die üblichen Triphenylphosphin-Signale im aromatischen Bereich nachweisen. Diese überlagern einen Teil des aromatischen Bereiches, so dass eine Auswertung nicht möglich ist.

4.6.23. Nachweis des Palladiums

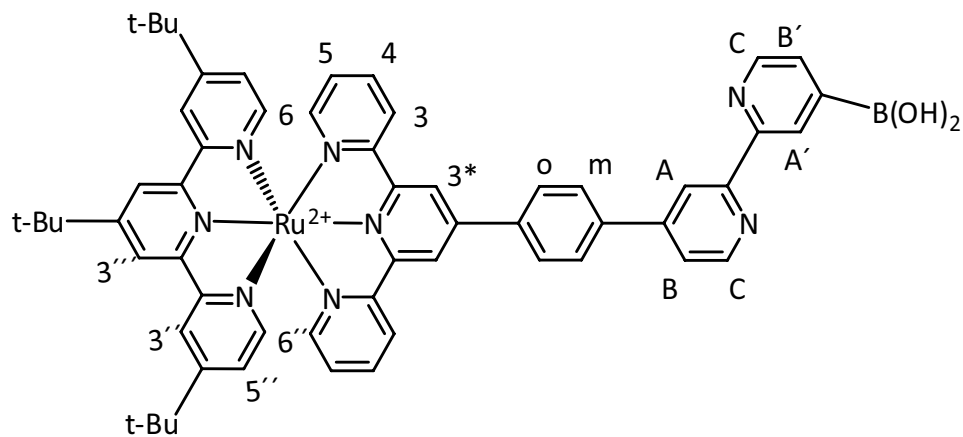
Das Produkt wurde zum Umkristallisieren bei Raumbeleuchtung einen Tag lang stehen gelassen. Aus der klaren Lösung fällt ein schwarzer Niederschlag an, welcher mittels qualitativer Analyse als Palladium identifiziert werden konnte. Dazu wurde die schwarze Fraktion in konz. Salpetersäure gelöst und mittels NaOH neutralisiert. Die Lösung wurde mit Ammoniak versetzt und Dimethylglyoxim hinzugegeben. Es bildet sich ein hellgelber Niederschlag.

Mittels DOSY-Spektroskopie des Ausgangsstoffes konnte gezeigt werden, dass sich die Triphenylphosphin-Signale teilweise von dem Rest separieren lassen. Sie überstrecken sich aber über einen weiten Teil, so dass die Vermutung nahe liegt, dass sich das Produkt mit der Zeit an Licht und Luft zersetzt.

Vergleich der wichtigsten Signalsätze der ^1H -NMR-Spektren vor und nach der Abscheidung von Pd (unter gleichen Voraussetzungen – 400MHz NMR, ACN):

R2by27 /1 nach 52h	R2by27 /1 nach 8d
9,040 ppm	9,075 ppm
9,015 ppm	9,061 ppm
8,989 ppm	9,021 ppm
8,982 ppm	9,001 ppm
7,170 ppm	7,376 ppm
6,776 ppm	7,261 ppm
6,547 ppm	7,117 ppm

2. Fraktion (Ausbeute 43 mg):



MS (Mirco-ESI in MeOH/ACN) : 1157 [M-PF₆];

¹¹B-NMR (128MHz) in ACN : -1,1640

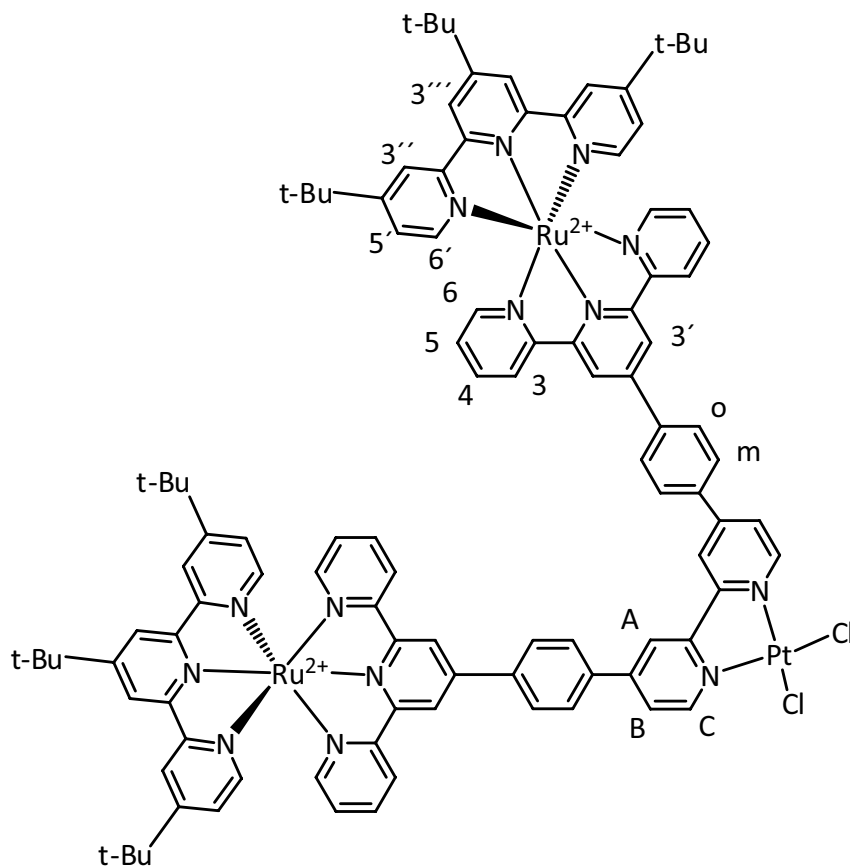
Die Signalzuordnung konnte durch Vergleichsspektren und H-HCOSY gemacht werden.

¹H-NMR (400MHz) in ACN : 8,991 [s,2H,3*]; 8,772 [s,2H,3'']; 8,601 [d,2H,3]; 8,498 [d,2H,3'']; 8,287 [dd,2H,o]; 8,035 [dd,2H,m]; 7,942 [t,2H,4]; 7,775 [dd,2H,C,C']; 7,663 [dd,2H,A,A']; 7,603 [m,2H,B,B']; 7,352 [d,2H,6]; 7,213 [m,4H,6'',5]; 7,129 [dd,2H,5'']; 1,758 [s,9H,tert-butyl]; 1,335 [s,18H,tert-butyl]

UV/VIS (MLCT) $\lambda_{\text{abs.max}}$ [nm] {Extinktionskoeffizient} : 489 nm, {15262}

Emission : $\lambda_{\text{em.max}}$: 660 nm

4.6.24. Herstellung von terpyRu2bpyPt



15 mg vom dinuklearen Ru-Komplex terpyRu2bpy wurden in 20 ml trockenem CH_2Cl_2 gelöst, 20 ml entgastes Wasser mit 3 mg K_2PtCl_4 hinzugegeben und zwei Tage lang bei RT rühren gelassen. Anschließend wurde das Methylenchlorid vom Wasser abgetrennt und die organische Phase mehrfach mit Wasser extrahiert. Das Methylenchlorid wurde abgezogen und die Probe im Vakuum getrocknet. Es kann keine wesentliche Verschiebung ausgemacht werden. Platin konnte mittels TRFA nachgewiesen werden.

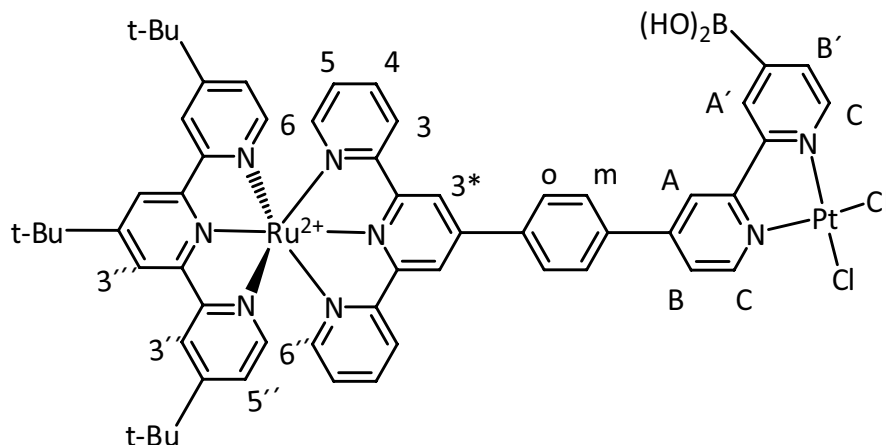
MS (Micro ESI in MeOH) : 2459 [M-PF₆]⁺;

¹H-NMR (400MHz) in ACN : 9,040 [s,4H,3']; 8,771 [s,4H,3''']; 8,602 [d,4H,3]; 8,493 [s,4H,3''']; 8,312 [d,4H,o]; 8,048 [m,4H,m]; 7,926 [m,4H,4]; 7,774 [m,2H,C]; 7,702 [m,2H,A]; 7,606 [m,2H,B]; 7,349 [d,4H,6]; 7,263 [m,8H,5,6']; 7,192 [dd,4H,5']; 1,728 [s,18H,tert-butyl]; 1,175 [s,36H,tert-butyl]

UV/VIS (MLCT) $\lambda_{\text{abs,max}}$ [nm] {Extinktionskoeffizient} : 489 nm, {25149}

Emission : $\lambda_{em,max}$: 660 nm

4.6.25. terpyRu1bpyPt



41 mg (0,03 mmol) des mononuklearen Ru-Komplexes wurden mit 14 mg (0,03 mmol) $cis\text{-PtCl}_2\text{DMSO}_2$ in Ethanol suspendiert und für eine Stunde lang unter Rückfluss erhitzt. Das Produkt wurde anschließend gefiltert und mit NH_4PF_6 gefällt. Nach dem Waschen mit Ethanol wurde das Produkt getrocknet. Platin konnte mittels TRFA nachgewiesen werden.

