

Untersuchung von
Metallkomplexen und
metallaktivierten Reaktionen durch
schwingungsspektroskopische Methoden

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 **Ute Uhlemann**

geboren am **23.04.1980** in **Jena**



- 1. Gutachter:
- 2. Gutachter:
- Datum der öffentlichen Verteidigung:

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	vii
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	7
2.1 Elektronische Anregung	7
2.2 Schwingungsanregung	9
2.2.1 Infrarot–Absorption	11
2.2.2 Der Raman–Effekt	12
2.2.3 Resonanz–Raman–Verstärkung	13
2.3 Anregung der magnetischen Kernresonanz	15
2.4 Quantenchemie	16
2.4.1 Dichtefunktionaltheorie	16
2.4.2 Basissätze	19
2.4.3 Quantenchemische Berechnung von Normalmoden und Raman–Intensitäten	20
2.4.4 Erzeugung von kontinuierlichen Raman–Spektren aus quantenchemischen Rechnungen	22
2.4.5 Nomenklatur von Normalmoden	23
2.4.5.1 Allgemeine Nomenklatur	23
2.4.5.2 Wilson–Nomenklatur für monosubstituierte Aromaten	25
3 Material und Methoden	31
3.1 Raman–Spektroskopie	31
3.1.1 Mikro–Raman–Spektroskopie	31
3.1.2 Resonanz–Raman–Spektroskopie	32
3.1.3 Messparameter	33
3.1.4 Druckzellen	34
3.2 Spektrenbearbeitung	39

3.2.1	Basislinienkorrektur	39
3.2.2	Normierung	40
3.2.3	Korrektur des spektralen Shifts	40
3.2.4	Glättung	41
3.2.5	Bandenfit	41
3.3	Berechnung von Raman-Spektren	42
3.3.1	Dichtefunktionaltheoretische Rechnungen	42
3.3.2	Simulation von Isotopenspektren	43
3.3.3	PED-Analyse	44
3.4	IR-Absorptions-Spektroskopie	45
3.5	UV/Vis-Absorptions-Spektroskopie	46
3.6	NMR-Spektroskopie	46
3.7	Verwendete Chemikalien	46
4	Ruthenium-Komplexe	49
4.1	Bindungsmotiv eines Ruthenium-Komplexes auf Titandioxid	50
4.2	Franck-Condon-Region eines hetero-oligonuklearen Ru-Komplexes	56
4.2.1	UV/Vis-Absorptions-Spektren	58
4.2.2	Raman-Spektren der Ruthenium-Komplexe	59
4.2.3	Resonanz-Raman-Spektren	62
4.3	TiO ₂ -gebundene Ruthenium-Komplexe auf Glas-Substrat	66
4.3.1	Herstellung der Schichten	67
4.3.2	UV/Vis-Absorptions-Spektren	70
4.3.3	Resonanz-Raman-spektroskopische Untersuchungen	71
5	Reaktivität schwefelhaltiger Zink-Komplexe	81
5.1	Struktur der Zink-Komplexe	82
5.2	Raman-Spektren der Reaktanden	84
5.2.1	Raman-Spektren der Heterocumulene	85
5.2.1.1	Kohlendioxid	85
5.2.1.2	Kohlenstoffdisulfid	86
5.2.1.3	Kohlenstoffoxidsulfid	88
5.2.2	Raman-Spektren der Zink-Komplexe	90
5.2.2.1	Perchlorat-Banden	90
5.2.2.2	Benzylthiolat-Banden	92
5.2.2.3	Banden des Azamakrozyklus	96
5.2.2.4	Metall-Ligand-Schwingungen	98

5.2.2.5 Zusammenfassung der Bandenzuordnung	98
5.3 Reaktion zwischen Zink-Komplexen und Heterocumulenen	98
5.3.1 Zeitlicher Verlauf der Umsetzung von $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ mit CS_2 . . .	99
5.3.2 Rückreaktion von $(^{14}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{CS}_3\text{Bn})$	106
5.3.3 Zeitlicher Verlauf der Umsetzung von $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ mit CO_2 . . .	109
5.3.4 Zeitlicher Verlauf der Umsetzung von $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ mit OCS . .	110
5.4 Zusammenfassung	116
6 Zusammenfassung	119
A Relaxationsdynamik von $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{tmbi})]_2[\text{Pd}(\text{allyl})]_2$	123
Abbildungsverzeichnis	I
Tabellenverzeichnis	III
Literaturverzeichnis	V
Danksagung	XVII
Selbständigkeitserklärung	XIX
Lebenslauf	XXI

Abkürzungsverzeichnis

Apparatives

IR	Infrarot
ATR	<i>attenuated total reflection</i> , abgeschwächte Totalreflektion
Nd:YAG	aktives Lasermedium bestehend aus Neodym und Yttrium–Aluminium–Granat
NA	numerische Apertur
CCD	<i>charge-coupled device</i> , ladungsgekoppelter Speicher in Kameras
SERS	<i>surface enhanced Raman spectroscopy</i> , oberflächenverstärkte Raman–Spektroskopie
UV/Vis	<i>ultraviolet/visible</i> , ultraviolettes/sichtbares Licht
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> , magnetische Kernresonanz
TMS	Tetramethylsilan
A_nX_m	Spinsystem aus zwei Gruppen mit n bzw. m äquivalenten Kernen unterschiedlicher chemischer Verschiebung
A_nB_m	Spinsystem aus zwei Gruppen mit n bzw. m äquivalenten Kernen ähnlicher chemischer Verschiebung

Quantenchemie

DFT	Dichtefunktionaltheorie
HF	Hartree–Fock–Methode
B3LYP	Becke–3–Lee–Yang–Parr–Hybridfunktional
BPW91	Becke–Perdew–Wang–91–Hybridfunktional
B88	Becke–88–Funktional
LDA	<i>local density approximation</i> , Näherung basierend auf der lokalen Elektronendichte
LSD	<i>local spin density</i> , lokale Spin–Dichte–Näherung
GGA	<i>generalized gradient approximation</i> , angepasste Gradienten–Näherung

Abkürzungsverzeichnis

G2	Sammlung experimentell bestimmter Daten kleiner Moleküle zur Evaluierung quantenchemischer Methoden
STO	<i>Slater type orbital</i> , Slater-Typ-Orbital
GTO	<i>Gaussian type orbital</i> , Gauss-Typ-Orbital
CGF	<i>contracted gaussian function</i> , reduzierte Gauss-Funktion
ECP	<i>effective core potential</i> , effektives Rumpfpotential
SDD	Stuttgart-Dresden-Basissatz
HHWB	halbe Breite eines Signals in halber Höhe (halbe Halbwertsbreite)
PED	<i>potential energy distribution</i> , Verteilung der potentiellen Energie

Normalmoden

ν	Streckschwingung (<i>stretching</i>)
δ	Deformationsschwingung (<i>bending</i>), im engeren Sinne Scherschwingung
τ	Torsionsschwingung (<i>twisting</i>)
ω	Wiegenschwingung (<i>wagging</i>)
ρ	Kippschwingung (<i>rocking</i>)
\square_s	Index für eine symmetrische Schwingung
\square_{as}	Index für eine asymmetrische Schwingung
\square_{ip}	Index für eine <i>In-Plane</i> -Schwingung
\square_{op}	Index für eine <i>Out-of-Plane</i> -Schwingung

Formelzeichen

α	Polarisierbarkeit
a	isotrope Polarisierbarkeit
β	empirischer Parameter des B88-Funktional
γ	anisotrope Polarisierbarkeit
c	Lichtgeschwindigkeit
δ	chemische Verschiebung
D_0	Dissoziationsenergie
ε_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
E	Energie
\square_{eq}	Index für den Gleichgewichtszustand
F	Hesse-Matrix
f_g	Gewichtungsfaktor
h	Plancksches Wirkungsquantum, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$
I	Raman-Spektroskopie: Intensität, NMR-Spektroskopie: Kernspin
Ir	Strahlungsflussdichte

J	DFT: Coulomb–Wechselwirkung, NMR–Spektroskopie: Kopplungskonstante
k	Boltzmann–Konstante
λ	Spektroskopie: Wellenlänge, DFT: Korrelationsanteil
μ	Übergangsdipolmoment
m_I	magnetische Spinquantenzahl
ν	Frequenz
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
N, n	Zahl der Kerne bzw. Elektronen eines Moleküls
N_{ges}	Zahl der Moleküle im Streuvolumen
Ψ	elektronische Wellenfunktion
ρ	Elektronendichte
R, r	Kern– bzw. Elektronenabstände
σ	Elektronenspin
S	Raman–Streuaktivität
T	Thermodynamik: Temperatur, DFT: Funktional der kinetischen Energie
t	Zeit
V	potentielle Energie
v	Schwingungsquantenzahl
χ	Kernwellenfunktion
x_{eq}	Anharmonizitätskonstante

Ruthenium–Komplexe

$(tbbpy)_2Ru(dcb)$ Bis–(4,4′–di–tert–butyl–2,2′–bipyridin)–Ru ²⁺ –(4,4′–dicarboxylato–2,2′–bipyridin)
$(tbbpy)_3Ru$	[Tris–(4,4′–di–tert–butyl–2,2′–bipyridin)–Ru ²⁺](PF ₆ [–]) ₂
$(tbbpy)_2Ru(tmbi)$ [Bis–(4,4′–di–tert–butyl–2,2′–bipyridin)–Ru ²⁺ –(5,6,5′,6′–tetramethyl–2,2′–bibenzimidazolot)](PF ₆ [–]) ₂
$[(tbbpy)_2Ru(tmbi)]_2[Pd(allyl)]_2$ Bis–[bis–(4,4′–di–tert–butyl–2,2′–bipyridin)–Ru ²⁺ –(5,6,5′,6′–tetramethyl–2,2′–bibenzimidazolot)]–bis–{[1,3–allyl]–Pd ²⁺ }(PF ₆) ₂
$(dmcb)_2Ru(bpm)$ [(4,4′–Dimethoxycarbonyl–2,2′–bipyridin) ₂ –Ru ²⁺ –(2,2′–bipyrimidin)](PF ₆ [–]) ₂

$[(\text{dmcb})_2\text{Ru}(\text{bpm})][\text{PdCl}_2]$	
.....	$[(4,4'\text{-Dimethoxycarbonyl-2,2'\text{-bipyridin})}_2\text{-Ru}^{2+}\text{-(2,2'\text{-bipyrimidin})}][\text{PdCl}_2](\text{PF}_6^-)_2$
$(\text{dmcb})_2\text{Ru}(\text{phenO}_2)$	
.....	$[(4,4'\text{-Dimethoxycarbonyl-2,2'\text{-bipyridin})}_2\text{-Ru}^{2+}\text{-(1,10-phenanthrolin-5,6-dion)}](\text{PF}_6^-)_2$
$(\text{dcb})_2\text{Ru}(\text{dppz})$	
.....	$[(4,4'\text{-Dicarboxylato-2,2'\text{-bipyridin})}_2\text{-Ru}^{2+}\text{-(dipyridophenazin)}](\text{Na}^+)_2$
$(\text{dmcb})_2\text{Ru}(\text{tpphz})$	
.....	$[(4,4'\text{-Dimethoxycarbonyl-2,2'\text{-bipyridin})}_2\text{-Ru}^{2+}\text{-(tetrapyriddophenazin)}](\text{PF}_6^-)_2$
MLCT	<i>metal-to-ligand charge transfer</i> , Metall-Ligand-Ladungsverschiebung
ISC	<i>inter system crossing</i> , Singlett-Triplett-Übergang
CT	<i>charge transfer</i> , Ladungsverschiebung
ICCT	<i>inter center charge transfer</i> , Metall-Metall-Ladungsverschiebung

Zink-Komplexe

15N4	1,4,8,12-Tetraaza-pentadecan
$(15\text{N}4)\text{Zn}(\text{SBn})$	$[(15\text{N}4)\text{Zn}(\text{SBn})]^+[\text{ClO}_4]^-$
$(15\text{N}4)\text{Zn}(\text{CS}_3\text{Bn})$	
.....	$[(15\text{N}4)\text{Zn}(\text{CS}_3\text{Bn})]^+[\text{ClO}_4]^-$
$(15\text{N}4)\text{Zn}(\text{CO}_2\text{SBn})$	
.....	$[(15\text{N}4)\text{Zn}(\text{CO}_2\text{SBn})]^+[\text{ClO}_4]^-$
$(15\text{N}4)\text{Zn}(\text{COS}_2\text{Bn})$	
.....	$[(15\text{N}4)\text{Zn}(\text{COS}_2\text{Bn})]^+[\text{ClO}_4]^-$
allgemein:	
XNY	X-teiliger Makrozyklus mit Y Stickstoff-Atomen
$(\text{XNY})\text{Zn}(\text{SBn})$	$[\text{XNY}]\text{Zn}(\text{SBn})^+[\text{ClO}_4]^-$
$(\text{XNY})\text{Zn}(\text{CO}_n\text{S}_m\text{Bn})$	
.....	$[(15\text{N}4)\text{Zn}(\text{CO}_n\text{S}_m\text{Bn})]^+[\text{ClO}_4]^-$ mit n = Zahl der Sauerstoff- und m = Zahl der Schwefel-Atome

Kapitel 1

Einleitung

Die Forschung des Menschen orientiert sich an den Vorbildern der Natur [1], wenn er z. B. Solarzellen oder neuartige chemische Prozesse [2] und Analysemethoden [3] entwirft. Viele natürliche Strukturen und Abläufe, die als Vorbilder für chemische Reaktionen dienen könnten, sind jedoch bisher nur teilweise aufgeklärt. Gerade komplexe, enzymatische Zyklen, die in der Natur mit hoher Effizienz und Selektivität ablaufen, entziehen sich noch immer der detaillierten Betrachtung und damit oft auch einer erfolgreichen Modellierung. Im Hinblick auf das sich wandelnde Klima hat dabei besonders das Verständnis der Photosynthese eine hohe Priorität. Einerseits liefert eine möglichst effiziente Umwandlung von Sonnenlicht in elektrischen Strom umweltfreundliche Energie, andererseits bietet das Verständnis der Bindung von Kohlendioxid in Kohlenhydraten auf lange Sicht das Potential, den Gehalt der Atmosphäre an CO_2 aktiv zu beeinflussen.