MS (Micro-ESI in MeOH) : 1567 $[\text{M-PF}_6]^+$;

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz) in ACN : 9,019 [s,2H,3']; 8,877 [s,2H,3'']; 8,637 [d,2H,3]; 8,447 [s,2H,3'']; 8,321 [d,2H,o]; 8,002 [m,2H,m]; 7,911 [m,2H,4]; 7,743 [m,2H,C]; 7,703 [m,2H,A]; 7,600 [m,2H,B]; 7,355 [d,2H,6]; 7,199 [m,4H,5,6']; 7,128 [dd,2H,5']; 1,739 [s,9H,tert-butyl]; 1,297 [s,18H,tert-butyl]

UV/VIS (MLCT) $\lambda_{abs,max}$ [nm] : 489 nm

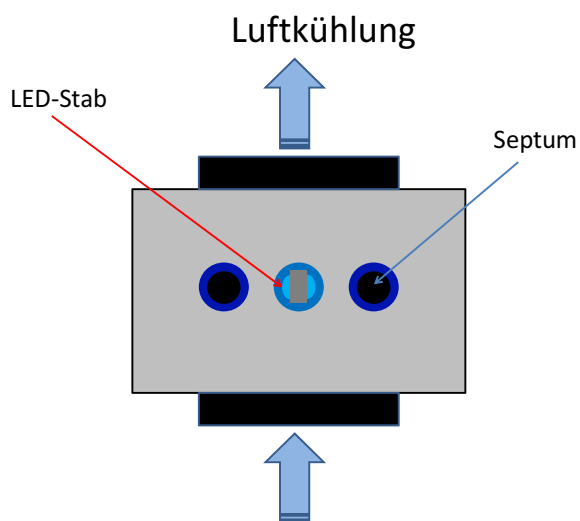
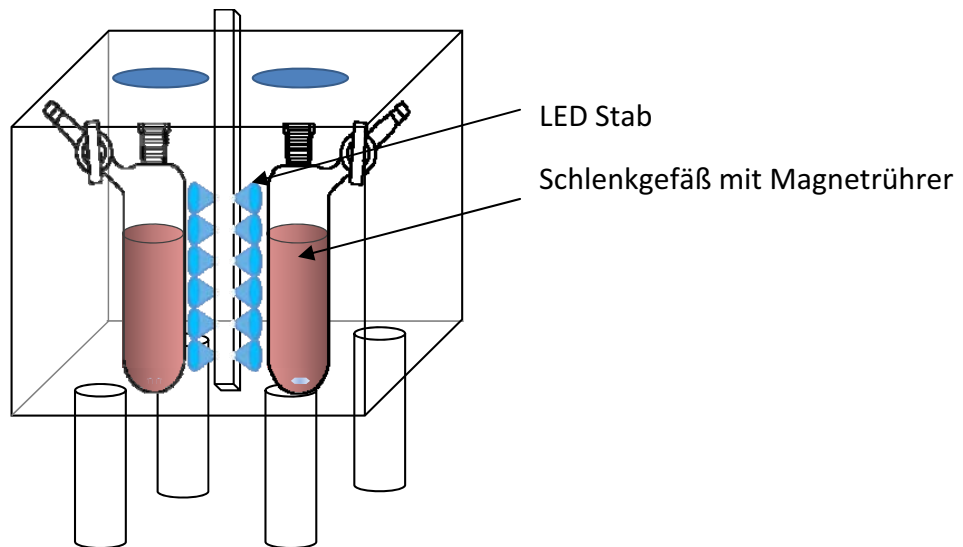
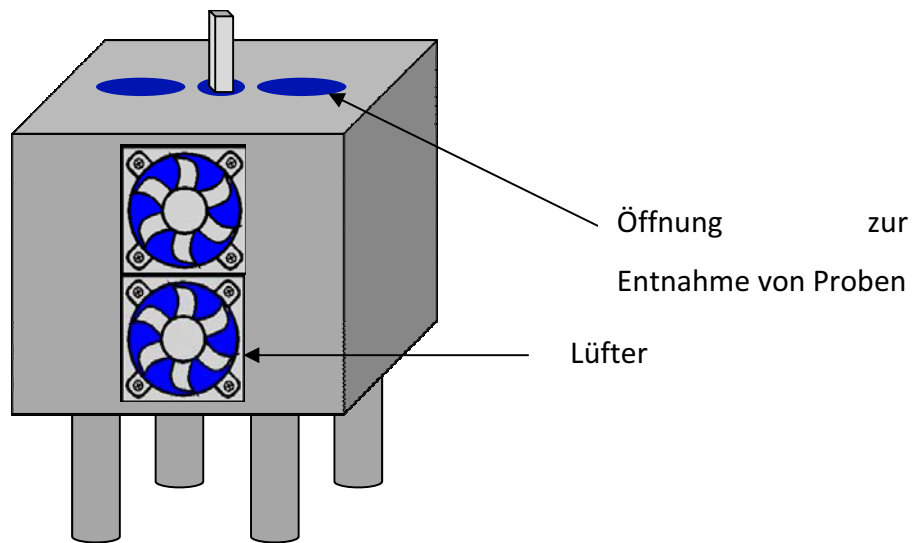
Emission : $\lambda_{em,max}$: 665 nm

Experimente zur photokatalytischen Wasserstoffherzeugung

Die photoinduzierten Katalysen wurden in speziell dafür entwickelten Geräten durchgeführt. Die Angaben zu TON und Bedingungen sind in den Tabellen des speziellen Teils wiedergegeben. Die verwendeten Schlenkreaktoren hatten ein Gesamtvolumen von 43 ml. 37 ml Lösungsmittel wurden benutzt. Die verwendeten Mikrovials hatten ein Gesamtvolumen von exakt 5 ml. In diese Mikroreaktoren wurden, wenn nicht anders angegeben, unter inerten Bedingungen jeweils 1,4 ml Katalysatorstammlösung von Ru₂bpyPt (Konzentration 0,000035226mmol/ml), 0,55 ml TEA und 0,05 ml Wasser hinzugegeben und bei Raumtemperatur mit dem LED-Stab bestrahlt. Der Gasraum betrug, wenn nicht anders vermerkt, 3ml. Bei den anderen Katalysatoren wurde entweder eine hergestellte Stammlösung verwendet oder die entsprechende Menge eingewogen. Als Lösungsmittel für die Katalysatoren diente, sofern nicht extra auf ein anderes hingewiesen wird, ACN. Um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, wurden bei den Untersuchungen der unterschiedlichen Einflüsse auf die TON (z.B. das Volumen, die Lösungsmittelzusammensetzung, der Gasraum etc.) konstant gehalten und nur der zu untersuchende Parameter variiert. Für die Untersuchungen auf Bildung von Kohlenwasserstoffen in Methylenchlorid wurden ACN und Wasser gegen Methylenchlorid substituiert.

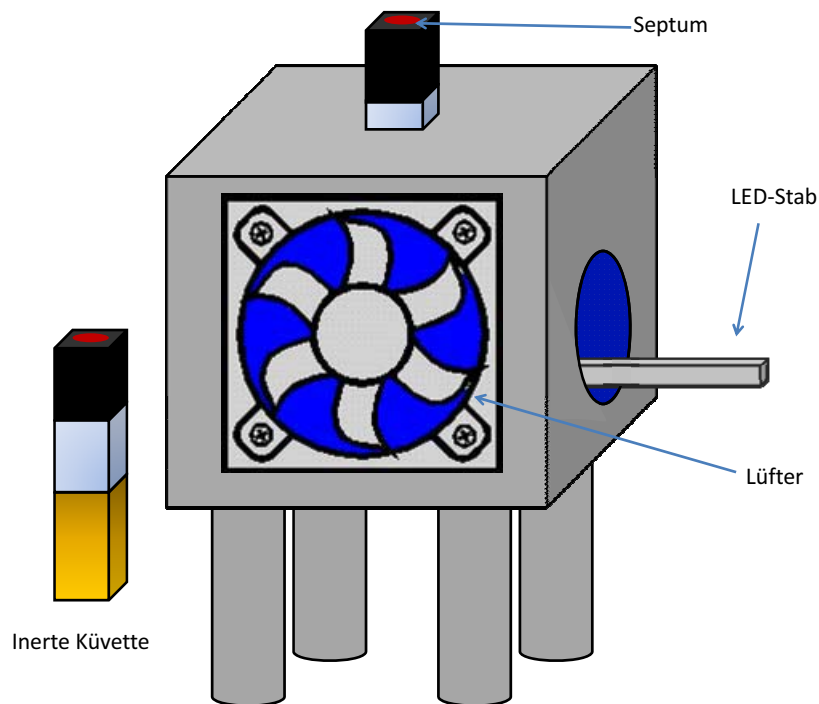
4.7.1. Der Makroreaktor

Der Makroreaktor ist vor allem für Proben geeignet, die nur wenig Gas produzieren, da das Verhältnis Stoffmenge zu Gasraum sehr hoch gewählt werden kann. Es können zwei Schlenkgefäße gleichzeitig bestrahlt werden. Durch Luftkühlung kann eine konstante Temperatur der Lösung erreicht werden, wie durch Bestrahlungsexperimente mit Thermometer nachgewiesen werden konnte. In den folgenden Abbildungen ist der schematische Aufbau dargestellt.





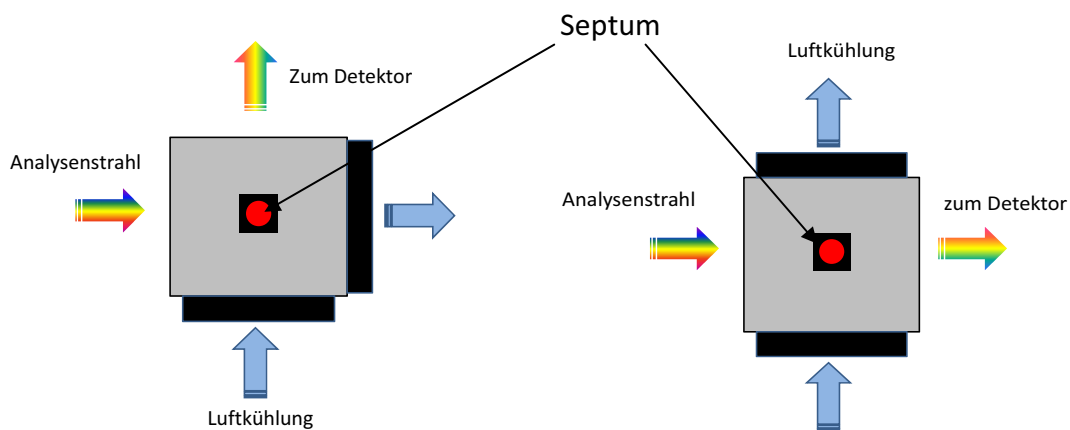
4.7.2. Der Mono – Mikroreaktor



Die Wasserstoffentwicklung wurde in einer extra dafür entwickelten Mikrobestrahlungsapparatur durchgeführt. Diese weist einige Besonderheiten in ihrer Konstruktion auf, die sie von bereits vorhandenen Bestrahlungsapparaturen unterscheidet.

Ein Photo ist im Bild (s.o.) wiedergegeben. Die einzelnen Merkmale sollen kurz beschrieben werden:

- Der Mikroreaktor verfügt über zwei herausnehmbare Lüfter, deren Strömungsrichtung und Intensität separat eingestellt werden kann. Die Position der Lüfter ist veränderbar, so dass sie im Winkel von 90° oder 180° zueinander sehen können. Somit sind Untersuchungen unter Bestrahlung sowohl im rechten Winkel als auch bei 180° möglich.