In der vorliegenden Arbeit stehen zwei Aspekte der artifiziellen Photosynthese im Mittelpunkt: Die Umwandlung von Licht in elektrische oder chemische Energie mit Hilfe von Ruthenium-Komplexen und die Bindung kleiner Heterocumulene an Zink-Komplexe als Teilschritt eines möglichen Katalysezyklus zur Erzeugung von Wertstoffen aus einfachen, leicht zugänglichen Grundbausteinen.

Die Umwandlung von Sonnenlicht in elektrische Energie findet derzeit im Allgemeinen über Solarzellen statt, die aus hochreinem Silizium bestehen, dessen Herstellung energetisch aufwendig ist. Da der erreichbare Wirkungsgrad begrenzt ist, [4–6] ist eine mehrjährige Laufzeit der Zellen erforderlich, um eine positive Energiebilanz zu erreichen. [7] Auf der anderen Seite zeigt das Vorbild der Natur, dass Metallkomplexe, die Energie absorbieren und gezielt übertragen, sogenannte Antennen-Moleküle (wie z. B. Chlorophyll), sehr gut zur Umwandlung von Licht in Strom oder chemische Energie geeignet sind. Dabei reichen auch geringste Mengen Sonneneinstrahlung für die Photosynthese aus, sodass Meeresalgen bis in Wassertiefen von 268 m gefunden werden können. [8]

Die Entwicklung neuartiger Solarzellen auf Basis von Metallkomplexen ist daher beson-

ders im Hinblick auf die Effizienz der Energieumwandlung interessant. Dabei spielen zum Einen dem natürlichen Vorbild nahestehende Zink–Porphyrine [9–12] eine Rolle, die sich durch hohe Absorptionskoeffizienten und schnelle Energie– bzw. Elektronentransferprozesse auszeichnen. Diese Komplexe können durch Brückenmoleküle leicht zu Supramolekülen verknüpft werden, in denen der Energietransfer hocheffizient abläuft. Zum Anderen gewinnen Polypyridyl–Ruthenium–Komplexe immer mehr an Bedeutung in der Modellierung photosynthetischer Prozesse, da sie ebenfalls effizient Licht absorbieren können, photostabil sind und ihre allgemeine Photochemie bereits sehr gut verstanden ist. [9, 13–25]

Normalerweise findet durch elektronische Anregung eines Ruthenium–Komplexes im sichtbaren Spektralbereich ein Elektronentransfer vom Zentralatom zu einem der Liganden (sog. MLCT–Übergang, *metal to ligand charge transfer*) statt. An diesen ¹MLCT–Übergang schließt sich oft ein Singulett–Triplet–Übergang an. [14] Solche *Intersystem–Crossing*–Übergänge (ISC) kommen zustande, wenn sich die Potential–Hyperflächen elektronisch angeregter Zustände verschiedener Multiplizität schneiden und die Spin–Umkehr durch eine hohe Spin–Bahn–Kopplung ermöglicht wird. Da die Spin–Bahn–Kopplung von der Kernladung abhängig ist, tritt sie besonders bei schweren Atomen wie z. B. Ruthenium auf.

Aufgrund des erreichten Triplet–Zustands kann der Rückfall in den elektronischen (Singulett)–Grundzustand nur langsam erfolgen, da er nun Spin–verboten ist, wegen der hohen Energiedifferenz aber nicht durch Molekülschwingungen erleichtert werden kann. Somit können schnellere Konkurrenzprozesse wie Ladungs– oder Energietransfers im angeregten Zustand ablaufen. Diese Übertragungsprozesse haben oft sehr hohe Quantenausbeuten und sind für die Anwendung in Solarzellen oder in der lichtinduzierten Katalyse geeignet.

Da im Allgemeinen ein bestimmter Relaxationskanal erwünscht ist, müssen Liganden und Bestrahlungswellenlänge aufeinander abgestimmt werden. Die Effizienz der ablaufenden photochemischen Prozesse wird dadurch bestimmt, dass die gewünschte Photodynamik um Größenordnungen schneller abläuft als störende Konkurrenzprozesse. Ein rationelles Design photoaktiver Systeme erfordert somit die komplette Berücksichtigung aller elektronischen Relaxations– und Reaktionskanäle, also der Struktur–Dynamik–Beziehungen des Systems.

Mittels UV/Vis–Absorptions–Spektroskopie kann zum Beispiel die Lage der Übergänge eines Solarzellen–Farbstoffes im sichtbaren Spektralbereich bestimmt werden. [26] Auch eine Überlappung verschiedener elektronischer Übergänge kann in einigen Fällen detektiert werden. Solche Überschneidungen können dazu führen, dass verschiedene Relaxationskanäle zugänglich sind, was die Quantenausbeute des gewünschten Kanals senkt. Auf Basis der UV/Vis–Absorptions–Ergebnisse können geeignete Anregungswellenlängen für

die Resonanz-Raman-Spektroskopie ausgewählt werden, mit denen gezielt in bestimmte UV/Vis-Absorptions-Maxima wie z. B. den langwelligsten Übergang angeregt wird.

Wie bereits beschrieben, entspricht der langwelligste Übergang eines Polypyridyl-Ruthenium-Komplexes meist einer Ladungsverschiebung vom Metall zum Liganden. Die aus der UV/Vis-Absorptions-Spektroskopie gewonnene Kenntnis der Lage des $^1\text{MLCT}$ -Übergangs allein ist aber nicht ausreichend zur Charakterisierung des Systems, da in den meist verwendeten heteroleptischen Komplexen verschiedene Liganden als Ziel des Ladungstransfers in Frage kommen.

Während ein Teil der Liganden als Komplexgerüst oder zur Verankerung auf einer Oberfläche dient, soll der Fluss der Ladung gerichtet auf einen bestimmten Liganden erfolgen, der besondere Eigenschaften aufweist. Von diesem Liganden aus kann dann beispielsweise eine Elektronenübertragung in einer Solarzelle oder die Weitergabe der Energie bzw. des Elektrons an ein zweites, katalytisch aktives Metallzentrum stattfinden. [27]

Um die Richtung des Ladungstransfers zu untersuchen oder zwischen eng beieinander liegenden elektronischen Übergängen zu unterscheiden, ist also eine Methode nötig, die bei verschiedenen Wellenlängen benutzt werden kann und Informationen über die Elektronendichte des Moleküls liefert. Beide Voraussetzungen werden von der Resonanz-Raman-Spektroskopie erfüllt. [28]

Durch die Kopplung eines elektronischen Übergangs mit dem Raman-Streueffekt ergibt sich eine selektive Signalverstärkung Franck-Condon-aktiver Moden. Da die Verstärkung eines Signals von der Änderung der Geometrie des angeregten Zustands gegenüber dem Grundzustand abhängt, werden im Resonanz-Raman-Spektrum die Moden desjenigen Liganden besonders hervortreten, auf den der Ladungstransfer erfolgt, da dessen Struktur gestört wird, während nicht betroffene Liganden kaum strukturelle Änderungen erfahren.

Aufgrund der hohen Struktursensitivität der Raman-Spektroskopie können mit dieser Methode auch strukturell ähnliche Liganden eines Komplexes unterschieden werden. Daher wurde in dieser Arbeit die Resonanz-Raman-Spektroskopie zur Untersuchung der Franck-Condon-Region verschiedener Ruthenium-Komplexe herangezogen (siehe Kapitel 4.2 und 4.3). Auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse kann wiederum durch Einführung geeigneter Substituenten die Lage der verschiedenen elektronischen Übergänge so beeinflusst werden, dass im Bereich der Bestrahlung nur die erwünschte Anregung stattfindet. Dabei beeinflussen auch die nicht direkt am gewünschten elektronischen Übergang beteiligten Liganden die Photochemie des gesamten Komplexes, da sie das Redox-Potential des Zentralatoms gegenüber dem freien Metallion verändern.

Von Rau et al. konnte bereits gezeigt werden, dass hetero-oligonukleare Polypyridyl-Ruthenium-Komplexe die lichtinduzierte Erzeugung von Wasserstoff erlauben, der in

Brennstoffzellen zum Beispiel Fahrzeuge antreiben kann. [27] In diesen Systemen ist neben dem unmittelbaren Anregungsprozess auch der weitere Verlauf der Relaxation von besonderem Interesse.

Im Vergleich mit mehreren Vorstufen wird in der vorliegenden Arbeit geklärt, welchen Einfluss die Komplexierung mit Palladium auf die initiale Photochemie des betrachteten Komplexes $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{tmbi})]_2[\text{Pd}(\text{allyl})]_2$ hat und ob eine Ladungs- oder Energie-Übertragung auf die Palladium-Zentren stattfindet, was eine Anwendung als lichtinduzierter Katalysator ermöglicht (siehe Kapitel 4.2). Zur Aufklärung der Abläufe in den ersten Pikosekunden nach der elektronischen Anregung ist der Einsatz ultrakurzzeitspektroskopischer Methoden notwendig. [29–32] Derartige Untersuchungen ergänzen die in dieser Arbeit durchgeführten Resonanz-Raman-Experimente (siehe Kapitel A). [29, 33]

Da sowohl die Energiegewinnung als auch die lichtinduzierte Katalyse von einer Immobilisierung des Komplexes profitieren, werden außerdem Untersuchungen an auf Titandioxid-Oberflächen gebundenen Komplexen durchgeführt. Beispielsweise wird der Komplex in farbstoffsensibilisierten (Grätzel-)Solarzellen [34, 35] an eine Halbleiterschicht TiO_2 gebunden und ist von einer Redox-Lösung umgeben. Durch das eingestrahelte Licht erfolgt eine Anregung zum Bindungsliganden und damit eine Oxidation des Zentralatoms. Der Ligand gibt das Elektron in die Halbleiterschicht ab, die ihrerseits mit einer Elektrode verbunden ist, an der die Zellspannung abgegriffen werden kann. Die zweite Elektrode gibt die Elektronen in das gelöste Redox-System zurück, das den Komplex wieder reduziert und eine erneute Anregung ermöglicht. [34, 35]

Auch für photoinduzierte, intermolekulare Katalyseprozesse ist eine Komplex-Elektroden-Verbindung zur Aktivierung der Katalyse notwendig. [36] In intramolekularen, oligonuklearen Komplexen können beispielsweise die Wände eines Reaktors mit dem Katalysator verkleidet werden. Im diskontinuierlichen Betrieb wäre auch eine Immobilisierung auf TiO_2 -Nanopartikeln vorstellbar, sodass der Komplex am Ende der Reaktion leicht abgetrennt werden kann.

Es ist also in beiden Fällen von Interesse, ob und wie die Bindung an eine Titandioxid-Schicht die Photochemie des betrachteten Komplexes beeinflusst. Dazu werden Resonanz-Raman-spektroskopische Vergleichsmessungen zwischen Komplex-beladenen Schichten und dem freien, ungelösten Komplex durchgeführt, um die Richtung des $^1\text{MLCT}$ -Übergangs im freien Komplex und im gebundenen Zustand zu untersuchen (siehe Kapitel 4.3). Dabei steht der Einfluss verschiedener Strukturelemente wie Ligandengröße und weiterer Metallzentren auf die Photochemie der freien und gebundenen Komplexe im Mittelpunkt.

Um die Elektronenübertragung möglichst effizient zu gestalten, ist es aber auch wesentlich, die genaue Art der Bindung zu kennen und sie durch geeignete Vorbehandlung der Titandioxid-Schichten mit Lösungen verschiedener pH-Werte bestimmen zu können.

Als Bindungsgruppe wurden in der vorliegenden Arbeit Carbonsäure-Funktionen verwendet, die sich leicht mit TiO_2 verknüpfen lassen.

Da diese Gruppen sehr polar sind, sind ihre Schwingungen stark infrarot-aktiv. Zur Aufklärung des Bindungsmotivs wurde daher die ATR-IR-Spektroskopie (ATR: *attenuated total reflection*, abgeschwächte Totalreflektion) herangezogen. Bei dieser Methode wird die ebene, komplexhaltige Schicht auf einen trapezförmigen Kristall gepresst. Durch mehrfache Totalreflektion innerhalb des Kristalls ist es möglich, das Spektrum einer dünnen Oberflächenschicht der Probe aufzunehmen. [26] Da der Komplex als Monolage auf der Titandioxid-Schicht vorliegt, ist die Methode optimal geeignet, um die gewünschten Informationen über das Bindungsmotiv zu erhalten (siehe Kapitel 4.1).

Während die Sonnenenergie in einer Solarzelle in elektrische Energie umgewandelt wird, nutzen Pflanzen die Photosynthese zur Erzeugung von Kohlenhydraten aus Wasser und Kohlendioxid. Einer der ersten Schritte auf diesem Weg ist die Umwandlung von CO_2 in Hydrogencarbonat durch das Enzym Carboanhydrase. [37] Auch für den Menschen ist der Synthesebaustein Kohlendioxid interessant: Wäre man in der Lage, aus dem Treibhausgas chemische Wertstoffe zu erzeugen, hätte man nicht nur eine neue Rohstoffquelle erschlossen, sondern könnte auch die Menge des Gases in der Atmosphäre senken. In dieser Arbeit wird eine Reihe von Zink-Komplexen untersucht, die der Carboanhydrase nachempfunden sind.

Ebenso wie im natürlichen Vorbild bildet ein zweifach positiv geladenes Zink-Ion das Zentrum des Komplexes. Daran koordinieren in der Carboanhydrase mehrere Histidin-Reste des umgebenden Proteins. In den untersuchten Komplexen wurden aliphatische Azamakrozyklen eingesetzt, um das Zink-Ion in einem Käfig zu binden, der jedoch ebenso wie ein Protein nicht starr ist, sondern sich veränderten Umgebungsbedingungen durch Konformationsänderungen anpassen kann. Das aktive Zink-Zentrum in der Carboanhydrase koordiniert neben Histidin einen Hydroxid-Liganden. Aufgrund der höheren Stabilität wurde in den untersuchten Komplexen ein schwefelhaltiger Benzylthiolat-Ligand verwendet. So kann die Insertionsreaktion eines Heterocumulens in die Zink-Schwefel-Bindung ohne anschließende Ablösung des Produktes untersucht werden.

Zur Untersuchung der Reaktion zwischen einem Festkörper und einem Gas wie CO_2 oder OCS wurden verschiedene Druckzellen entwickelt. [38,39] Im Gegensatz zu den in der Literatur [40–43] beschriebenen *anvil cells* sind die entwickelten Zellen auf einen Druck bis maximal 3000 bar begrenzt, weisen jedoch ein höheres Probenvolumen auf und sind leicht handhabbar (siehe Kapitel 3.1.4). Als spektroskopische Methode stand bei der Entwicklung der Druckzellen aufgrund der hohen Struktursensitivität die Raman-Spektroskopie im Mittelpunkt, die Zellen sind jedoch prinzipiell auch für UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen oder Fluoreszenz-Messungen geeignet.

Die mittels Raman-Spektroskopie gewonnenen Erkenntnisse über die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der untersuchten Zink-Komplexe und ihre Reaktivität gegenüber den Heterocumulenen CO_2 , CS_2 und OCS helfen dabei, diesen Reaktionsschritt zu optimieren, um die Komplexe später in einen katalytischen Zyklus einbinden zu können (siehe Kapitel 5).

Unterstützt wird die Auswertung der schwingungsspektroskopischen Daten in dieser Arbeit durch quantenchemische Rechnungen, um die komplexen Spektren großer organische Moleküle detailliert zuordnen zu können. Zu diesem Zweck wurden DFT-Rechnungen durchgeführt, da diese im Vergleich zu den wellenfunktionsbasierten Methoden weniger Rechenzeit erfordern und die Elektronenkorrelation berücksichtigen. [44] Ohne derartige Berechnungen bleibt die Bandenzuordnung aufgrund der Vielzahl der Normalmoden oft vage und mehrdeutig.

Weiterhin wurden UV/Vis-Absorptions-spektroskopische und NMR-spektroskopische Messungen durchgeführt.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

Durch die Einwirkung elektromagnetischer Strahlung auf Materie kann es abhängig von der Wellenlänge der Strahlung zu verschiedenen Wechselwirkungen kommen. Während Röntgen-Strahlung in der Lage ist, Elektronen aus einem Molekül herauszuschlagen, können mittels UV- oder sichtbarem Licht lediglich energetisch höherliegende Elektronenkonfigurationen erreicht werden. Schwingungen können mittels Infrarot-Absorption oder durch Raman-Streuung angeregt werden. Bringt man Materie in ein Magnetfeld, wird die energetische Entartung der Kernspinzustände aufgehoben. Die entstehende geringe Energiedifferenz kann wiederum zur Absorption von Radiowellen führen. Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen der für diese Arbeit relevanten energetischen Übergänge zusammengefasst.

2.1 Elektronische Anregung

Löst man (näherungsweise) die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung [45]

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el} = E_{el} \cdot \Psi_{el} \quad (2.1)$$

für die Elektronen eines Moleküls¹, so erhält man die Energie-Eigenwerte E_{el} und die zugehörigen Wellenfunktionen Ψ_{el} , deren Quadrat die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen darstellt. Jedem Orbital ist somit ein diskreter Energie-Eigenwert zugeordnet. Unter Berücksichtigung der Hund'schen Regel und des Pauli-Prinzips werden die Orbitale im elektronischen Grundzustand beginnend mit der niedrigsten Energie paarweise mit Elektronen besetzt. Da formal aus zwei Atomorbitalen jeweils ein energetisch günstiges, bindendes und ein energetisch ungünstiges, antibindendes Molekülorbital entsteht, werden

¹Um die elektronische Schrödinger-Gleichung lösen zu können, müssen die Kern- und Elektronen-Koordinaten gemäß der Born-Oppenheimer-Näherung separiert werden.

zuerst die bindenden Orbitale besetzt, die zwischen zwei Atomen delokalisiert sind und die höchste Elektronendichte zwischen den Atomkernen aufweisen. Antibindende Orbitale zeigen dagegen eine Knotenebene zwischen den beteiligten Atomen. Atomorbitale, die nicht an der Bindungsbildung beteiligt sind (z. B. die freien Elektronenpaare von Stickstoff oder Sauerstoff), bleiben im Molekül stark am Atom lokalisiert (sogenannte nichtbindende Orbitale).

Vereinfacht betrachtet entstehen elektronisch angeregte Zustände, indem ein oder mehrere Elektronen ein energetisch ungünstigeres Orbital besetzen als nach den Besetzungsregeln für den Grundzustand vorgesehen. Durch die veränderte Verteilung der Elektronen verändert sich jedoch auch die Geometrie des Moleküls, auf diesen für die Resonanz-Raman-Spektroskopie relevanten Effekt wird in Kapitel 2.2.3 genauer eingegangen.

Durch die Besetzung energetisch ungünstiger Orbitale ist die Energie angeregter Zustände höher als die des Grundzustands. Da sich jeder Elektronenkonfiguration ein diskretes Energie-Niveau zuordnen lässt, kann gemäß der Resonanzbedingung

$$\Delta E = h\nu \tag{2.2}$$

nur durch die Absorption gewisser, diskreter Energiemengen $h\nu$ ein Übergang zwischen verschiedenen Elektronenkonfigurationen stattfinden. Diese Energiemengen entsprechen normalerweise elektromagnetischer Strahlung im ultravioletten oder sichtbaren Spektralbereich. Organische Moleküle sind dabei, abhängig von dem beteiligten Elektron und der aufgewendeten Energie, zu verschiedenen Arten von Übergängen befähigt.

Elektronen aus Einfachbindungen können in ihr zugehöriges antibindendes Orbital angeregt werden. Diese sogenannten $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge erfordern jedoch viel Energie, sodass die zugehörigen Banden im Vakuum-UV-Bereich liegen. Auch der Übergang nichtbindender Elektronen in σ^* -Orbitale führt meist zu Banden unterhalb von 200 nm.

Dagegen treten $\pi \rightarrow \pi^*$ - und $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge, also Übergänge aus Doppelbindungen oder freien Elektronenpaaren in antibindende Orbitale von Doppelbindungen, meist zwischen 200 und 700 nm auf. Je mehr konjugierte Mehrfachbindungen ein Molekül aufweist, je größer also sein Chromophor ist, desto weniger Energie ist für diese Übergänge nötig.

Metallkomplexe können überdies auch *Charge-Transfer*-Übergänge zeigen, deren Banden sehr intensiv sind. Für die Lage der Übergänge ist sowohl die Aufspaltung der Atomorbitale des Zentralatoms im Ligandenfeld als auch die Energie der Ligandenorbitale von Bedeutung. Bei den in dieser Arbeit untersuchten oktaedrischen Ruthenium-Komplexen werden die 4d-Orbitale in drei energetisch günstige t_{2g} - und zwei energetisch ungünstigere e_g -Orbitale aufgespalten. Die 5s- und 5p-Niveaus werden im Komplex energetisch angehoben, können mit sichtbarem Licht allerdings nicht erreicht werden.

Zwischen den aus den d-Orbitalen hervorgegangenen Komplex-Orbitalen befinden sich die π^* -Orbitale der Liganden, während ihre σ - und π -Orbitale tiefer liegen. Somit sind zwischen den beschriebenen Energieniveaus Metall-Metall-Übergänge (*metal centered*, MC) und Ligand-Ligand-Übergänge (*ligand centered*, LC) denkbar, aber auch *Charge-Transfer*-Übergänge zwischen Ligand und Metall (*ligand-to-metal charge transfer*, LMCT) oder Metall und Ligand (*metal-to-ligand charge transfer*, MLCT). Derartige Übergänge zwischen dem Metallatom und den Liganden entsprechen einer intramolekularen Redox-Reaktion. [22, 46] Aufgrund der relativen Lage der beteiligten Niveaus haben die langwelligsten Übergänge $^1\text{MLCT}$ -Charakter, da sie von den t_{2g} - zu den π^* -Orbitalen der Liganden stattfinden.

In homoleptischen Ruthenium-Komplexen sollte daher ein einzelner Übergang zwischen 400 und 500 nm das UV/Vis-Spektrum dominieren. In der Praxis werden aber oft mehrere überlappende Banden beobachtet, da einerseits die lokale Umgebung (zum Beispiel in Bezug auf Lösungsmittel und Polarität) und Orientierung des Komplexes die Bandenlage beeinflusst und andererseits mehrere π^* -Niveaus zur Verfügung stehen können [36, 47–49]. In heteroleptischen Komplexen steuern verschiedene Liganden ihre Niveaus bei, überdies wird die streng oktaedrische Komplexgeometrie aufgebrochen, sodass eine Vielzahl an MLCT-Übergängen möglich ist.

2.2 Schwingungsanregung

Im Vergleich zur elektronischen Anregung erfordert die Anregung von Schwingungen weniger Energie, sodass Infrarot-Strahlung bis etwa 0.5 eV (4000 cm^{-1}) hierzu ausreichend ist. Betrachtet man das Molekül als harmonischen Oszillator, kann die zugehörige Schrödinger-Gleichung analytisch gelöst werden. Es ergeben sich Schwingungseigenzustände mit den Energien

$$E_v = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right). \quad (2.3)$$

Dabei ist $h\nu_0$ der Abstand zweier Energieniveaus und v die Schwingungsquantenzahl. Die zugehörigen Wellenfunktionen für $v = 0 \dots 6$ sind in **Abb. 2.1** links und die zugehörigen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten rechts dargestellt. Bereits aus **Gl. 2.3** folgt, dass die Schwingungsenergie für $v = 0$ größer als Null ist. Diese Nullpunktsenergie führt dazu, dass die Atome eines Moleküls auch im Schwingungsgrundzustand stets um ihre Gleichgewichtslage oszillieren. Ein weiterer wichtiger Unterschied zwischen der quantenmechanischen Betrachtung und der klassischen Mechanik ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons, die außerhalb der parabelförmigen Potentialkurve im harmonischen Oszillator größer als Null ist. Zudem liegt das Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit für

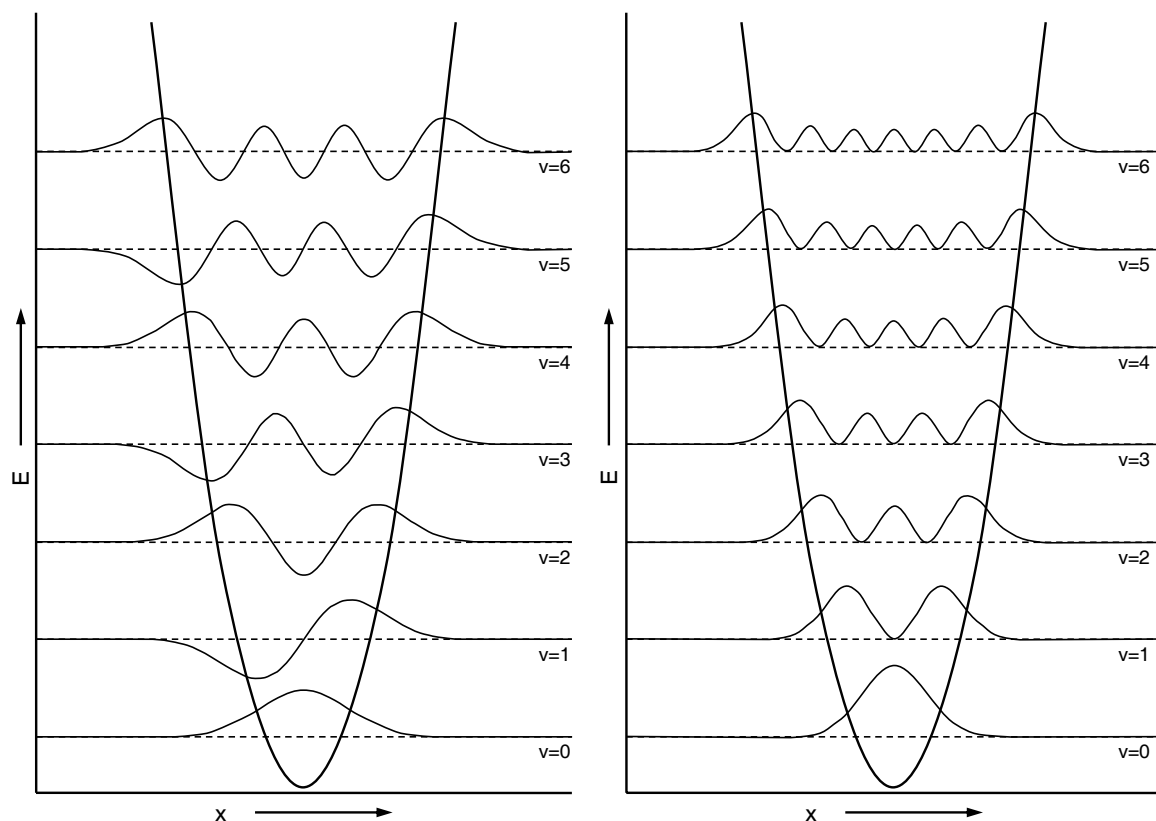


Abbildung 2.1: Schwingungswellenfunktionen (links) und Aufenthaltswahrscheinlichkeiten (rechts) des harmonischen Oszillators.