- In die Probenhalterung können sowohl runde wie auch eckige Reaktoren (wie z.B. Küvetten oder Standard GC – Vials) integriert werden. Sie kann ebenfalls gegen jede beliebige Probenhalterung ausgetauscht werden, wenn z.B. größere oder mehrere Reaktoren bestrahlt werden müssen.

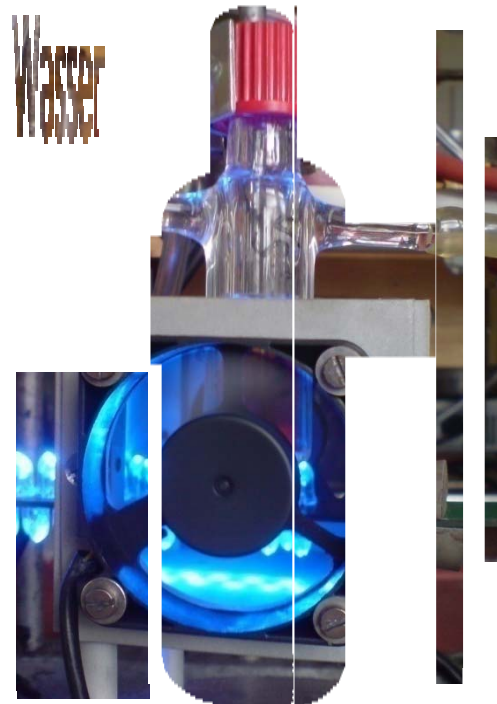
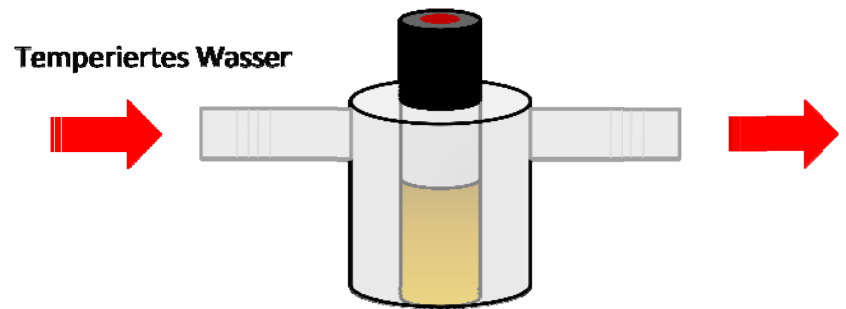
- Der LED-Stab ist austauschbar und somit kann die Wellenlänge der Bestrahlung beliebig variiert werden.

- Die Position des LED-Stabes ist ebenfalls variabel

- Mittels eines Magnetrührtesches (hier nicht abgebildet) ist es möglich die Probe zu rühren.

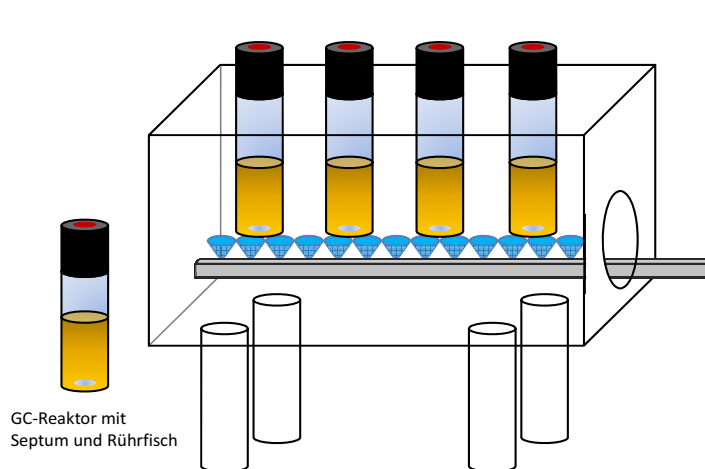
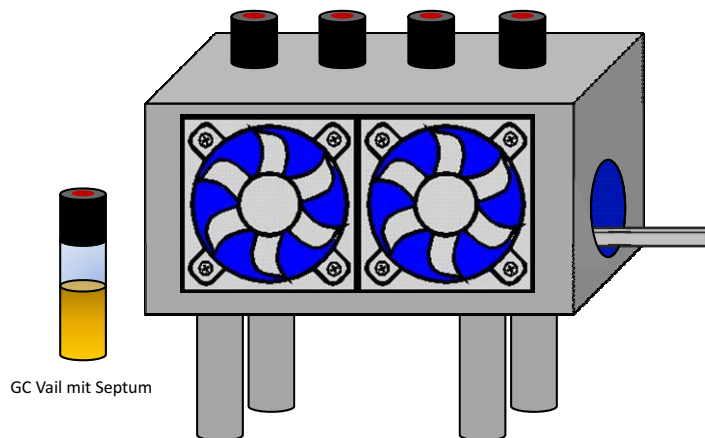
- Durch die Luftkühlung kann die Temperatur des Reaktors konstant gehalten werden, was durch entsprechende Experimente bestätigt werden konnte.

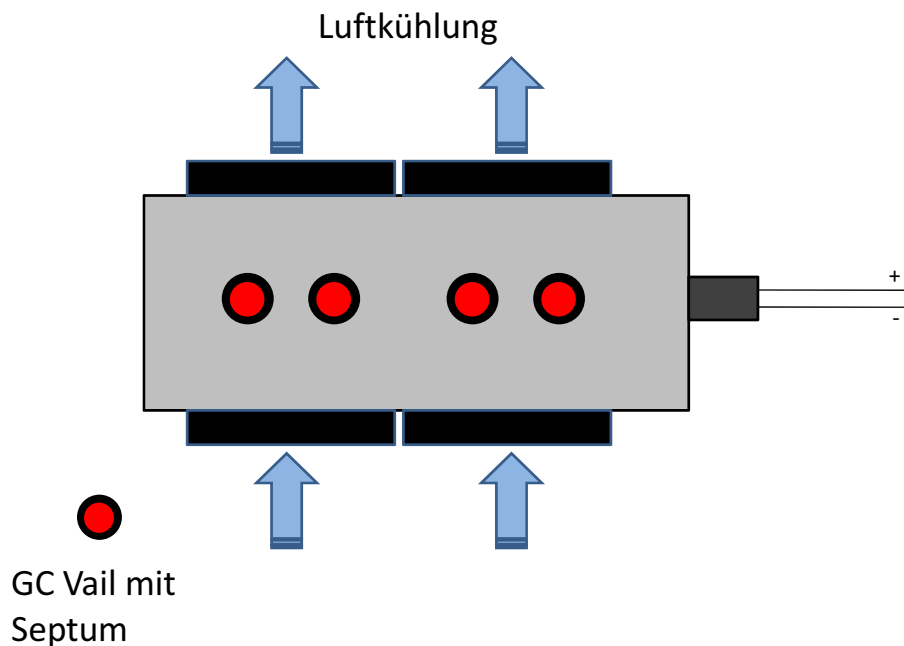
- Durch einen speziellen (Tauch-)Reaktor mit Kühlflüssigkeit (siehe Bild) kann die Temperatur der Katalysatorlösung mit Hilfe eines Thermostates exakt eingestellt werden und erlaubt Katalysen bei hohen oder tiefen Temperaturen.



4.7.3. Der Screening-Mikroreaktor

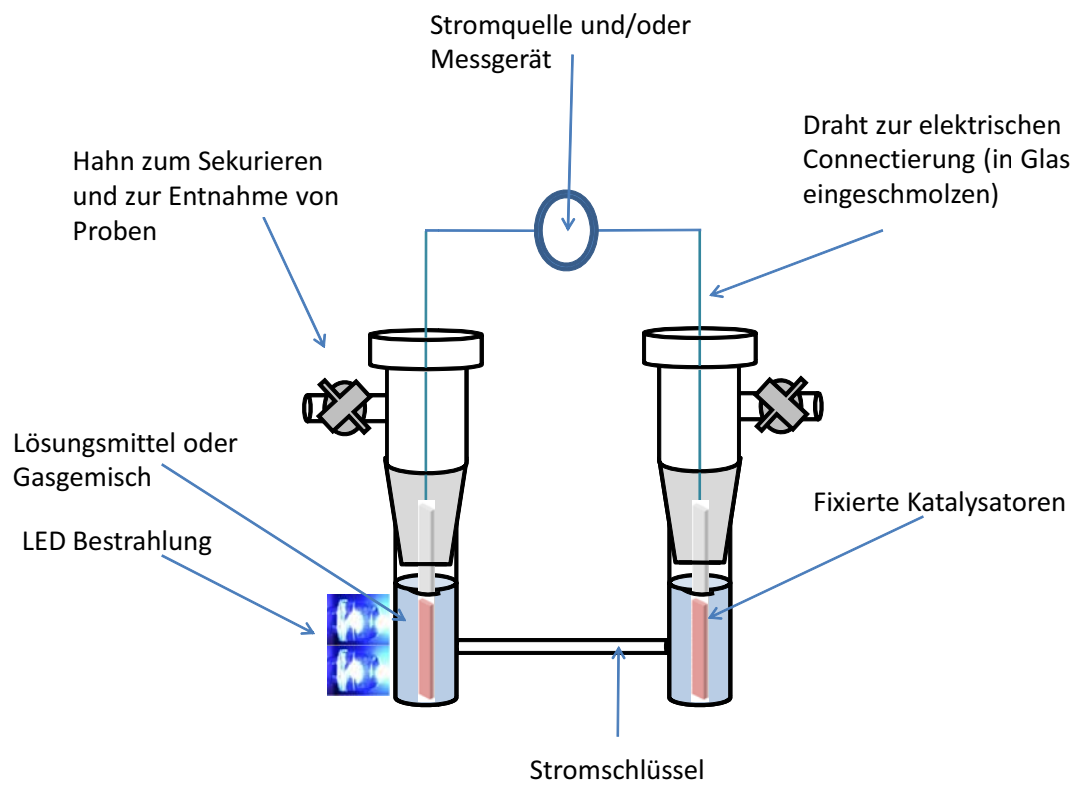
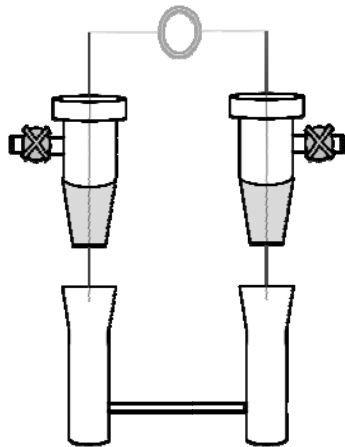
Ausgehend von dem Mono-Mikroreaktor wurde ein weiterer Mikroreaktor entwickelt, der es ermöglichte, mehrere Experimente gleichzeitig unter konstanten Reaktionsbedingungen durchzuführen. Bei dem sog. Screeningreaktor ist es möglich bis zu vier Proben parallel zu bestrahlen. Ein Aufbau ist in den nachfolgenden Abbildungen wiedergegeben. Die Merkmale entsprechen denen des Mono-Mikroreaktors, mit Ausnahme der Fähigkeit zur Wassertemperaturung und der Variabilität der Lüfterpositionen. Für diese Experimente ist der Mono-Mikroreaktor geeignet.