$v = 0$ nicht an den Umkehrpunkten des Oszillators, sondern am Gleichgewichtsabstand der betrachteten Normalkoordinate x .

Abb. 2.1 zeigt aber auch die Schwäche des Modells bei der Beschreibung von Molekülen: Der quadratische Zusammenhang zwischen der Auslenkung aus der Gleichgewichtslage und der Energie erlaubt keinerlei Bindungsdissoziation durch Zufuhr großer Energiemengen. Vielmehr wird von realen Potentialkurven ein anderes Verhalten für sehr große und sehr kleine Atomabstände erwartet. Für große Atomabstände sollte sich die Potentialkurve der Energie zweier nicht wechselwirkender Atome annähern und nicht, wie im harmonischen Oszillator, unendlich groß werden. Bringt man die Atome eines Moleküls immer enger zusammen, sollte die Energie durch die Abstoßung der positiv geladenen Atomkerne stetig steigen, die Kurve sollte sich asymptotisch an die y -Achse annähern. Der harmonische Oszillator ist also lediglich in der Nähe des Gleichgewichtsabstands eine akzeptable Näherung des Schwingungsverhaltens. [44]

Die beschriebenen Abweichungen (die sogenannten Anharmonizitäten) lassen sich kompensieren, indem statt des harmonischen Oszillators ein Morse-Potential verwendet wird.

Die Energie der Schwingungsniveaus geht damit über in

$$E_v = h\nu \left\{ \left(v + \frac{1}{2} \right) - \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \cdot x_{eq} \right\} \quad \text{und folglich} \quad (2.4)$$

$$\Delta E_v = h\nu \{ 1 - 2x_{eq}(v+1) \}, \quad (2.5)$$

wobei x_{eq} die Anharmonizitätskonstante ist. Somit hängt der Abstand der Energieniveaus von v ab, die Niveaus liegen immer enger beieinander, je größer die Schwingungsquantenzahl v wird. Aufgrund der Dissoziationsenergie D_0 des Morse-Potentials [50]

$$V = hc \left(D_0 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{2} x_{eq} \right) \tilde{\nu} \right) \left(1 - \exp \left[- \frac{\sqrt{2hc\tilde{\nu}\mu} (r - r_{eq})}{2\hbar\sqrt{D_0 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{2} x_{eq} \right)}} \right] \right)^2 \quad (2.6)$$

(mit r : Bindungslänge, r_{eq} : Gleichgewichtsabstand, μ : reduzierte Masse) gibt es nur eine begrenzte Anzahl an Schwingungsniveaus. Wird mehr Energie zugeführt, dissoziiert das Molekül.

Durch die Vorgabe gequantelter Energieniveaus kann die Übergangsenergie ΔE wie bei der elektronischen Anregung nur gewisse Beträge annehmen. Diese werden zusätzlich durch Auswahlregeln beschränkt. So lässt sich für den harmonischen Oszillator aus dem Übergangsdipolmoment ableiten, dass nur Übergänge zwischen benachbarten Energieniveaus erlaubt sind. Durch die Einführung der Anharmonizität ist diese Auswahlregel im anharmonischen Oszillator jedoch nicht absolut gültig, es können auch Übergänge mit $\Delta v = \pm 2$ oder ± 3 mit geringerer Intensität beobachtet werden.

2.2.1 Infrarot-Absorption

Im Infrarot-Spektrum können nur diejenigen Normalmoden (siehe dazu Kapitel 2.4.3) beobachtet werden, bei denen sich das Dipolmoment während der Schwingung ändert. Je größer die Änderung, desto intensiver tritt die Bande im Spektrum auf. Somit zeigen besonders polare Gruppen wie Carbonyl-Gruppen oder Hydroxyl-Gruppen intensive Banden im Infrarot-Absorptions-Spektrum, während Gerüstschwingungen aliphatischer Kohlenstoffketten nur als schwache Banden auftreten. Anhand der charakteristischen Signale funktioneller Gruppen kann die IR-Absorptions-Spektroskopie strukturelle Informationen über ein unbekanntes Molekül liefern. Durch Vergleich eines unbekanntes Spektrums mit einer Spektrendatenbank (z. B. [51]) ist die konkrete Identifizierung einer Substanz möglich. Verschieben sich Banden während einer Reaktion, können für den Mechanismus relevante Strukturelemente ermittelt werden.

Meist werden in der IR-Spektroskopie feste Proben als KBr-Pressling in Transmission untersucht, wobei die Abschwächung des Probestrahls in Abhängigkeit von der Wellenzahl gemessen wird. Weit verbreitet sind *Fourier-Transform-Spektrometer*, die einen

großen Spektralbereich in kurzer Zeit aufzeichnen können. Durch die Verwendung eines Mikroskops sind ortsaufgelöste Messungen möglich. Die Untersuchung der Oberfläche nicht-IR-transparenter Proben kann durch die ATR-Technik (*attenuated total reflection*, abgeschwächte Totalreflektion) erfolgen. Dabei wird die Probe flach auf einen prismoiden Kristall gepresst. Entlang des Kristalls wird die IR-Strahlung mehrfach total reflektiert. Da das elektromagnetische Feld außerhalb des Kristalls nicht abrupt auf Null sinkt, kann es mit der Oberfläche der Probe wechselwirken, nicht jedoch mit tieferen Schichten ($> \lambda/2$). Durch die mehrfache Totalreflektion interagiert ein größerer Teil des IR-Lichts mit der Probe.

2.2.2 Der Raman-Effekt

Ebenso wie die IR-Absorptions-Spektroskopie ist die Raman-Spektroskopie eine schwingungsspektroskopische Methode. Anstelle der direkten Absorption nutzt man allerdings einen inelastischen Streuprozess [52], bei dem das betrachtete Molekül in einen anderen Schwingungsenergiezustand übergeht. Damit ein Übergang stattfinden kann, muss sich die Polarisierbarkeit α des Moleküls während der Schwingung ändern:

$$I\left(\frac{\pi}{2}\right) \sim I_r \cdot \alpha \cdot (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu})^4 \quad (2.7)$$

Dabei ist $I\left(\frac{\pi}{2}\right)$ die von der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ abhängige Intensität des Übergangs in 90° -Anordnung (also Messung des Streulichts senkrecht zum einfallenden Laserstrahl), I_r die Strahlungsflussdichte des Lasers und $\tilde{\nu}_0$ die Lage der betrachteten Schwingung. Aufgrund der im Vergleich zur IR-Spektroskopie abweichenden Auswahlregeln treten im Raman-Spektrum andere Banden intensiv hervor als im IR-Spektrum. Während stark polare Gruppen oft eher schwache Raman-Signale aufweisen, finden sich im *Fingerprint*-Bereich unterhalb von 2000 cm^{-1} viele mittlere bis starke Banden von Gerüstschwingungen. Dadurch lassen sich auch geringe Konformationsänderungen im Molekül erfassen. Ein weiterer Vorteil gegenüber der IR-Absorptions-Spektroskopie ist die Verwendung sichtbarer oder ultravioletter Anregungswellenlängen, für die viele Fenstermaterialien und Lösungsmittel durchlässig sind. Oft ist eine Probenpräparation unnötig.

Nachteilig ist dagegen die geringe Quantenausbeute des Raman-Effekts. Die meisten einfallenden Photonen durchlaufen einen Rayleigh-Streuprozess, bei dem sich das Schwingungsniveau und damit die Frequenz des Lichtes nicht ändert. Nur etwa jedes Millionste Photon führt zur Raman-Streuung. Da bei Raumtemperatur der Schwingungsgrundzustand am stärksten besetzt ist, ist die Stokes-Raman-Streuung am intensivsten, bei der das Molekül in einen höheren Schwingungszustand übergeht und das Anregungslicht Energie verliert. Mit geringerer Intensität tritt jedoch auch die Anti-Stokes-Raman-Streuung

auf, bei der das Molekül durch die Laserstrahlung in einen tieferen Schwingungszustand zurückfällt. Aufgrund der höheren Intensität wurde in dieser Arbeit Stokes–Raman–Streuung aufgezeichnet.

Wegen der geringen Quantenausbeute ist die Raman–Streuung anfällig für Überlagerung durch Fluoreszenz-Prozesse, deren Quantenausbeuten oft nahe 1 liegen. Selbst schwach fluoreszierende Substanzen oder geringe Mengen fluoreszierender Verunreinigungen können zu einer kompletten Überdeckung des Raman–Signals führen. Dieses Problem kann entweder durch Verwendung einer Anregungswellenlänge, bei der die Probe nicht in einen elektronisch angeregten, fluoreszierenden Zustand übergehen kann, oder durch Verstärkung des Raman–Effekts umgangen werden. Neben der Resonanz–Raman–Verstärkung (α steigt durch die Kopplung mit einem elektronischen Übergang, siehe folgenden Abschnitt) kann man sich beispielsweise die lokale Erhöhung des elektromagnetischen Feldes durch Metalloberflächen (z. B. SERS, *surface enhanced Raman spectroscopy*) zunutze machen oder kurzwelligeres Anregungslicht verwenden. Es ergibt sich somit eine Vielzahl von Messmethoden und Anwendungsgebieten für Raman–spektroskopische Techniken, die insbesondere von der technischen Entwicklung der Laser und der optischen Elemente in den letzten zwanzig Jahren profitieren. [53–55]

Um Raman– und IR–Spektren vergleichen zu können, wird die Intensität des gestreuten Lichts über der Energiedifferenz zwischen Anregungslaser und Streulicht aufgetragen.

2.2.3 Resonanz–Raman–Verstärkung

Im Fall der Resonanz–Raman–Spektroskopie wird eine Anregungswellenlänge verwendet, die zu einer elektronischen Absorption führt. Dadurch steigt die Polarisierbarkeit α um einige Größenordnungen, das Raman–Signal wird verstärkt (siehe **Gl. 2.7**). Diese Verstärkung ist jedoch selektiv und betrifft nur diejenigen Moden, die an den elektronischen Übergang gekoppelt sind. [54–57]

Abb. 2.2 zeigt den Ablauf eines Resonanz–Raman–Streuprozesses. Wie beim konventionellen Raman–Effekt erfolgt die Anregung aus dem Schwingungsgrundzustand. Da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit nahe am Gleichgewichtsabstand der beteiligten Bindungen am höchsten ist, liegt dort auch am wahrscheinlichsten der Anfangspunkt der Anregung. Aufgrund der Massenträgheit der Kerne erfolgt der Übergang senkrecht, d. h. die Änderung der Elektronenkonfiguration erfolgt aus Sicht der Atomkerne quasi instantan. Die angeregte Elektronenkonfiguration erfordert jedoch eine andere Molekülstruktur (meist mit höheren Bindungsabständen), sodass der Endpunkt der Anregung nicht im Minimum des angeregten Potentials liegt, sondern aufgrund der Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Umkehrpunkt eines angeregten Schwingungszustands. Da nicht alle Schwin-