4.7.4. Die Photogalvanische Zelle

Basierend auf der normalen Anordnung einer galvanischen Zelle wurde ein Reaktortyp konstruiert, welcher zahlreiche Veränderungen gegenüber der klassischen galvanischen Zelle aufweist. Sie zeichnet sich vor allem durch die Möglichkeit einer inerten Arbeitsweise unter gleichzeitiger Bestrahlung aus. Desweiteren kann sie ebenso als Photoelektrolysezelle verwendet werden, bei der das Anlegen eines geringeren Potentials als üblich an die Elektroden die Photokatalyse aktiviert. Des Weiteren bietet sie die Möglichkeit des einfachen Austausches von heterogenen Katalysatoren bzw. homogenen Mischungen, Wechsel der Elektrodenart, separate Variation jeder einzelnen Halbzelle im großen Umfang (z.B. Lösungsmittel, Bestrahlungswellenlänge, Katalysator Additive etc). Über den Hahn können Gas- und/oder Flüssigkeitsproben entnommen werden. Durch Austausch des unteren Halbzellengefäßes können z.B. unterschiedliche Temperaturen in den Reaktionsräumen erzeugt werden. In den nachfolgenden Abbildungen ist die photogalvanische Zelle in Einzelteilen, sowie als arbeitender Reaktor in einem Beispiel dargestellt.



4.7.5. Isotopenexperimente

Der Säulenofen wurde mittels Trockeneis auf eine Temperatur zwischen -78°C und -75°C gekühlt. Als Trägergas wurde Argon verwendet. Der TCD event Table war 0,05. Es wurden drei Proben gezogen. Zunächst wurde die Probe ohne jegliche Zusätze analysiert. Die Identifizierung des Produktes wurde mittels Zugabe von zusätzlichem D_2 (Probe 2) und H_2 (Probe 3) ermittelt. Die Ergebnisse konnten reproduziert werden.

Die Tabelle gibt die Resultate der Deuteriumexperimente wieder:

Lösungsmittelkombinationen			Bestrahlungszeit	Resultate
2,9 ml d- ACN	1,1 ml NEt_3		3h	H_2
2,8 ml d- ACN	1,1 ml NEt_3	0,1 ml D_2O	3h	D_2
2,8 ml d- ACN	1,1 ml NEt_3	0,1 ml H_2O	3h	H_2
2,8 ml ACN	1,1 ml NEt_3	0,1 ml D_2O	3h	D_2
2,8 ml ACN	1,1 ml NEt_3	0,1 ml $\text{H}_2\text{O}/0,1$ ml MeOD	17h	H_2
2,8 ml ACN	1,1 ml NEt_3	0,1 ml $\text{D}_2\text{O}/0,1$ ml MeOH	17h	HD (D_2)

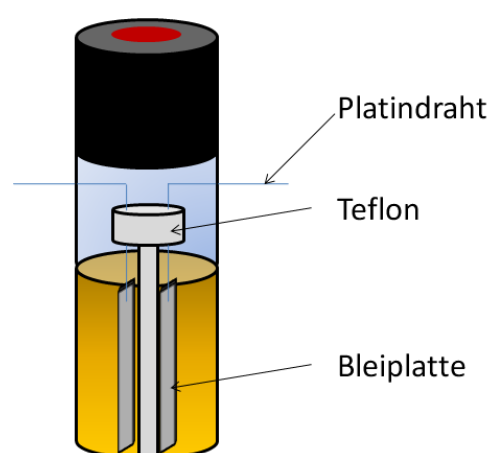
Des Weiteren wurden Versuche zur Wasserstoffproduktion mit den Komplexe $\text{Cr}_2\text{b}_5\text{Pt}$ und $\text{dmcbpy}_2\text{Ru}(\text{bpm})\text{PdCl}_2$, welche in Wasser und TEA Wasserstoff erzeugen, in D_2O und TEA durchgeführt. Da die Methode zur Trennung von H_2 und D_2 wesentlich unempfindlicher ist als die reine Wasserstoffdetektion, konnten die kleinen Wasserstoff bzw. Deuteriummengen, die bei der Reaktion entstehen, nicht detektiert werden. Zudem wurden noch Messreihen an $\text{bpy}^*_2\text{Ru}(\text{tpphz})\text{PdCl}_2$ und $\text{dmcbpy}_2\text{Ru}(\text{bpm})\text{PdCl}_2$ durchgeführt.

Lösungsmittelkombinationen für $[\text{bpy}^*_2\text{Ru}(\text{tpphz})\text{PdCl}_2](\text{PF}_6)_2$			Bestrahlungszeit	Resultate
2,8 ml d- ACN	1,1 ml NEt_3	0,1 ml D_2O	22h	-
2,8 ml d- ACN	1,1 ml NEt_3	0,1 ml H_2O	22h	H_2
2,8 ml ACN	1,1 ml NEt_3	0,1 ml D_2O	22h	-
2,8 ml ACN	1,1 ml NEt_3	0,1 ml H_2O	22h	H_2

Lösungsmittelkombinationen für $[\text{dmcbpy}^*_2\text{Ru}(\text{bpm})\text{PdCl}_2](\text{PF}_6)_2$			Bestrahlungszeit	Resultate
2,8 ml ACN	1,1 ml NEt_3	0,1 ml D_2O	22h	D_2
2,8 ml ACN	1,1 ml NEt_3	0,1 ml H_2O	22h	H_2

4.7.6. Der Reaktor für Leitfähigkeitsmessungen

Für die Leitfähigkeitsmessungen wurde ein spezieller inerter Reaktor konzipiert. In ihm sind zwei Bleiplatten voneinander durch ein Teflonstück getrennt, so dass kein direkter Kontakt möglich ist. Die Bleiplatten wurden von jeweils einem Platindraht verbunden, welcher durch das Teflon gezogen und so fixiert wurde. Er wurde gasdicht ins Glas eingeschmolzen und kann von außen an Messgeräte oder Spannungsquellen angeschlossen werden. Durch das Septum entsteht ein gasdichter Reaktionsraum und es können durch das Septum Gasproben entnommen werden.



4.7.7. Leitfähigkeitsmessungen

1,7ml Stammlösung wurde zusammen mit 0,6ml NEt_3 und 0,1ml ACN unter Argon so in den Reaktor gegeben, dass die Bleiplatten nahezu zur Gänze bedeckt sind. Der Reaktor wurde mittels Septum versiegelt. Anschließend wurden die Platindrähte an das Widerstandmessgerät angeschlossen und der Widerstand ohne Bestrahlung bestimmt.



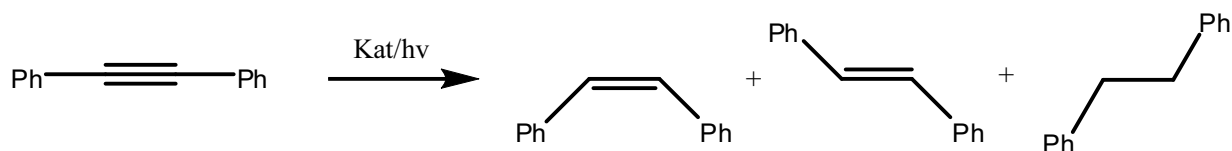
Dieser betrug $3,8\text{m}\Omega$ zu Beginn. Nach zwei Minuten Bestrahlung ging er auf $0,3\text{m}\Omega$ zurück. Die LEDs wurden abgeschaltet und der Widerstand

nach 30 Minuten erneut bestimmt. Er betrug 3,4 mΩ. Unter weiterer Bestrahlung, bei der der Widerstand nach 1h, 2h und 4h bis auf 60kΩ sank, wurde eine weitere Messung nach 22h Bestrahlung vorgenommen. Da betrug dieser 2,84 mΩ. Die Bestrahlung wurde abgeschaltet. Der Widerstand sprang unmittelbar nach Beenden der Bestrahlung auf 12 mΩ und ging sukzessive auf 1,06 mΩ nach 15 Minuten zurück und blieb bei diesem Wert.

4.7.8. Strom als alternativer Elektronendonator

Für die Versuche wurde der Mikroreaktor verwendet, bei dem auch die Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt wurden. Dabei wurde in fünf Versuchen an eine Lösung von 1,4ml Stammlösung in ACN sowie 0,1 ml H₂O eine Spannung von konstanten von 0,1V - 0,5V (in 0,1V Schritten) angelegt. Die Bestrahlungsdauer beträgt 18 Stunden. Anschließend erfolgte die Messung mit der beschriebenen Standardmethode. Bei keiner der Proben konnte Wasserstoff detektiert werden.

4.7.9. Photokatalytische Hydrierung von Tolan



In einem Tauchreaktor wurden 128 mg (0,72 mmol) Tolan in 20 ml ACN und 5 ml TEA gelöst. Anschließend wurden 1 mg (0,000379 mmol) Katalysator (Ru₂bpyPt) sowie (0,1 ml) 14,8 mg Toluol hinzugegeben. Bei einem Versuch wurde die Lösung 20 Stunden bestrahlt, beim anderen nicht.

Anschließend wurde mittels GC-MS-Messungen die entstandenen Stoffe analysiert. Es konnte gezeigt werden, dass nur unter Bestrahlung Stilben, und zwar ausschließlich cis-Stilben, erzeugt wurde. Spuren von trans-Stilben waren bereits im Ausgangsstoff vorhanden, welcher ebenfalls untersucht wurde. 1,2-Diphenylethan wurde nicht gefunden. Sowohl bei

Bestrahlung als auch bei Dunkelheit ist keine Produktion ohne Katalysator von cis- oder trans-Stilben nachzuweisen. Die Ergebnisse konnten mehrfach reproduziert werden. Bei Zusatz von Wasser steigerte sich der Umsatz, es wurde aber weiterhin selektiv cis-Stilben gebildet.