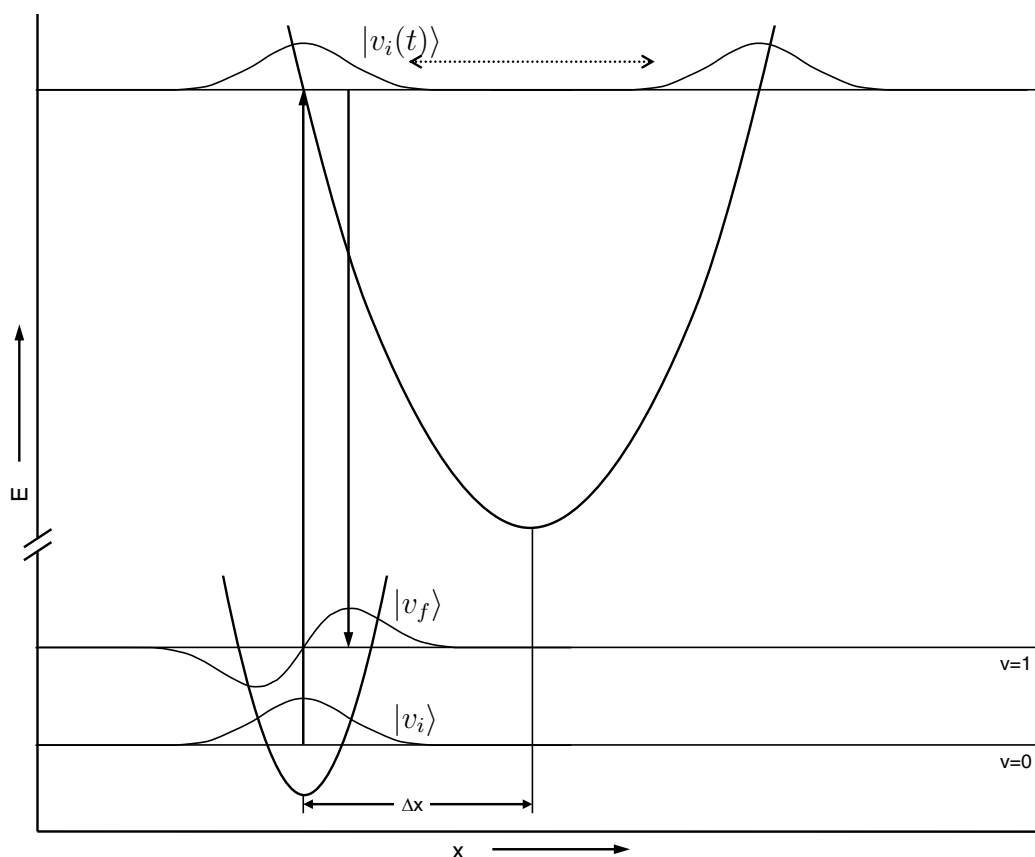


Abbildung 2.2: Resonanz-Raman-Streuung. Durch die elektromagnetische Strahlung wird das Wellenpaket des Schwingungsgrundzustands $v = 0$ auf das elektronisch angeregte Niveau transferiert, wo es propagiert. Der Rückfall in den elektronischen Grundzustand erfolgt an der Stelle, an der die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von $v = 1$ maximal ist.

gungsfreiheitsgrade auf diese Weise an den elektronischen Übergang gekoppelt sind, zeigen Resonanz-Raman-Spektren im Allgemeinen weniger Banden als konventionelle Raman-Spektren. [57]

Durch die elektronische Anregung wird also die Wellenfunktion des Schwingungsgrundzustands in den elektronisch angeregten Zustand übertragen. Da sich die Strukturen der elektronischen Zustände unterscheiden, ist Ψ_{el} keine Eigenfunktion des angeregten Zustands und somit keine stehende Welle, und es entsteht am Umkehrpunkt des angeregten Schwingungszustands ein propagierendes Wellenpaket. Dieses Wellenpaket bewegt sich innerhalb der Umkehrpunkte des angeregten Zustands und wird dabei gedämpft. Es kann jedoch unter Abgabe eines Stokes-Raman-Photons in den ersten angeregten Schwingungszustand des elektronischen Grundzustands zurückkehren, an dem das Überlappungsintegral $\langle v_i(t) | v_f \rangle$ groß ist. Die erzielte Intensitätsverstärkung kann bis zu 10^6 betragen und hängt proportional von der Änderung des Gleichgewichtsabstandes zwischen Grund- und angeregtem Zustand Δx ab. [57]

2.3 Anregung der magnetischen Kernresonanz

Kerne mit einer ungeraden Anzahl an Protonen und/oder Neutronen haben einen Kernspin $I \neq 0$. Ist sowohl die Zahl der Protonen als auch die der Neutronen ungerade, ist der Spin ganzzahlig, anderenfalls halbzahlig. Bei gerader Protonen- und Neutronenzahl tritt kein Kernspin auf. Aus dem Kernspin ergibt sich die Drehimpulskomponente $m_I \hbar$ um eine beliebige Achse, wobei $m_I = I, I - 1, \dots, -I$ betragen kann. In der Kernspin-Resonanz-Spektroskopie (*nuclear magnetic resonance*, NMR) werden im allgemeinen Kerne mit $I = \frac{1}{2}$ vermessen, insbesondere ^1H und ^{13}C , aber auch ^{19}F oder ^{31}P .

Die möglichen Kernspinzustände sind energetisch entartet, sodass eine Aufspaltung erzwungen werden muss, um aus dem Kernspin Informationen gewinnen zu können. Zu diesem Zweck wird an die Probe ein homogenes Magnetfeld angelegt. Dadurch wird die Entartung aufgehoben und die Kernspin-Niveaus spalten proportional zur Stärke des Magnetfelds geringfügig auf. Trotz des geringen Energieunterschieds ist die Besetzung des energetisch tieferen α -Spin-Zustands ($m_I = +\frac{1}{2}$) etwas höher als die des β -Zustands ($m_I = -\frac{1}{2}$), sodass eine Absorption im Radiowellenbereich erfolgen kann.

Wäre das angelegte äußere Magnetfeld das einzige, das auf die Probe einwirkt, so wäre die Resonanzfrequenz allein von diesem Magnetfeld abhängig. Da das Feld aber gleichzeitig einen elektronischen Bahndrehimpuls induziert, weicht das lokale Feld eines Kernes geringfügig vom angelegten Feld ab. Die Abweichungen sind dabei charakteristisch für verschiedene funktionelle Gruppen und wirken nur über wenige Bindungen hinweg. Somit kann ein Molekül mehrere verschiedene Frequenzen absorbieren, abhängig von seiner Struktur. Da die absorbierten Frequenzen von der angelegten Feldstärke, also einem Geräte-Parameter, abhängen, wird stattdessen die chemische Verschiebung δ angegeben:

$$\delta = \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \cdot 10^6, \quad (2.8)$$

wobei ν_0 einem internen Standard entspricht. In der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie wird als Standard meist Tetramethylsilan (TMS) verwendet, da es in vielen Lösungsmitteln löslich ist, wenig reaktiv ist und nur ein NMR-Signal zeigt.

Ist das angelegte Magnetfeld ausreichend groß, kann im NMR-Spektrum eine Feinstruktur beobachtet werden, da zwischen benachbarten Gruppen eine Kopplung auftritt. Sind die chemischen Verschiebungen der Gruppen sehr unterschiedlich, bilden sie ein $A_n X_m$ -Spinsystem, anderenfalls ein $A_n B_m$ -System. Für $A_n X_m$ -Spinsysteme kann die zu erwartende Feinstruktur leicht anhand des Pascal'schen Dreiecks vorhergesagt werden. Die Protonen in CH_3OH bilden zum Beispiel ein $A X_3$ -System², wobei das Signal des

²Die Wasserstoff-Atome der Methylgruppe haben zwar verschiedene Winkel zur OH-Gruppe und sind damit zu einem beliebigen Zeitpunkt nicht magnetisch äquivalent, durch die schnelle Rotation um die C-O-Bindung sind sie es jedoch im zeitlichen Mittel.

Protonen der Hydroxyl-Gruppe durch die drei Methyl-Protonen in vier Signale mit den Intensitätsverhältnissen 1:3:3:1 aufgespalten wird. Das Signal der Methylgruppe dagegen zeigt ein Dublett zweier gleichstarker Signale. Die Verhältnisse der Flächen der beiden Signale zueinander geben Aufschluss über die Zahl der beteiligten Kerne, das Dublett schließt also eine dreimal so große Fläche ein wie das Quadruplett. Anhand der gleich großen Abstände der einzelnen Signale eines Multipletts (aufgrund der identischen Kopplungskonstante J in beiden Fällen) kann geschlossen werden, welche Gruppen miteinander wechselwirken und somit benachbart sind.

Da die Signale eines A_nB_m -Spinsystems verschiedene Abstände haben und sich die Intensitätsverhältnisse nicht gemäß dem Pascal'schen Dreieck verhalten, ist die Zuordnung und Auswertung solcher Signale komplizierter. Ein einfaches AB-System zeigt beispielsweise vier Signale, von denen die rechten beiden und die linken beiden den gleichen Abstand haben. Die äußeren beiden und die inneren beiden haben jeweils die gleiche Intensität, wobei die inneren stärker sind als die äußeren. Gibt man die Lage der äußeren Signale δ_1 und δ_4 sowie das Intensitätsverhältnis zwischen inneren und äußeren Signalen $\frac{I_a}{I_i}$ vor, so ergibt sich die Lage der inneren Signale nach

$$\delta_{2/3} = \frac{\delta_1 + \delta_4}{2} \pm \frac{\delta_1 - \delta_4}{2} \cdot \frac{I_a}{I_i}. \quad (2.9)$$

Je näher also die inneren Signale beieinander liegen, desto intensiver sind sie im Vergleich zu den äußeren Signalen. [58]

Neben der Gewinnung struktureller Informationen über unbekanntes Proben eignet sich die NMR-Spektroskopie zur Detektion von Verunreinigungen. Ist die Struktur der Verunreinigung bekannt und findet man im NMR-Spektrum separierte Signale der Probe und ihrer Verunreinigung, kann auch eine Aussage über die Quantität der Kontamination getroffen werden.

2.4 Quantenchemie

2.4.1 Dichtefunktionaltheorie

Die wellenfunktionsbasierten Ansätze zur näherungsweise Lösung der zeitunabhängigen elektronischen Schrödinger-Gleichung versuchen, diejenige Wellenfunktion zu finden, die der niedrigsten Energie zugeordnet ist, da aufgrund der zugrundeliegenden mathematischen Beziehungen (Variationsprinzip) die wahre Wellenfunktion den geringsten Energie-Eigenwert hat. [45] Da aber nicht über alle physikalisch möglichen, unendlich vielen Wellenfunktionen gesucht werden kann, wird die Suche von vornherein auf die sogenannten

Slater-Funktionen begrenzt. [59] Diese Funktionen verhalten sich in vielen Aspekten physikalisch sinnvoll und stellen überdies die exakte Lösung eines hypothetischen Moleküls dar, in dem die Elektronen nicht miteinander wechselwirken. Es kann gezeigt werden, dass die exakte Wellenfunktion nicht in der Menge der Slater-Funktionen enthalten ist und das somit die wellenfunktionsbasierten Methoden, wie z. B. die Hartree-Fock-Methoden, stets einen systematischen Fehler aufweisen. [44, 60] Dieser Fehler verschwindet erst, wenn eine unendlich große Linearkombination aus verschiedenen Slater-Determinanten zur Beschreibung des Systems verwendet wird.

Im Gegensatz dazu nutzt die Dichtefunktionaltheorie den Ansatz, dass sich alle physikalischen und chemischen Eigenschaften eines Moleküls aus seiner Elektronendichte ρ ableiten lassen. Somit kann die Zahl der Variablen von $3 \cdot (N + n)$ (N sei die Zahl der Kerne und n die Zahl der Elektronen des Moleküls) auf die drei kartesischen Koordinaten gesenkt werden. [61] Für die Berechnung einer Molekülstruktur ist besonders die Energie von Bedeutung, da sie wie in den wellenfunktionsbasierten Methoden das Kriterium für das Erreichen der optimalen Struktur darstellt. Das von der korrekten Elektronendichte des Moleküls ρ_0 abhängige universale Funktional der Energie kann allgemein formuliert werden:

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] \quad (2.10)$$

wobei T die kinetische und E_{ee} bzw. E_{Ne} die potentielle Energie der Wechselwirkung der Elektronen untereinander bzw. der Elektronen und der Kerne bedeuten und der Index 0 die ungenäherte, exakte Lösung symbolisiert. Die ersten beiden Summanden können ihrerseits gemäß folgender Gleichungen weiter zerlegt werden:

$$T[\rho_0] = T_S[\rho_0] + T_C[\rho_0] \quad (2.11)$$

$$E_{ee}[\rho_0] = J[\rho_0] + E_{ncl}[\rho_0] \quad (2.12)$$

wobei T_S die kinetische Energie eines Systems nicht wechselwirkender Elektronen darstellt und T_C die zugehörige Korrelationsenergie. T_S kann nun analog zur Hartree-Fock-Theorie (exakt!) aus einer Slater-Determinante berechnet werden. Der zweite Summand der kinetischen Energie, T_C , ist bisher unbekannt. J bezeichnet die klassische Coulomb-Interaktion der Elektronen untereinander und ist exakt berechenbar, ebenso wie E_{Ne} (im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung). Die nichtklassischen Interaktionen der Elektronen, E_{ncl} , sind dagegen nicht exakt bekannt.