Katalysator	Zeit	Bestrahlung	cis - Stilben	trans - Stilben	Diphenylethan
-	20h	-	-	-	-
-	20h	Ja	-	-	-
Ja	20h	-	-	-	-
Ja	20h	Ja	Ja	-	-
Ja + 0,05 ml H ₂ O	4h	Ja	Ja	-	-

Der Umsatz lag nach 20h bei 2,5 % für den wasserfreien Ansatz - das entspricht einer TON von 78.

4.7.10. EPR-Spektroskopische Untersuchungen

Verschiedene Proben wurden für die EPR-Spektroskopie inert präpariert und Flachküvetten für die EPR-Messungen überführt. Die Proben hatten ungefähr folgende Zusammensetzung:

- a) Stammlösung von Ru2bpyPt mit 0,2 ml TEA
- b) Stammlösung von Ru2bpyPt mit 0,2 ml TEA und 0,05 ml Wasser
- c) Ru2bpy mit 0,2 ml TEA
- d) Ru1bpyPt mit 0,2 ml TEA
- e) ACN/TEA ohne Komplex



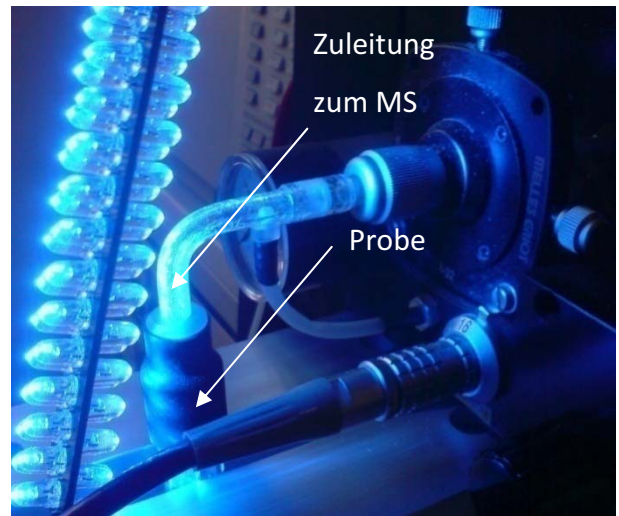
Die Proben wurden zunächst ohne Bestrahlung vermessen – anschließend erfolgten Messungen unter Bestrahlung, wie im oberen Bild dargestellt. In allen Proben konnte zu Beginn der Messung ohne Bestrahlung das TEA-Radikal nachgewiesen werden, welches unmittelbar nach Einsetzen der Bestrahlung verschwand. In allen Proben konnte nur unter Bestrahlung mit dem LED-Stab ein Radikal gefunden werden, welches keine Feinstruktur aufwies. Anschließend wurden Time-Sweep-Experimente durchgeführt. Das bedeutet, man misst bei dem Magnetfeld, bei dem das Radikal detektiert wurde, dessen Intensität über die Zeit. Während des Timesweeps wurden die Veränderungen des Signals unter Bestrahlung und im Dunkeln dokumentiert. Das Radikal bildete sich reversibel nur unter Bestrahlung aus.



Das Radikal bildete sich reversibel nur unter Bestrahlung aus. Wurde die Bestrahlung beendet, fiel die Intensität bei a) schlagartig ab. Bei d) ist der Ausschlag trotz höherer eingesetzter Komplexkonzentration deutlich geringer. Auch der Intensitätsrückgang benötigt mehr Zeit, setzt aber unmittelbar nach Abschalten der Bestrahlung ein. Bei c) bildet sich das Radikal unter Bestrahlung langsam und bleibt auch nach Abschalten des LED-Stabes noch eine Zeit lang erhalten, bevor es langsam abfällt. Eine Auswertung und Diskussion der Ergebnisse wurde im Speziellen Teil vorgenommen.

4.7.11. Massenspektroskopische Untersuchungen unter Bestrahlung

0,1ml Stammlösung wurde zusammen mit 0,05 ml TEA in ein MS-Mikrogefäß gegeben und unter zunächst ohne Bestrahlung vermessen. Anschließend erfolgte eine kurze Bestrahlungszeit von fünf Minuten und einer erneuten Messung. Dieses Experiment sollte Aufschluss darüber geben, ob TEA kovalent an das terminale Bipyridin gebunden ist oder ob eine andersartige Wechselwirkung besteht. Im



Falle einer kovalenten Bindung könnten sich Hinweise darauf im Massenspektrum wiederfinden lassen. Als Katalysatoren wurden $[\text{dmcbpy}_2\text{Ru}(\text{tpphz})\text{PdCl}_2](\text{PF}_6)_2$ und Ru_2bpyPt vermessen. Im Fall von Ru_2bpyPt wird als Molpeak 1117 genommen. Dieser entspricht dem Stoff $[\text{bpy}^*_2\text{Ru}(5(\text{bipyridin})\text{phenanthrolin})]\text{PF}_6$

Ru_2bpyPt : MS (MicroESI in ACN/TEA) : 1317 $[\text{M}+2\text{xTEA}]$; 1217 $[\text{M}+1\text{xTEA}]$

Im Falle von $[\text{dmcbpy}_2\text{Ru}(\text{tpphz})\text{PdCl}_2](\text{PF}_6)_2$ wurde 972 als Molpeak genommen. Dieses entspricht $[\text{dcbpy}_2\text{Ru}(\text{tpphz})]$.

$[\text{dmcbpy}_2\text{Ru}(\text{tpphz})\text{PdCl}_2](\text{PF}_6)_2$: MS (Micro-ESI in ACN/TEA) : 1174 $[\text{M}+2\text{xTEA}]$

4.7.12. Methanerzeugung mit Hilfe von Ru2bpyPt in Methylenchlorid und TEA

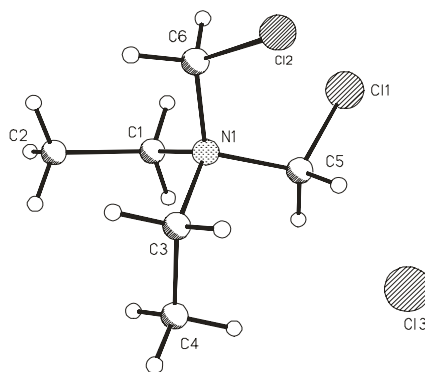
In einem GC-Vial wurden $9,8 \times 10^{-8}$ mol Ru2bpyPt in 2,8 ml Methylenchlorid gelöst. Zu der Reaktionsmischung wurden 1,1 ml TEA hinzu gegeben und die Reaktionsmischung 5 Stunden lang im Mikroreaktor bestrahlt (blaue LEDs, 470 nm). Im Gaschromatogramm ließen sich Methan (88 % der Peakfläche), Ethan, Ethen, Propan und Propen nachweisen. Aus der Lösung konnten 480 mg Kristalle isoliert werden, die einer Kristallstrukturanalyse zugeführt werden konnten. Der überwiegende Teil besteht aus dem Menschutkin-Produkt $[\text{Et}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{Cl})]\text{Cl}$.

MS (Micro-ESI in MeOH) : 335 $[\text{Et}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{Cl})]_2\text{Cl}$; 150 $[\text{Et}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{Cl})]^+$

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz) in D_2O : 4,952 [s, 2H, CH_2Cl]; 3,343 [q, 6H, CH_2]; 1,232 [t, 9H, CH_3]

$^{13}\text{C-NMR}$ (200MHz) in D_2O : 62,088; 52,158; 6,620

Desweiteren kristallisierte die Verbindung $[\text{Et}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{Cl})_2]\text{Cl}$ aus, welche mittels Kristallstrukturanalyse analysiert wurde:



$^1\text{H-NMR}$ (200MHz) in D_2O : 4,952 [s, 4H, CH_2Cl]; 3,343 [q, 4H, CH_2]; 1,232 [t, 6H, CH_3]

$^{13}\text{C-NMR}$ (200MHz) in D_2O : 62,088; 53,501; 7,249

5. Literaturverzeichnis

- 1 www.verivox.de, 24.10.2007
- 2 L-B-Systemtechnik GmbH, Studie zur Brennstoffzellen und Wasserstofftechnologie für Hamburg, 2004
- 3 Süddeutsche Zeitung, 26.09.2007
- 4 J. Deutch et al., The future of nuclear power, 2003, MIT, Cambridge
- 5 Nocera et al., Inorganic Chemistry, Vol. 44, No. 20, 2005
- 6 Energy Information Administration, Annual Energy Outlook, 2005, US Dep. Of Energy, Washington
- 7 G. Nocera et al., PNAS, 2006, 103,43,15729-15735
- 8 <http://de.wikipedia.org/wiki/Photosynthese>, 05.10.2007
- 9 A.N. Glazer et al., Ann. Rev. Biophys. Biophys. Chem., 1985,14,47-77
- 10 H. Zuber et al., Trends Biochem. Sci., 1986, 414-419
- 11 J. Deisenhofer et al., Nature, 1985, 318,618-624
- 12 G.T. Babcock et al., Biochimica et Biophysica Acta 1458 (2000) 199-219
- 13 Kristina N. Ferreira, et al., Science(2004); 303, 1831
- 14 A.N. Glaser et al., Ann. Rev. Plant Physiol., 1987,38,11-45
- 15 G.W. Brudvig et al., PNAS, 1986, 83, 4586-4588
- 16 R.C. Prince et al., Trends Biochem. Sci., 1986, 11, 491-492
- 17 D.-P. Häder (Hrsg.), Photosynthese, Thieme, Stuttgart, 1999.
- 18 F.M. Harold, The Vital Force: A Study of Bioenergetics, New York, 1996
- 19 Gerthsen, Kneser, Vogel, Physik, 16. Auflage, 1989, Springer Verlag Berlin
- 20 Paul Tipler, Physik, 1. Auflage, 1994, Spektrum Akademischer Verlag
- 21 <http://de.wikipedia.org/wiki/Solarzelle>
- 22 Microsoft Encarta Enzyklopädie, 2006
- 23 O'Regan, B.; Grätzel, M. Nature 1991, 353, 737.
- 24 http://www.uni-bayreuth.de/departments/ddchemie/cnat/bilder/k_schema1.gif
- 25 S. Losse, Diplomarbeit, FSU Jena, 2006
- 26 Fidler, Dissertation, FSU Jena, 2005
- 27 Grätzel, M. Inorg. Chem. 2005, 44 (20), 6841.
- 28 Grätzel, M. Chem. Commun. 2005, 34, 4351.
- 29 Grätzel, M. Angew. Chem., Int. Ed. 2005, 44, 6413.
- 30 A. J. Frank et al., Journal of Physical Chemistry B 1997, 101 8141-8155.
- 31 M. Grätzel et al., Chem. Commun., 2006, 4004-4006
- 32 E. Amouyal, Solar Energy and Solar Cells, 1995, 38, 249-276
- 33 A. Brad et al., Acc. Chem. Res., Vol. 28, No. 3, 1995
- 34 A. Nozik, Inorganic Chemistry, Vol. 44, No. 20, 2005
- 35 Hironori Arakawa et al., Chem. Commun., 2001, 2416-2417
- 36 D. Jing, L. Guo / Catalysis Communications 8 (2007) 795-799
- 37 M. Demuth et al., Angewandte Chemie, 2007
- 38 Sun et al., Inorg. Chemistry 2002, 41, 6258-6266
- 39 Vos et al., Inorg. Chemistry 2001, 40, 5343 - 5349
- 40 S. Rau, Habilitation, FSU Jena, 2007
- 41 Meyer, T. J et al., Inorg. Chem. 2005, 44, 2089
- 42 T.J. Meyer et al., J. Am. Chem. Soc. 1982, 104, 4106.
- 43 J.M. Lehn et al., Nouveau Journal de Chimie, 1977, 1,6, 449
- 44 J.P. Sauvage et al., Helvetica Chimica Acta, 1979, 62,4, 1345
- 45 E. Amouyal et al., Solar Energy Materials and Solar Cells, 1995,38,249-276
- 46 V. N. Parmon, K.I. Zamaraev, in Photocatalysis, E. Pelizzetti, N. Serpone (Hrsg.), Wiley, New York, 1989, Kapitel 17.
- 47 K. Kalyanasundaram, in Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic Compounds, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel (Hrsg.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1993, Kapitel 5, Seite 143.
- 48 T. Yamamoto et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 1999, 72,1153 - 1162
- 49 P.-A. Brugger, P. Cuendet, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. 1981, 2923-2927.
- 50 M. Kirch et al, Helvetica Chimica Acta, 1979, 62, Nr. 142 1345-1374
- 51 Amouyal, Edmond et al., Nouveau Journal de Chimie (1982), 6(5), 241-4
- 52 L. M. Vogler, B. Scott, K. J. Brewer, Inorg. Chem. 1993, 32, 898-903.
- 53 J. R. Fisher, D. J. Cole-Hamilton, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1984, 809-813.
- 54 Hironobu Ozawa and Ken Sakai, Chemistry Letters, 2007, Vol. 36, (7), 920-921
- 55 Hironobu Ozawa and Ken Sakai, Chemistry Letters, 2007, Vol. 36, (7), 920-921

- 56 Mark Elvington, Jared Brown, Shamindri M. Arachchige, and Karen J. Brewer* ; JACS, 2007
- 57 Rau et al., *Angewandte Chemie Int. Ed.* , 2006, 45, 6215 –6218
- 58 S. Rau et al., Poster: Microsymposium in Jena, 2004
- 59 D. G. Whitten et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 5627
- 60 S. Rau et al., Poster: Microsymposium in Jena, 2004
- 61 K. Brewer et al., *Proc. of SPIE Vol. 6139 61391G-3*
- 62 K. Brewer et al., *Proc. of SPIE Vol. 6340 63400W-1*
- 63 J. Brewer et al., 1985, *Coordination Chemistry Reviews*.64, 261-272
- 64 K. Brewer et al., *Inorganic Chemistry*, Vol. 41, No. 15, 2002
- 65 K. Brewer et al., *Inorganic Chemistry*, Vol. 41, No. 24, 2002
- 66 K.J. Brewer et al., *Inorganic Chemistry*, 2002, 41, 15, 4044f
- 67 Molar et al., *J. Am. Chem Soc.*, 1994, 116, 5206f
- 68 S. M. Molnar, G. Nallas, J. S. Bridgewater, K. J. Brewer, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 5206-5210.
- 69 Brewer et al. , *USPatent US2006/0120954A1*
- 70 V. Balzani et al., *Coordination Chem. Rev.*, 1988, 84,85-277
- 71 V. Balzani et al., *Tropics in current Chemistry*, 1990, 158, 31-71
- 72 M. Schwalbe, Dissertation, FSU Jena 2007
- 73 N.J. Turro et al., *Chem. Rev.* 1986, 86, 401-449
- 74 V. Balzani et al., *Chemical Reviews*, 1996, 96,759-833
- 75 Balzani et al., *Chemical Reviews*, 1996, 96, 2, 759ff.
- 76 T. Saji et al. , *Bull. Chem. Soc. Jpn.* , 1982, 55,327 -328
- 77 M.K. DeArmond, *J. Luminescence*, 1972, 5, 225
- 78 Hoffmann et al., *J. Phys. Chem.* , 1993, 97,11956- 11959
- 79 H. Rau, *Phys. Chem*, 1991, 170, 73
- 80 H. Rau et al., *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1991, 170, 73-85
- 81 Mila D'Angelantonio et al., *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 6080-6088
- 82 Nicola Armaroli et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003, 467_474
- 83 W. Kaim, W. Matheis, *Inorganica Chimica Acta*, 1991, 181, 15-21
- 84 A. Vlcek, M. Krejčík, *Inorganic Chemistry*, 1992,31, 2390-2395
- 85 Denti, G.; Campagna,S.; Sabatino, L.; Serroni, S.; Ciano, M.; Balzani, V. *Inorg. Chem.* 1990, 29,4750.
- 86 Shaver, R. J.; Morgan, L. *Inorg. Chem.* 1990,29, 167.
- 87 Branenstein, C. H.; Baker, A. D.; Stickas, T. C.; Gafney, H. D. *Inorg. Chem.* 1984,23,857.
- 88 De Cola, L.; Balzani, V.; Hage, R.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J.; Vos, J. G. *Inorg. Chem.* 1989,
- 89 Brewer, K. J. *Inorg. Chem.* 2003, 42, 4394-4400.
- 90 Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* 1998, 37, 3919-3926
- 91 Mulhern, Dissertation, 2003, Dublin University
- 92 Vos et al., *Dalton Trans.*, 2006, 51–57
- 93 Y. Tor et al., *J. AM. CHEM. SOC.* ,2007, VOL. 129, NO. 27
- 94 Inagaki et al., *Inorganic Chemistry*, 2007, 46,7,2432-2445
- 95 Vlcek et al., *Inorganic Chemistry*, 1992,31,2390-2395
- 96 Mack et al., *Inorganic Chemistry*, 1982,21,3849-3854
- 97 Rillema et al., *Inorganic Chemistry*, 1989,28,1022-1028
- 98 Swavey et al., *Inorganic Chemistry*, 2002,41,9,2598-2607
- 99 T. Fidler, Disseration, Universität Jena, 2006
- 100 Hoffmann et al., *The Journal of Physical Chemistry*, 1989, Vol. 93, No. 16
- 101 F. Scandola et al., *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 2998
- 102 C. H. Langford et al., *J. Phys. Chem.*, 1990, 94, 331
- 103 W. Choi et al., *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 14792
- 104 M. Grätzel et al., *Inorg. Chem.*, 2000, 39, 4542
- 105 C. Houarner et al., *Photochem. Photobiol. Sci.*,2005, 4, 200-204
- 106 Zakeeruddin et al., *Inorg. Chem.* 1997, 36, 25
- 107 S. Meyer, R. Gorges, G. Kreisel, *Electrochimica Acta*, 2004, 49, 3319
- 108 S. Meyer, R. Gorges, G. Kreisel, *Thin Solid Films*, 2004, 450, 276
- 109 S. Meyer, Dissertation, FSU-Jena, 2003
- 110 Lindström et al., *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 3084- 3088
- 111 Nazeeruddin et al., *J. Am. Chem. Soc.*,1993, 115, 14, 6382-6388
- 112 A. Yoshimura et al., *J. Phys. Chem.*,1990,94,4871-4876
- 113 G. Hanan et al., *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 5-7
- 114 Hanan et al, *Chem. Soc. Rev.* , 2005, 34, 133-142
- 115 G. Hanan et al., *Chem. Eur. J.*, 2004, 10, 3640- 3648
- 116 M. Jäger, Diplomarbeit an der Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2004
- 117 Welter et al., *Inorganic Chemistry*, 2005, 44, 13, 4706f
- 118 a) T. J. Meyer, *Pure Appl. Chem.* 1986, 58, 1193; b) A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* 1988, 84, 85; c) K. Kalyanasundaram, *Photochemistry of Polypyridine and*