Die beiden noch unbekanntenen Terme T_C und E_{ncl} bilden das in der Dichtefunktionaltheorie anzunähernde Austausch-Korrelationsfunktional E_{XC} :

$$E_{XC}[\rho] = T_C[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (2.13)$$

Sollte es gelingen, dieses Funktional exakt zu bestimmen, dann verbliebe als einzige notwendige Näherung in der Lösung der Schrödinger-Gleichung die Born-Oppenheimer-Näherung, ohne die keine Separation von Kern- und Elektronenbewegung möglich wäre. Allerdings existieren bisher keine Ansatzpunkte, wie dieses Funktional strukturiert sein könnte.

Durch die notwendigerweise verwendeten Näherungen gilt jedoch das im 2. Hohenberg-Kohn-Theorem bewiesene Variationsprinzip für das Dichtefunktional nicht mehr. Dadurch ergibt sich, dass die resultierende Energie nicht mehr höher sein muss als die tatsächliche, experimentell bestimmbare³. [44] Somit können die berechneten Schwingungswellenzahlen als Ableitungen der Energie ebenfalls sowohl über als auch unter den realen Werten liegen.

Die genauesten Ergebnisse in der Dichtefunktionaltheorie liefern derzeit Hybridfunktionale, bei denen Austausch- und Korrelationsterm über verschiedene Modelle angenähert werden. Das in dieser Arbeit vorrangig benutzte B3LYP-Funktional [63] (Becke-3-Lee-Yang-Parr-Hybridfunktional) setzt sich beispielsweise wie folgt zusammen:

$$E_{XC}^{B3LYP} = aE_{XC}^{\lambda=0} + (1-a)E_X^{LSD} + bE_X^B + (1-c)E_C^{LSD} + cE_C^{LYP} \quad (2.14)$$

Dabei ist $E_{XC}^{\lambda=0}$ die exakte (HF- bzw. Hartree-Fock-)Austauschkorrelationsenergie eines fiktiven Systems nicht wechselwirkender Elektronen. Der Bezeichner *LSD* steht für *local spin density* und steht für eine vergleichsweise simple Näherung der Elektronendichte mittels eines homogenen Elektronengases, in dem ungepaarte Elektronen erlaubt sind. Obwohl dieses Modell eigentlich eine sehr schlechte Näherung eines Moleküls darstellt, in dem die Elektronendichte ortsabhängig starken Schwankungen unterliegt (besonders z. B. in polaren Gruppen wie C=O), liefert es erstaunlich gute Ergebnisse und geht sowohl in den Austausch- als auch in den Korrelationsanteil des B3LYP-Funktional ein.

E_X^B ist der Austauschenergie-Anteil nach dem von Becke selbst vorgeschlagenen B88-Funktional nach der GG-Näherung (*generalized gradient approximation*, GGA). Diese Näherung basiert wiederum auf dem homogenen Elektronengas, betrachtet aber neben der Elektronendichte an einem bestimmten Punkt im Raum (daher LDA – *local density approximation*) auch deren erste Ableitung (Gradient):

$$E_X^B = E_X^{LDA} - \sum_{\sigma} \int \frac{\beta \cdot |\nabla \rho_{\sigma}(\vec{r})|^2}{\rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r}) + 6\beta \cdot |\nabla \rho_{\sigma}(\vec{r})| \cdot \sinh^{-1} \left(|\nabla \rho_{\sigma}(\vec{r})| \cdot \rho_{\sigma}^{-4/3}(\vec{r}) \right)} d\vec{r}, \quad (2.15)$$

wobei der Parameter β empirisch anhand der bekannten Austauschenergien der Edelgase zu 0.0042 bestimmt wurde und σ den Elektronenspin darstellt. [63] Da die so entstehende, leicht variierende Elektronendichte nicht mehr alle notwendigen Randbedingungen

³Die Energie des Wasserstoff-Atoms liegt bei einer BPW91 [62]/cc-pV5Z-Rechnung bei -0.5042 Hartree, während der exakte Wert -0.5 Hartree beträgt. [44]

des Austausch-Korrelationsfunctionals erfüllt, liefert es entgegen den Erwartungen teilweise schlechtere Ergebnisse als die LD-Näherung, wenn nicht durch Abschneiden „nicht erlaubter“ Werte die Randbedingungen erzwungen werden.

Das Lee-Yang-Parr-Korrelationsfunktional E_C^{LYP} aus **Gl. 2.14** wurde dagegen nicht vom homogenen Elektronengas abgeleitet, sondern von einer sehr genauen Wellenfunktionsbasierten Rechnung für Helium und enthält ebenfalls einen empirischen Parameter. Die verschiedenen Terme der Gleichung werden über drei Parameter $a = 0.20$, $b = 0.72$ und $c = 0.81$ (daher B3LYP) gewichtet addiert. Dabei kontrolliert a den Anteil der exakt berechneten Austauschenergie und b und c beschreiben die GGA-Korrektur der *local spin density approximation*. Ermittelt wurden die Parameter durch einen Fit der berechneten Energien an die sehr genau bekannten gemessenen Energien des G2-Testsatzes⁴ [64]. Die so gewählten Parameter führen in vielen Fällen zu einer sehr guten Fehlerkompensation der zugrundeliegenden HF-Rechnung und damit zu einer guten Übereinstimmung der berechneten Werte mit experimentellen Daten.

2.4.2 Basissätze

Neben der Methode erfordert eine quantenchemische Rechnung einen Basissatz, also eine Menge von Funktionen, die die Orbitale des untersuchten Moleküls näherungsweise beschreiben. In der vorliegenden Arbeit wurden dazu Slater-Orbitale (*Slater type orbitals*, STO) verwendet, die ihrerseits mittels Gauss-Orbitalen (*Gaussian type orbitals*, GTO) approximiert wurden. [65] Diese Strategie der sogenannten *contracted Gaussian functions* (CGF) wird in vielen Basissätzen verfolgt, da sie die guten Ergebnisse der Slater-Orbitale mit der einfachen Berechenbarkeit der Gauss-Orbitale verknüpft.

Die in dieser Arbeit vornehmlich verwendeten Basissätze 6-31G(d) und 6-311+G(d) gehören der Klasse der *Split-Valence*-Basissätze an, das heißt, dass den inneren Elektronen der beteiligten Atome weniger CG-Funktionen zugeordnet werden als den äußeren. In beiden Basissätzen wird der Atomrumpf durch eine CGF bestehend aus sechs Gauss-Funktionen angenähert (daher 6-...G...). Die Valenzelektronen werden bei 6-31G(d) durch 2 CGF bestehend aus 3 bzw. 1 Gauss-Funktion beschrieben, bei 6-311+G(d) dagegen durch 3 CGF (3, 1 und 1 GTO).

Der Suffix (d) und der Infix + zeigen an, dass neben den erwähnten CGF zur Beschreibung der besetzten Orbitale auch Funktionen herangezogen werden, die eigentlich leeren Orbitalen zugeordnet werden. [66] Da die STO in ihrer Geometrie den Wasserstoff-Atomorbitalen ähneln, erlauben die zusätzlichen Orbitale höherer Schalen (z. B. d-Funk-

⁴Der G2-Testsatz enthält verschiedene experimentell ermittelte physikalische Daten von 50 kleinen Molekülen. Er wird eingesetzt, um die Güte einer quantenchemischen Methode zu charakterisieren.

tionen bei Kohlenstoff) mit ihrer komplexeren Symmetrie eine bessere Beschreibung der Molekülorbitale, deren Form im Allgemeinen gegenüber Atomorbitalen verzerrt ist. Um Rechenzeit zu sparen, werden zusätzliche Funktionen oft nur bei sogenannten „schweren Atomen“ (also allen Elementen außer Wasserstoff) angewendet. Die Zugabe weiterer diffuser Funktionen (s-Funktionen aus hohen Schalen) an schwere Atome (Infix +) verbessert besonders die erzielten Ergebnisse im Zusammenhang mit Metallkomplexen und Elementen höherer Schalen.

Bei Übergangsmetallen der 4. oder 5. Periode treten bereits relativistische Effekte auf, die allein mit einfachen *Double-Zeta*-Basissätzen wie 6-31G nicht gut wiedergespiegelt werden. Außerdem erfordert eine solche Beschreibung für diese Atome sehr viele Gauss-Funktionen, was wiederum die Rechenzeit erhöht. Um diese Probleme zu umgehen, werden in solchen Fällen die inneren Elektronen durch sogenannte ECPs (*effective core potentials*) beschrieben, also im Wesentlichen durch ein einzelnes, auf das Element abgestimmte Potential, das den Atomkern und die innersten Schalen beschreibt, die an der Reaktivität und den Eigenschaften des Atoms kaum Anteil haben. Die äußeren Elektronen werden wie gewohnt durch CGFs angenähert. Dieses Verfahren wird zur Beschreibung der Ruthenium-Komplexe mittels des sogenannten Stuttgart-Dresden-Basissatzes (SDD) [67] angewandt.

2.4.3 Quantenchemische Berechnung von Normalmoden und Raman-Intensitäten

Sollen die Normalmoden eines Moleküls berechnet werden, muss die Kern-Schrödinger-Gleichung gelöst werden. Unter Verwendung der Born-Oppenheimer-Näherung lautet sie:

$$\left(\hat{T}_N + E_{el}(R)\right) \chi(R) = E_{tot} \cdot \chi(R), \quad (2.16)$$

wobei \hat{T}_N der Operator der kinetischen Energie der Atomkerne ist, E_{tot} die Gesamtenergie des Systems, $\chi(R)$ die Wellenfunktion bezogen auf die Kernkoordinaten und $E_{el}(R)$ die elektronische Energie als Funktion der (kartesischen) Kernkoordinaten.

Da E_{el} unbekannt ist, wird es als Taylor-Reihe um den Gleichgewichtsabstand R_0 entwickelt. Diese sogenannte harmonische Näherung bricht nach dem zweiten Glied ab, die resultierenden zweiten Ableitungen der elektronischen Energie nach den Kernkoordinaten werden in einer Hesse-Matrix F zusammengefasst. Durch die Umrechnung der kartesischen in massegewichtete Koordinaten erhält man ein System gekoppelter Differential-Gleichungen 2. Ordnung.

Dieses kann entkoppelt werden, indem mithilfe einer weiteren Koordinatentransformation die Hesse-Matrix diagonalisiert wird. Das resultierende Koordinatensystem bezeich-

net man als Normalkoordinaten, entlang derer die Normalmoden oszillieren. Die Lage der Normalmoden ergibt sich aus den Diagonalelementen der Hesse-Matrix:

$$\tilde{\nu}_i = \frac{\sqrt{F_{ii}}}{2\pi c}. \quad (2.17)$$

Auf diese Weise werden die $3N$ Freiheitsgrade des Moleküls berechnet (jedes Atom im Molekül kann in drei Raumrichtungen ausgelenkt werden). Drei dieser Freiheitsgrade führen durch gleichzeitige Auslenkung aller Atome in eine Richtung zur Translation des Moleküls. Bei nichtlinearen Molekülen entfallen drei weitere Freiheitsgrade auf die Rotation des Moleküls um die drei Achsen des Koordinatensystems, bei linearen treten nur zwei Rotationsfreiheitsgrade auf (um die Hauptachse des Moleküls bewirkt die Drehung keine Veränderung). Die verbleibenden $3N - 6$ bzw. $3N - 5$ Schwingungsfreiheitsgrade müssen in einem energetischen Minimum nicht-komplexe Wellenzahlen haben (komplexe Wellenzahlen bedeuten einen Sattelpunkt auf der Hyperfläche der potentiellen Energie) und können somit genutzt werden, um die Gültigkeit einer Strukturoptimierung nachzuweisen.

Um die Raman-Intensitäten der Normalmoden zu erhalten, muss der Polarisierbarkeitstensor α berechnet werden (siehe **Gl. 2.7**). Aus dem Tensor ergeben sich die isotrope Polarisierbarkeit a und die anisotrope Polarisierbarkeit γ , ausgedrückt in quantenmechanischen Matrixelementen

$$a = \frac{1}{3} (|\alpha_{fi}|_{xx} + |\alpha_{fi}|_{yy} + |\alpha_{fi}|_{zz}) \quad (2.18)$$

$$\begin{aligned} \gamma = \frac{1}{2} [& (|\alpha_{fi}|_{xx} - |\alpha_{fi}|_{yy})^2 + (|\alpha_{fi}|_{yy} - |\alpha_{fi}|_{zz})^2 + (|\alpha_{fi}|_{zz} - |\alpha_{fi}|_{xx})^2 \\ & + 6(|\alpha_{fi}|_{xy} + |\alpha_{fi}|_{yz} + |\alpha_{fi}|_{zx})], \end{aligned} \quad (2.19)$$

wobei der Index fi den Übergang $f \leftarrow i$ bezeichnet und die Indices x , y und z die Raumrichtungen beschreiben. Mit

$$|\alpha_{fi}| = \sqrt{\frac{h \cdot (v_{k,i} + 1)}{8\pi^2 c \tilde{\nu}_k}} \left(\frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial R_k} \right)_0, \quad (2.20)$$

$$(\bar{\alpha}') = \left(\frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial R_k} \right)_0 \quad \text{und} \quad (2.21)$$

$$\alpha = \frac{45a + 7\gamma}{45} \quad (2.22)$$

ergibt sich die Intensität summiert über alle Moleküle im Streuvolumen N_{ges} zu

$$I\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{\pi^2}{\varepsilon_0^2} \cdot I_r \cdot (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_i)^4 \cdot \frac{h \cdot N_{ges}}{8\pi^2 c \tilde{\nu}_i \cdot (1 - \exp \frac{-hc\tilde{\nu}_i}{kT})} \cdot \frac{45\alpha_i'^2 + 7\gamma_i'^2}{45}. \quad (2.23)$$

Da die Anregungswellenlänge und Leistung des Lasers, die Temperatur und die Zahl der Moleküle vom apparativen Aufbau abhängen, wird nur die Raman-Aktivität $S =$

$\frac{1}{45} (45\alpha_i'^2 + 7\gamma_i'^2)$ quantenmechanisch behandelt, indem die Komponenten des Polarisierbarkeitstensors in der Gleichgewichtsstruktur berechnet, abgeleitet und anschließend in Normalkoordinaten transformiert werden.