- Porphyrin Complexes, Academic Press, London, 1991; d) V. Balzani, F. Barigelletti, L. De Cola, *Top. Curr. Chem.* 1990, 158, 31; e) G. J. Karvanos, N. J. Turro, *Photoinduced Electron Transfer*, VCH, New York, 1993.
- 119 G. Hanan et al., *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 8539 – 8548
- 120 J.-P. Sauvage et al. *New J. Chem.* 1995, 19, 793
- 121 G. Hanan et al., *Chemical Communications*, 2004, DOI 10.1039/b405619a
- 122 a) E. C. Constable, *Prog. Inorg. Chem.* 1994, 42, 67; b) E. M. Kober, J. L. Marshall, W. J. Dressick, B. P. Sullivan, J. V. Caspar, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* 1985, 24, 2755; c) C. R. Hecker, A. K. I. Gushurst, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.* 1991, 30, 538; d) E. Amouyal, M. Moullem-Bahout, G. Calzaferri, *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 7641; e) C. R. Arana, H. D. Abruça, *Inorg. Chem.* 1993, 32, 194; f) J.-P. Collin, S. Guillerez, J.-P. Sauvage, F. Barigelletti, L. De Cola, L. Flamigni, V. Balzani, *Inorg. Chem.* 1991, 30, 4230; g) J.-P. Collin, S. Guillerez, J.-P. Sauvage, F. Barigelletti, L. De Cola, L. Flamigni, V. Balzani, *Inorg. Chem.* 1992, 31, 4112; h) V. Grosshenny, R. Ziessel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1993, 817; i) V. Grosshenny, R. Ziessel, *J. Organomet. Chem.* 1993, 453, C19; j) A. Harriman, R. Ziessel, *Chem. Commun.* 1996, 1707; k) F. Barigelletti, L. Flamigni, V. Balzani, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, A. Sour, E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1993, 942; l) F. Barigelletti, L. Flamigni, V. Balzani, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, A. Sour, E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 7692; m) F. Barigelletti, L. Flamigni, V. Balzani, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, A. Sour, *New J. Chem.* 1995, 19, 793; n) 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; o) 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; p) M. Maestri, N. Armaroli, V. Balzani, E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, *Inorg. Chem.* 1995, 34, 2759; q) J. Wang, Y.-Q. Fang, G. S. Hanan, F. Loiseau, S. Campagna, *Inorg. Chem.* 2005, 44, 5; r) E. A. Medlycott, G. S. Hanan, *Chem. Soc. Rev.* 2005, 34, 133.
- 123 M. Jäger, Diplomarbeit, 2004, FSU Jena
- 124 A. Mori et al.; *Chemistry Letters*, 2002, 756-758
- 125 Harriman et al.; *Dalton Trans.*, 2005; 2925-2932
- 126 Y. Tor et al., *JACS*, 2007, 129,8544-8551
- 127 M. Schwalbe, Dissertation, 2007, FSU Jena
- 128 G. Williams et al., *New J. Chem.*, 2001, 25, 1136 - 1147,
- 129 Tor, Y. *Tetrahedron Lett.* 1995, 36, 6017-6020.
- 130 Ziessel, R et al., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 1100-1102.
- 131 Y. Tor et al., *J. AM. CHEM. SOC.*, 2007, VOL. 129, NO. 27,
- 132 Roberts, B. G. J. *Org. Chem.* 1969, 34, 1734-1736.
- 133 Case, H. F.; Maerker, G. J. *Am. Chem. Soc.* 1958, 80, 2745-2747
- 134 I. Shimano et al., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1996,2, 613 -617
- 135 H.L. Bozec et al., *New J. Chem.*, 2001,25,1553-1566
- 136 Buchwald et al., *Org. Letters*, 2004, 6, 16, 2650 - 2652
- 137 Buchwald et al., *JACS* 2005, 127, 4685-4696
- 138 Walther et al., Patent DE102004009551A1
- 139 Rau et al., *Inorganica Chimica Acta* 357 (2004) 4496–4503
- 140 T. Pautzsch, Dissertation, FSU Jena, 2002
- 141 T. Nicksch, Diplomarbeit, FSU Jena, 2005
- 142 Campagna et al., *Chem. Commun.*, 2000,2297 - 2298
- 143 P. J. Steel et al., *Inorg.Chem.*, 1991, 30, 2259.
- 144 Michael Willermann, Dissertation, Universität Dortmund, 2002
- 145 Mana Ikemor et al., *Acta Cryst.* (2003). C59, m25±m26 DOI: 10.1107/S010827010202156X
- 146 William B. Connick et al., *Inorganic Chemistry*, Vol. 44, No. 6, 2005
- 147 Massimo La Deda et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003, 3649_3661
- 148 R. Marshall Wilson et al., *Journal of the American Chemical Society*, 1979,4
- 149 K. Brewer et al., *Proc. of SPIE Vol.* 6340 634017-1
- 150 H. Lindlar, *Helv. Chim. Acta* 1952, 35, 446;
- 151 H. Lindlar, R.Dubuis, *Org. Synth.* 1966, 46, 89;
- 152 J.-J. Brunet, P. Caubere, *J. Org. Chem.* 1984, 49, 4058
- 153 C. A. Brown, V. K. Ahuja, *J. Org. Chem.* 1973, 38, 2226.
- 154 J. Choi, N. M. Yoon, *Tetrahedron Lett.* 1996, 37, 1037.
- 155 A. Bacchi, M. Carcelli, M. Costa, P. Pelagatti, C. Pelizzi, G. Pelizzi, *Gazz. Chim. Ital.* 1994, 124, 429.
- 156 E. W. Stern, P. K. Maples, *J. Catal.* 1972, 27, 120.
- 157 M. W. van Laren, C. J. Elsevier *Angew. Chem.* 1999, 111, 3926 – 3928;
- 158 K. Kaneda et al., *Chem. Commun.*, 2008,241-243
- 159 B.G. Ershov, *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 2001, 50, 4, 626-630
- 160 H. Schmehl et al., *Inorganic Chemistry*, 2006,45,4319-4321
- 161 Hayashi et al. *J. Phys. Chem.*, 2001,105, 2997
- 162 Liu et al., *J. Photochem. Photobiol. Chemistry*, 1996,93,27
- 163 Hammarström et al., *JACS*, 2007, DOI: 10.1021/ja0776780
- 164 Eisenberg et al., *J. AM. CHEM. SOC.* 2007, 129, 7726-7727
- 165 Eisenberg et al., *J. AM. CHEM. SOC.* 2006, 128, 7726-7727
- 166 Eisenberg et al., *J. Phys. Chem. B*, Vol. 111, No. 24, 2007

- 167 S. Bernhard et al., Chem. Eur. J. , 2007, 13,8726-8732
- 168 D. Denzler, Dissertation, Freie Universität Berlin, 2003
- 169 Saxena et al., J. Phys. A: Gen. Phys., 1970, 3, 309-320
- 170 Leibnitz/Struppe: Handbuch der Gaschromatographie, 3. Auflage. 1984, Geest&Portig Verlag Leipzig
- 171 A. Lund et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 2001, 3, 1611-1616
- 172 F. M. MacDonnell et al. , J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 11621.
- 173 S. Campagna et al., Angew. Chem. 2002, 114, 3317.
- 174 Görner et al. , J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 2002, 120-125
- 175 R. Abe et al. / Chemical Physics Letters 362 (2002) 441-444
- 176 H. Rau, Phys. Chem, 1991, 170, 73
- 177 Bolte et al., Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online, 2006, 62, o2836
- 178 B. Schäfer, Dissertation, FSU Jena, 2006
- 179 Hoffmann et al., 1994, J. Phys. Chem., Vol. 98, No. 45
- 180 Carpenter et al., Inorg. Chem. 1998, 37, 6461-6469
- 181 Takahasi, S.; Sonogashira, K.; Hagihara, N. J. Chem. Soc. Jpn., 1966, 87, 610
- 182 Wilke, G.; Shott, H.; Heimbach, P. Angew. Chem.,Int. Ed. Engl. 1967, 6, 92
- 183 Cook, C. D.; Jauhal, G. S. Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1967, 3, 31.
- 184 S. Meyer et al., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 186 (2007) 248-253
- 185 Olmsted et al., J. Phys. Chem. 1989, 93, 41 16-41 20
- 186 S. Seidel, Diplomarbeit , FSU Jena, 2007
- 187 Eisenberg et al., J. AM. CHEM. SOC. 9 VOL. 129, NO. 25, 2007
- 188 M. Auth, Diplomarbeit, FSU Jena, 2005
- 189 S. Sato, K. Koike, H. Inoue, O. Ishitani, Photochem. Photobiol. Sci., 2007, 6, 454
- 190 B. Gholamkhash, H. Mametsuka, K. Koike, T. Tanabe, M. Furue, O. Ishitani, Inorg. Chem., 2005, 44, 2326
- 191 E. Schuhmacher et al., Chimia 1977, 31, 475
- 192 B. Sulzberger et al., J. Photochem., 1982, 19, 321
- 193 M. Grätzel et al., Helvetica Chimica Acta, 1978, Vol. 61, Fasc. 7, Nr. 256
- 194 C. Wulff et al., J. Org. Chem., 1970,35,18,4252
- 195 Almarzoqi et al. , Tetrahedron, 1986, 42, 2, 601-607
- 196 N. Menshutkin, Z. Phy. Chem., 1890,6,41
- 197 W.J. leNoble et al., Tetrahedron, 1970,26,4119
- 198 R. Reich et al., J. Am. Chem. Soc., 1980,102,5892
- 199 H.Z. Sommer et al., J. Org. Chem., 1971,36,6,824
- 200 H.Z. Sommer et al., J. Org. Chem., 1970,35,5,1558
- 201 J. Sola et al., Inorganica Chimica Acta, 1987, 133, 217-219
- 202 J. Rodriguez et al. , Journal of Organometallic Chemistry, 2007,692,4805-4808
- 203 McCrindle et al., Chem. Comm., 1983, 571-572
- 204 McCrindle et al., J. Chem. Res. Synop., 1984, 360-361
- 205 B. Heyn, B. Hipler, G. Kreisel, H. Schreer, D. Walther, Anorganische Synthesechemie - Ein integriertes Praktikum, Springer Verlag, Heidelberg, 1990
- 206 Z. Otwinowsky, W. Minor, Methods of Enzymology, in "Processing of X-Ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode", Academic Press, San Diego, 1997, 307
- 207 G.M. Sheldrick, Acta Crystallogr. Sect. A, 1990, 46, 467
- 208 G.M. Sheldrick, SHELXL-97, 1993
- 209 www.led-com.de vom 03.09.2007
- 210 Synthetic communications, 1995, 25 (24), 4093
- 211 Nucleic Acids Research, 1999, 27 (12), 2488
- 212 Case, H. F.; Maerker, G. J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 2745-2747
- 213 Toshihisa Mizuno et al.; J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1998, 2281-2288
- 214 Romero, F. M.; Ziessel, R. Tetrahedron Lett. 1995, 36, 6471-6474
- 215 F.E. HAHN et al., Zeitschrift für Naturforschung, 2004, 59, 196-201;
- 216 Anderson P.A et al., Inorg. Chem., 1995, 34, 6145-6157
- 217 Eskekinen E. et al., Organometallics, 2000 , 19, 163-169
- 218 Collomb- Dunard- Sauthier M.N. et al. J. Organometal. Chem., 1993, 444. 191-198

6. Anhang

6.1. Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström
Abb.	Abbildung
Abs	Absorption
ACN	Acetonitril
ATP	Adenosintriphosphat
a. u.	arbitrary units (engl.)
bpy	2,2'-Bipyridin
bpm	2,2'-Bipyrimidin
Br ₂ bpy	4,4'-Dibrom-2,2'-bipyridin
terpyPhBr	4'- <i>p</i> -Bromphenyl-[2,2':6',2'']-terpyridin
bzw.	Beziehungsweise
°C	Grad Celsius
ca.	circa
Cl ₂ bpy	4,4'-Dichlor-2,2'-bipyridin
cod	Cycloocta-1,5-dien
COSY	Correlation Spectroscopy (engl.)
CT	Charge Transfer (engl.)
d	Dublett
dbbpy	4,4'-Diboronsäure-2,2'-bipyridin
DCM	Dichlormethan
Dd	Dublett von Dubletts
DIE	Direkte Elektronenstoßionisierung
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
d. h.	das heißt
4dmbpy	4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin
5dmbpy	5,5'-Dimethyl-2,2'-bipyridin
dmcbpy	4,4'-Dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonucleinsäure
dppz	Dipyrido-[3,2-a:2',3'-c]-phenazin
EA	Elementaranalyse
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
Em	Emission
E_{red}/E_{ox}	Reduktions-/Oxidationspotential
ESI	Electron Spray Ionisation (engl.)
et al.	et alii
Et ₂ O	Diethylether
F	Fluoreszenz
FAB	Fast Atom Bombardment (engl.)
FID	Flammenionisationsdetektor (GC)