2.4.4 Erzeugung von kontinuierlichen Raman-Spektren aus quantenchemischen Rechnungen

Im vorangegangenen Kapitel wurde bereits beschrieben, wie die Lage und Raman-Aktivität aller Normalmoden eines Moleküls über eine Hesse-Matrix berechnet werden kann. Um berechnete und gemessene Spektren vergleichen zu können, wurde I_i aus der Raman-Aktivität S_i berechnet:

$$I_i = S_i \cdot \frac{(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_i)^4}{\tilde{\nu}_k \cdot \left(1 - e^{-\frac{hc\tilde{\nu}_i}{kT}}\right)}, \quad (2.24)$$

da I_i einen zur experimentellen Raman-Intensität proportionalen Wert darstellt. Anschließend wurde aus den erhaltenen Wertepaaren $(\tilde{\nu}_i, I_i)$ (siehe **Abb. 2.4**, unten) ein kontinuierliches Spektrum generiert. Zu diesem Zweck wurde für jede Mode ein gleichgewichtetes ($f_g = 0.5$) Gauss-Lorentz-Profil mit dem Maximum bei $(\tilde{\nu}_i, I_i)$ erstellt (siehe **Gl. 2.27**). Das Spektrum ergibt sich als Summe der Intensität der Einzelmoden an jeder Wellenzahlposition. Während das Lorentz-Profil (**Gl. 2.26**) zur Beschreibung der natürlichen Linienbreite dient, beschreibt das Gauss-Profil (**Gl. 2.25**) die Linienverbreiterung durch apparative Einflüsse [68].

$$I_G(\tilde{\nu}) = I_i \cdot 2^{-\left(\frac{\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_i}{\text{HHWB}}\right)^2} \quad (2.25)$$

$$I_L(\tilde{\nu}) = I_i \cdot \frac{\text{HHWB}^2}{[(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_i)^2 + \text{HHWB}^2]} \quad (2.26)$$

$$I_{L+G}(\tilde{\nu}) = f_g \cdot I_G + (1 - f_g) \cdot I_L \quad (2.27)$$

Als halbe Breite der Bande in halber Höhe (HHWB, halbe Halbwertsbreite) wird in dieser Arbeit empirisch ein Wert von 5 cm^{-1} gewählt, da diese Breite am besten der experimentellen Situation entspricht. Aufgrund dieses Vorgehens erhält man ein Spektrum, dass sich allein aus der Lage und maximalen Intensität der Bande nicht herleiten lässt, da sich eng beieinander liegende Normalmoden überlagern und somit die intensivste Mode nicht immer den intensivsten Teil eines Multipletts bildet.

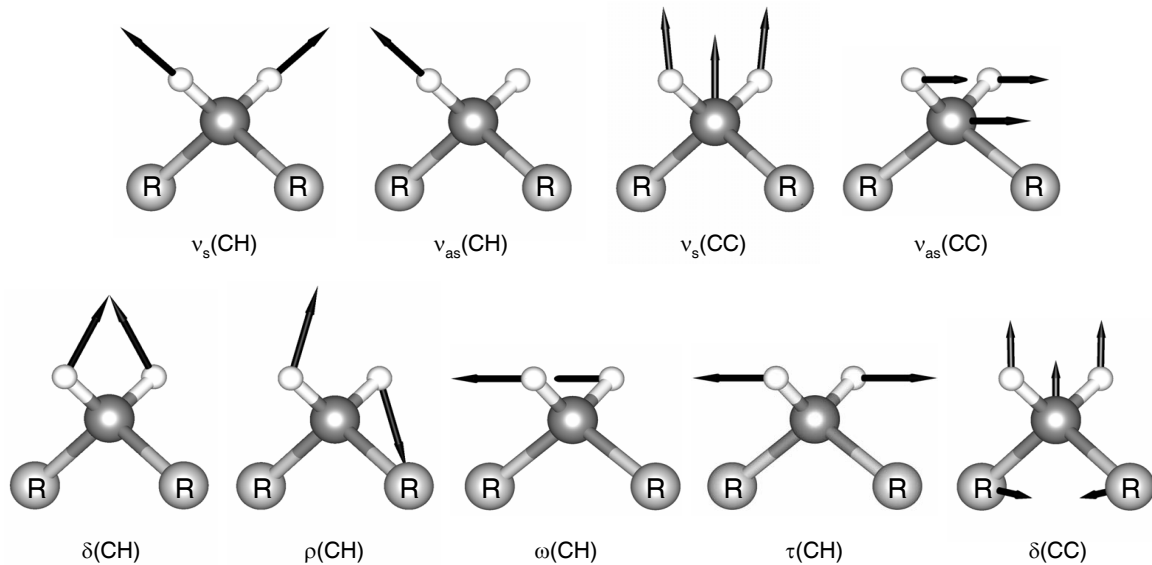


Abbildung 2.3: Schwingungen der CH_2 -Gruppe, oben von links nach rechts: symmetrische CH-Streckschwingung, asymmetrische CH-Streckschwingung, symmetrische Gerüst-Streckschwingung, asymmetrische Gerüst-Streckschwingung, unten von links nach rechts: CH-Deformationschwingung, CH-Kippschwingung, CH-Wiegeschwingung, CH-Torsionsschwingung, Gerüst-Deformationschwingung.

2.4.5 Nomenklatur von Normalmoden

2.4.5.1 Allgemeine Nomenklatur

Die $3N - 6$ (bzw. $3N - 5$ für lineare Moleküle) Schwingungsfreiheitsgrade eines Moleküls können in Streckschwingungen (ν) und Deformationsschwingungen (δ) unterteilt werden. Dabei ruft jede Bindung im Molekül genau eine Streckschwingung hervor, bei der sich die Bindungslänge während der Schwingung ändert. Häufig sind die Streckschwingungen jedoch nicht sauber getrennt, so dass mehrere chemisch ähnliche Bindungen in einer Mode gekoppelt sind.

Zusätzlich zur Bezeichnung ν kann durch den Index s gezeigt werden, dass es sich um eine symmetrische Streckschwingung einer Gruppe handelt, also einer phasengleichen Streckung mehrerer gleichartiger Bindungen, beispielsweise aller drei C-H-Bindungen einer Methylgruppe. Der Index as (asymmetrisch) steht analog für ein gegenläufiges Dehnungs-Stauchungsverhalten. Im oberen Teil von **Abb. 2.3** sind die vier Streckschwingungen einer Methylengruppe unterteilt in symmetrische und asymmetrische Moden dargestellt. Im Allgemeinen liegen asymmetrische Schwingungen bei höheren Wellenzahlen als symmetrische.

Analog können auch die Deformationsmoden, bei denen sich die Bindungswinkel einer Gruppe ändern, in Kategorien eingeteilt werden. Neben den bereits erläuterten Indizes s und as ist hier noch eine Unterteilung in *In-Plane*- und *Out-of-Plane*-Moden möglich. Diese Unterteilung betrifft ebene Molekülgruppen wie zum Beispiel Carbonylgruppen oder

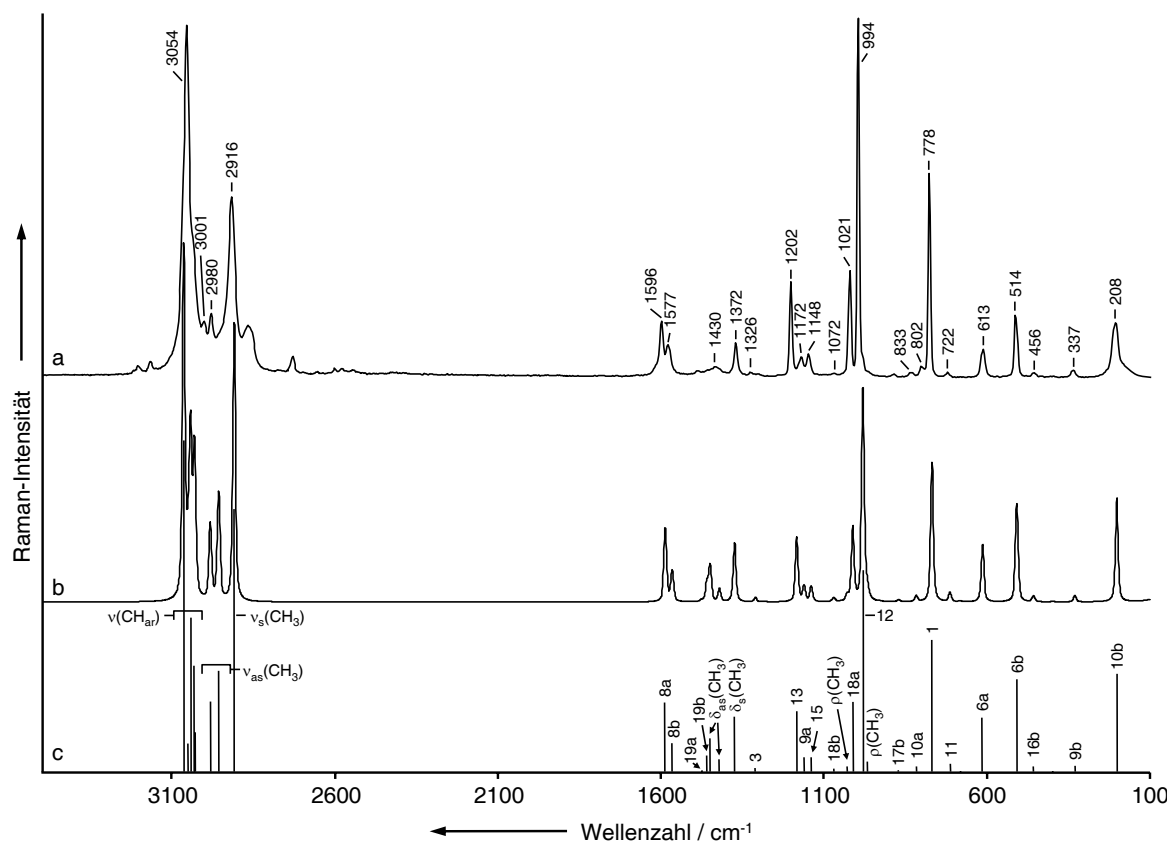


Abbildung 2.4: Raman-Spektren von Toluol. a: Experimentelles Spektrum ($\lambda_{ex} = 532$ nm, Gitter: 300 Linien/mm, $t = 8$ s), nicht beschriftete Banden entstehen durch Obertöne. c: Bandenlagen der berechneten Normalmoden [B3LYP/6-311+G(d)] mit Zuordnung. b: Berechnetes Spektrum mit simulierten Bandenprofilen.

Aromaten (aufgrund der besonderen Eigenschaften von Aromatenspektren wird hier jedoch eine spezielle Nomenklatur verwendet, siehe Kapitel 2.4.5.2).

Auch der griechische Bezeichner einer Mode gibt Aufschluss über die Art der ausgeführten Bewegung. Wie im unteren Teil von **Abb. 2.3** zu sehen, werden die Deformationsmoden weiter unterteilt in Wiegeschwingungen (ω , *wagging*), Torsionsschwingungen (τ , *torsion*), Kippschwingungen (ρ , *rocking*) und Scherschwingungen (hier wird ebenfalls das Symbol δ verwendet). Während sich bei einer Scherschwingung die gleichartigen Atome aufeinander zu bewegen, führen sie bei Wiege- und Kippschwingungen eine Lageänderung im Vergleich zu den Substituenten der Gruppe aus. Bei einer Kippschwingung findet die Bewegung senkrecht zum Molekülgerüst statt, während eine Wiegeschwingung entlang des Gerüsts erfolgt. Torsionen sind dagegen Drehungen um eine Bindung oder ein Atom.

Da in organischen Molekülen nur relativ wenige grundsätzlich verschiedene Substitutionsmuster vorherrschen, reicht diese Einteilung für eine Klassifizierung der meisten Schwingungen aus. So weist zum Beispiel jedes vierbindige Kohlenstoff-Zentrum $3 \cdot 5 - 6 = 9$ Normalmoden auf, von denen 4 Streck- und 5 Deformationsmoden sind. Sind

drei der Substituenten gleich, wie bei einer Methylgruppe, zerfallen die Streckschwingungen in 2 asymmetrische und 1 symmetrische CH–Streckschwingung sowie eine CC–Streckschwingung. Die Deformationsmoden lassen sich in 2 asymmetrische und 1 symmetrische Scherschwingung der Wasserstoff–Atome sowie zwei Kippschwingungen unterteilen.⁵

Vierbindige Gruppen mit zwei gleichen Atomen, wie die Methylengruppe, zeigen die in **Abb. 2.3** aufgeführten Normalmoden. Sind alle Substituenten verschieden, kann nur in Streck– und Deformationsmoden unterschieden werden.