FF	Füllfaktor
FT	Fourier-Transformation
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
h	Stunde(n)
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation (engl.)
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (engl.)
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography (engl.)
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Correlation (engl.)
Hz	Hertz
IC	Internal Conversion (engl.)
ICP	induktiv gekoppelte Hochfrequenz-Plasmen
ILCT	Intra Ligand Charge Transfer (engl.)
IPCE	Incident Photon to Current Efficiency (engl.)
IR	Infrarot
ISC	Intersystemcrossing (engl.)
J	Kopplungskonstante
K	Kelvin
Kat.	Katalysator
λ	Wellenlänge
λ_{ex}	Anregungswellenlänge
LED	Licht-emittierende Diode
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (engl.)
m	Multiplett
M	molar
max.	maximal
Max.	Maximum
Me	Methyl
MeOH	Methanol
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
NH ₂ bpy	4,4'-Diamino-2,2'-bipyridin
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
min	Minute(n)
MLCT	Metal to Ligand Charge Transfer (engl.)
MS	Massenspektrum
m/z	Masse-Ladungsverhältnis
ν	Valenzschwingung
NADPH	Nicotinsäureamid-Adenosin-Dinucleotid-Phosphat
n. b.	nicht bestimmbar
nm	Nanometer
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (engl.)
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy (engl.)
OLED	Organic Light Emitting Diod (engl.)

p	para
P	Phosphoreszenz
Ph	Phenyl
phen	1,10-Phenanthrolin
5Clphen	5-Chlor-1,10-Phenanthrolin
5(Ph)Phen	5-Phenyl-1,10-Phenanthrolin
5(CCPHEN)	5-Phenylacetylenyl-1,10-Phenanthrolin
5(PhC(O)CH ₃)Phen	5-p-acetylphenyl-1,10-Phenanthrolin
5(PhNH ₂)Phen	5-p-Aminophenyl-1,10-Phenanthrolin
5(CCTIPS)Phen	5-triisopropylacetylenyl-1,10-Phenanthrolin
5(CCTMS)Phen	5-trimethylacetylenyl-1,10-Phenanthrolin
5(B(OR) ₂)Phen	5-Boronsäurealkyl-1,10-Phenanthrolin
5(PO ₃ H ₂)Phen	5-Phosphonato-1,10-Phenanthrolin
phen(NH ₂) _{2,2}	1,10-Phenanthrolin-5,6-diamin
phenO ₂	1,10-Phenanthrolin-5,6-dion
ppm	parts per million (engl.)
R	organischer Rest
s	Singulett
sh	Schulter (UV/Vis)
τ	Lebenszeit des angeregten Zustands
bpy*	4,4'-Di- ^{tert} butyl-2,2'-bipyridin
TCO	Transparent Conducting Oxide (engl.)
TEA	Triethylamin
TEOA	Triethanolamin
tert	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TOF	Turn Over Frequency (engl.)
TON	Turn Over Number (engl.)
tpphz	Tetrapyrido-[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3'''-j]-phenazin
tpt	Tris-(2-pyridyl)-2,4,6-triazin
tpy	2,2':6',2''-Terpyridin
TW	Terawatt
UV/VIS	ultravioletter und sichtbarer Bereich des Lichtes
vs.	versus
z. B.	zum Beispiel
z. T.	zum Teil

6.2. Übersicht der Kristalldaten und Strukturlösungen

Verbindung	bpy* ₂ Ru(ACN) ₂ (PF ₆) ₂	Tri03	bpy* ₂ Ru(Phen)(PF ₆) ₂	Ru5C1phen
Summenformel	C ₄₁ H _{5,5} F ₁₂ N _{6,5} O _{0,5} P ₂ Ru	C ₄₁ H _{5,2} F ₁₂ N ₈ O ₈ P ₂ Ru	C ₅₂ H _{6,6} F ₁₂ N ₆ OP ₂ Ru	C ₄₈ H _{5,5} ClF ₁₂ N ₆ P ₂ Ru
Molekulargewicht (ber.)	1039,44g/mol	1175,92g/mol	1182,12g/mol	1142,44g/mol
a (Å)	13,5136(3)	18,3410(8)	13,2403(3)	13,217(3)
b (Å)	21,4903(6)	16,7039(6)	19,9011(5)	20,351(4)
c (Å)	17,0986(4)	18,8348(6)	21,0984(4)	20,785(4)
α (°)	90,00	90,00	90,00	90,00
β (°)	90,936(2)	111,648(2)	94,6340(10)	94,25(3)
γ (°)	90,00	90,00	90,00	90,00
V (Å ³)	4965,0(2)	5363,3(3)	5541,2(2)	5575(2)
Messtemperatur (°C)	-90(2)	-90(2)	-90(2)	-90(2)
Z	4	4	4	4
Dichte (ber.) (g·cm ⁻³)	1,391	1,456	1,417	1,361
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c No.14	P2(1)/n No.14	P2(1)/c No.14	P2(1)/c No.14
Kristallfarbe	rotbraun	rotbraun	rotbraun	rotbraun
Absorptionskoeffizient (cm ⁻¹)	4,62	4,47	4,24	4,63
min.-max Transmission				
gemessene Reflexe	33287	24653	39202	37311
unabhängige Reflexe	11139	11839	12689	12655
beob. Reflexe F02 > 2σ (F02)	8576	7217	8752	9665
verf./fixe Parameter	563/0	640/0	650/0	606/0
GOOF	1,028	1,024	1,029	1,047
R1 _{obs.}	0,0628	0,0696	0,0975	0,1163
wR2 _{obs.}	0,1726	0,1754	0,1852	0,3168
Restelektronendichte (max/min) (eÅ ⁻³)	1,326/-0,620	1,204/-0,691	0,994/-1,249	3685/-2162

Verbindung	bpy* ₂ Ru(bpm)PdCl ₂ (PF ₆) ₂	bpy* ₂ Ru5(PhCOCH ₃)Phen(PF ₆) ₂	Ru5DM	Ru4DM
Summenformel	C ₄₉ H _{63,5} Cl ₂ F ₁₂ N _{10,5} O ₂ PdRu	C _{56,25} H _{62,88} F ₁₂ N _{6,13} O _{1,2,5} P ₂ Ru	C ₄₈ H ₆₀ F ₁₂ N ₆ P ₂ Ru	C _{49,75} H ₆₀ F ₁₂ N ₆ O _{0,5} P ₂ Ru
Molekulargewicht (ber.)	1399,91 g/mol	1204,79 g/mol	1112,03 g/mol	1141,05 g/mol
a (Å)	15,0545(3)	16,0168(7)	10,9934(4)	13,2272(7)
b (Å)	16,2866(7)	26,3771(12)	13,5983(6)	21,2083(9)
c (Å)	16,7314(5)	31,1517(14)	17,4924(5)	21,6395(9)
α (°)	75,386(2)	90,00	90,00	115,265(3)
β (°)	71,280(2)	103,443(2)	90,00	95,604(3)
γ (°)	65,627(2)	90,00	90,00	92,726(2)
V (Å ³)	3504,7(2)	12800,2(10)	2614,97(17)	5436,6(4)
Messtemperatur (°C)	-90(2)	-90(2)	-90(2)	-90(2)
Z	2	8	2	4
Dichte (ber.) (g.cm ⁻³)	1,327	1,250	1,412	1,394
Kristallsystem	triklin	monoklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	P1 No.2	P2(1)	Pcc2	P-1 No.2
Kristallfarbe		rotbraun	rotbraun	rotbraun
Absorptionskoeffizient (cm ⁻¹)	6,66	3,45	4,42	4,28
min.-max Transmission				
gemessene Reflexe	22631	54902	16843	37042
unabhängige Reflexe	15110	36492	5523	24514
beob. Reflexe F02 > 2σ (F02)	12707	18292	4313	11310
verf./fixe Parameter	677/1	2469/1	301/1	1151/0
GOOF	1,142	1,029	1,080	
R1 _{obs.}	0,1081	0,1225	0,0632	
wR2 _{obs.}	0,2743	0,3479	0,1805	
Restelektronendichte (max/min) (eÅ ⁻³)	2,494/-1,226	1,111/-0,957	1,035/-0,863	

Verbindung	Tri01
Summenformel	C ₃₈ H ₃₇ ClF ₁₂ N ₈ P ₂ Ru
Molekulargewicht (ber.)	1032,22g/mol
a (Å)	12,8770(8)
b (Å)	12,9917(12)
c (Å)	14,6375(14)
α (°)	79,300(6)
β (°)	74,827(6)
γ (°)	72,577(5)
V (Å ³)	2239,6(3)
Messtemperatur (°C)	-90(2)
Z	2
Dichte (ber.) (g.cm ⁻³)	1,531
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1 No.2
Kristallfarbe	rotbraun
Absorptionskoeffizient (cm ⁻¹)	5,69
min.-max Transmission	
gemessene Reflexe	14612
unabhängige Reflexe	9791
beob. Reflexe F02 > 2σ (F02)	6082
verf./fixe Parameter	
GOOF	
R1 _{obs.}	
wR2 _{obs.}	
Restelektronendichte (max/min) (eÅ ⁻³)	

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei meinen Doktorvätern, Prof. Dr. D. Walther und PD Dr. S. Rau für die sehr interessante Themenstellung und die stets gewährte freundliche Unterstützung in allen praktischen und theoretischen Belangen.

Weiterhin gilt mein Dank

Frau Dr. H. Schreer für die kompetente Unterstützung und fachliche Hilfestellung,

Dr. Matthias Schwalbe für die fachliche Unterstützung und Diskussionen,

Herrn Dr. W. Poppitz für die Entwicklung und Hilfestellung bei den gaschromatographischen Untersuchungen,

Frau M. Heineck und Frau S. Schönau für die Aufnahme der Massenspektren und für die Durchführung der GC-MS-Analysen,

Herrn Dr. H. Görls für die röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen,

Herrn Dr. M. Friedrich, Frau A. Blayer und Frau B. Rambach für die Aufnahme der NMR-Spektren und EPR-Spektren,

Frau R. Suxdorf und Frau H. Schönfeld für die Durchführung der Elementaranalysen,

den Mitarbeitern der AG Rau, AG Imhof und AG Westerhausen, insbesondere DC Karnahl, DC Losse, DC Rockstroh, DC Pilz, Dr. Halbauer, Dr. Fidler, F. Laverdière und B. Schulze,

Dr. Kraft für die Anfertigung der TRFA-Analysen,

A. Müller, J. Rückhold, A. Jacobi und G. Wilke für die Unterstützung bei der Anfertigung der Reaktoren,

allen übrigen Mitarbeitern des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben und

meinen Freunden, die mich mit Rat und Tat unterstützt haben.

Ganz besonders herzlich bedanke ich mich bei meiner Freundin Dorothea, Julian und meinen Eltern, die immer für mich da waren, mich stets unterstützten und mir Kraft gaben!

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe.

Jena, 01.11.2007