Dreibindige Gruppen, wie Amine oder Carbonyle, besitzen $3 \cdot 4 - 6 = 6$ Moden, von denen je drei Streck– und drei Deformationscharakter aufweisen. Sind wie bei primären Aminen zwei gleiche Substituenten vorhanden, können die Streckschwingungen weiter in eine symmetrische und eine asymmetrische NH–Streckschwingung sowie eine CN–Streckschwingung unterteilt werden. Eine Unterteilung der Deformationsmoden ist meist nicht möglich. Lediglich bei ebenen Gruppen können zwei *In-Plane*– und eine *Out-of-Plane*–Moden unterschieden werden.

Eine nichtlineare zweibindige Gruppe wie die Hydroxyl–Gruppe hat $3 \cdot 3 - 6 = 3$ Normalmoden, davon zwei Streckschwingungen (bzw. 1 Streckschwingung und 1 Torsion), die bei gleichen Substituenten in symmetrische und asymmetrische unterteilt werden können, sowie eine Scherschwingung. Lineare zweibindige Gruppen (z. B. Nitrilgruppen) haben entsprechend vier Normalmoden. Im Unterschied zu nichtlinearen Gruppen treten hier zwei zueinander senkrechte Scherschwingungen auf.

Die hier vorgestellte Unterteilung ermöglicht eine einfache, anschauliche und kurze Beschreibung der typischen Schwingungen organischer Moleküle. Für Aromaten wird im folgenden Abschnitt eine weniger anschauliche, aber detailliertere Nomenklatur vorgestellt.

2.4.5.2 Wilson–Nomenklatur für monosubstituierte Aromaten

Die in der Schwingungsspektroskopie übliche Bezeichnung der Normalmoden mit

- ν_s symmetrische Streckschwingung
- ν_{as} asymmetrische Streckschwingung
- δ_{ip} *In-Plane*–Deformationsschwingung etc.

ist für die Zuordnung von Aromatenschwingungen nicht ausreichend spezifisch. Daher soll in dieser Arbeit die Wilson–Nomenklatur [69] verwendet und an dieser Stelle für

⁵Bei benachbarten Gruppen ist überdies zu beachten, dass die Streckschwingungen nicht doppelt gezählt werden dürfen, anstelle der doppelten Streckschwingung findet eine Torsion um die entsprechende Bindung statt.

monosubstituierte Aromaten am Beispiel von Toluol eingeführt werden. [70–72]

Toluol hat die Summenformel C_7H_8 und weist somit $3 \cdot 15 - 6 = 39$ Schwingungsfreiheitsgrade auf. Die bereits beschriebenen 9 Schwingungen der Methylgruppe sollen hier nicht betrachtet werden (siehe Kapitel 2.4.5.1). Die verbleibenden 30 Moden zerfallen in: (Wilson-Zahlen in Klammern)

$\nu_{ar}(CC)$: 6 CC-Streckmoden des Aromaten	(1, 8a/b, 14, 19a/b)
$\delta_{ip,ar}(CC)$: 3 <i>In-Plane</i> -CC-Deformationsmoden des Aromaten	(6a/b, 12)
$\delta_{op,ar}(CC)$: 3 <i>Out-of-Plane</i> -CC-Deformationsmoden des Aromaten	(4, 16a/b)
$\nu(CH)$: 5 CH-Streckmoden	(2, 7a/b, 20a/b)
$\delta_{ip}(CH)$: 5 <i>In-Plane</i> -CH-Deformationsmoden	(3, 9a, 15, 18a/b)
$\delta_{op}(CH)$: 5 <i>Out-of-Plane</i> -CH-Deformationsmoden	(5, 10a, 11, 17a/b)
$\nu_R(CC)$: 1 CC-Streckmode des Restes	(13)
$\delta_{ip,R}(CC)$: 1 <i>In-Plane</i> -CC-Deformationsmode des Restes	(9b)
$\delta_{op,R}(CC)$: 1 <i>Out-of-Plane</i> -CC-Deformationsmode des Restes	(10b).

Die Wilson-Zahlen dieser 30 Schwingungen sollen in den folgenden Abschnitten genauer erläutert werden. **Abb. 2.5** und **Abb. 2.6** zeigen die während der Schwingungen stattfindenden Auslenkungen der beteiligten Atome. In **Abb. 2.4** auf Seite 24 werden die beschriebenen Moden und ihre Lage anhand der experimentellen und berechneten Raman-Spektren von Toluol zusammengefasst.

CC-Streckschwingungen

Im unteren Teil von **Abb. 2.5** sind die Ring-Streckschwingungen von Toluol dargestellt. Sie lassen sich weiter unterteilen in die Quadrant-Streckschwingungen 8a und 8b, die *semicircle*-Streckschwingungen 19a und 19b, die alternierende Streckschwingung 14 und die Ringatmungsschwingung 1.

Die Quadrant-Streckschwingungen sind dadurch gekennzeichnet, dass die CC-Bindungen in den beiden gegenüberliegenden Quadranten kontrahieren, während die anderen Bindungen elongieren und umgekehrt. Die Unterteilung des Aromaten in Quadranten ist in **Abb. 2.5** angedeutet. Im Spektrum (siehe **Abb. 2.4**) führen diese beiden Moden zu einer charakteristischen Aromatenbande mittlerer Intensität bei 1596 cm^{-1} (8a) mit einer Schulter bei 1577 cm^{-1} (8b).

Analog zeichnen sich die *semicircle*-Streckschwingungen 19a (1492 cm^{-1}) und 19b (1455 cm^{-1}) dadurch aus, dass die Bindungen in einer Hälfte des Aromaten kontrahieren, während sie in der anderen Hälfte gedehnt werden. Beide Moden sind nur schwach Raman-

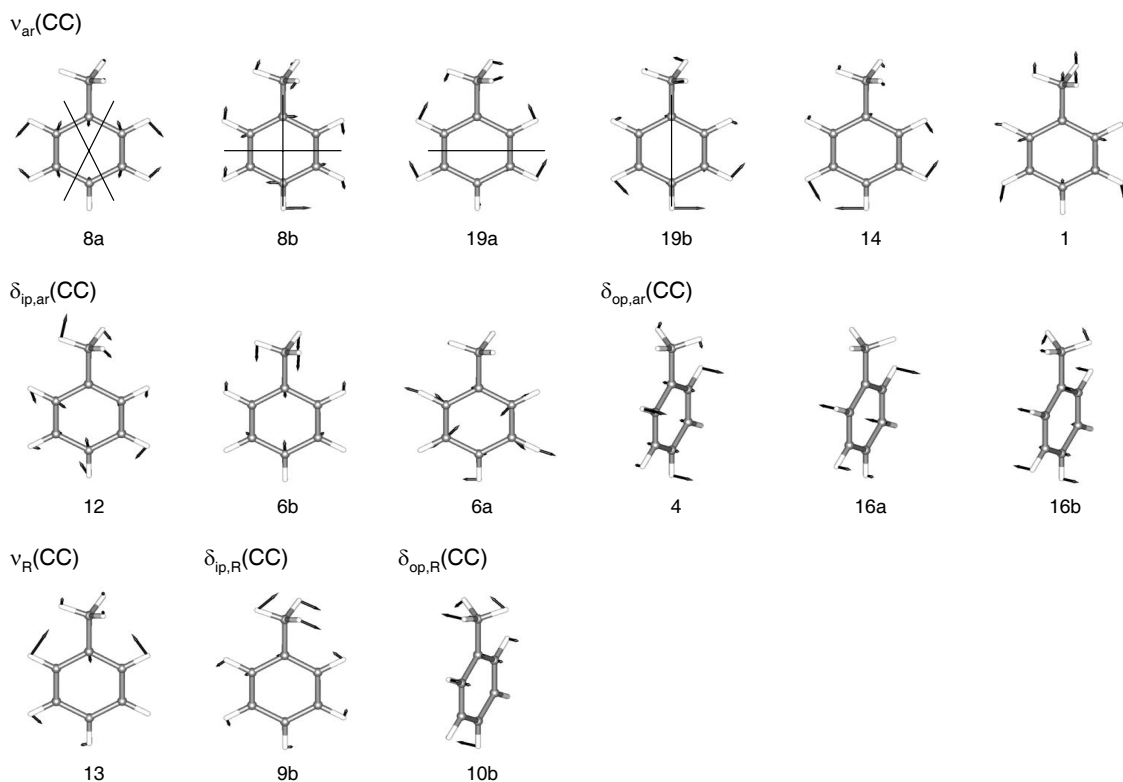


Abbildung 2.5: CC-Schwingungen von Toluol, Zuordnung der Wilson-Zahlen 8a/b, 19a/b, 14 und 1 [$\nu_{\text{ar}}(\text{CC})$], 12 und 6a/b [$\delta_{\text{ip,ar}}(\text{CC})$], 4 und 16a/b [$\delta_{\text{op,ar}}(\text{CC})$], 13 [$\nu_{\text{R}}(\text{CC})$], 9b [$\delta_{\text{ip,R}}(\text{CC})$] und 10b [$\delta_{\text{op,R}}(\text{CC})$].

aktiv und werden von den CH-Deformationsbanden der Methyl- und Methylengruppen überlagert.

Die alternierende CC-Streckschwingung 14, bei der jede zweite Bindung gedehnt bzw. gestaucht wird, liegt als schwache Bande bei etwa 1326 cm^{-1} . Dagegen tritt die Ringatmungsschwingung 1 als Bande mittlerer Intensität im Raman-Spektrum auf, variiert aber in ihrer Lage stark in Abhängigkeit vom Substituenten. Im Fall von Toluol wird sie bei 778 cm^{-1} beobachtet.

Außer den Ring-Streckschwingungen tritt in Toluol eine weitere CC-Streckschwingung zwischen dem Aromaten und dem Rest auf (siehe **Abb. 2.5**, unten). Diese wird mit der Wilson-Zahl 13 bezeichnet, ist ebenfalls Substituenten-sensitiv und liegt bei 1202 cm^{-1} .

CC-Deformationsschwingungen

In Toluol treten acht Moden auf, die CC-Deformationsschwingungen zugeordnet werden können. Davon entfallen drei auf *In-Plane*-Ringdeformationen (siehe **Abb. 2.5**, Mitte), weitere drei auf *Out-of-Plane*-Ringdeformationen und je eine auf *In-Plane*- bzw. *Out-of-Plane*-Deformation der Bindung zwischen Aromat und Rest (siehe **Abb. 2.5**, unten).

Zu den *In-Plane*-Ringdeformationsmoden gehört die trigonale Ringdeformation 12 bei

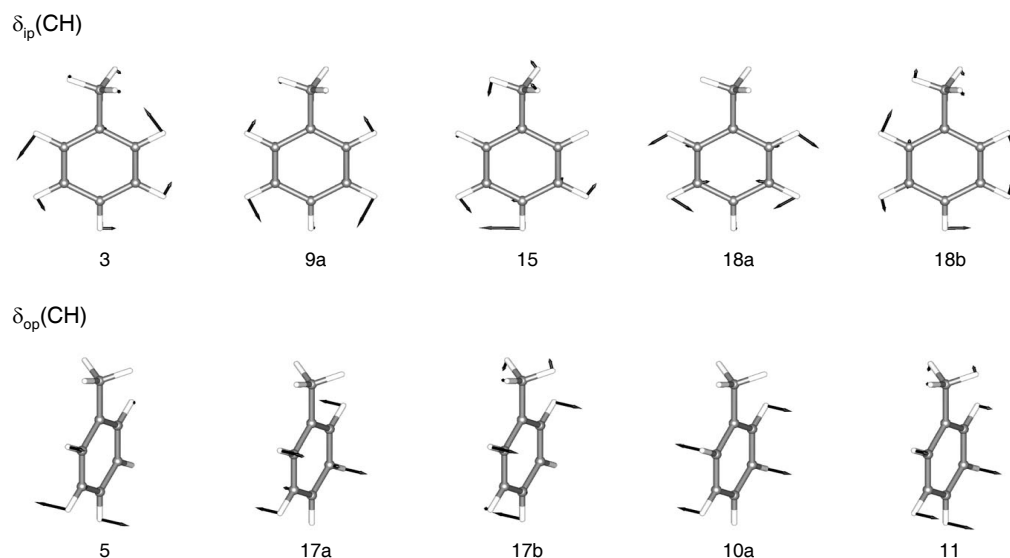


Abbildung 2.6: CH-Schwingungen von Toluol, Zuordnung der Wilson-Zahlen 3, 9a, 15, sowie 18a/b [$\delta_{ip}(\text{CH})$], 5, 17a/b, 10a und 11 [$\delta_{op}(\text{CH})$].

994 cm^{-1} . Sie bildet ein typisches, intensives Signal im Raman-Spektrum monosubstituierter Aromaten. Dagegen sind die Banden der Normalmoden 6a und 6b nur schwach bis mittel ausgeprägt. Während 6b unabhängig vom Rest bei 613 cm^{-1} liegt, ist bei 6a das an den Substituenten gebundene Ring-Kohlenstoffatom an der Mode beteiligt. Wie im Toluol wird sie zum Beispiel auch im Benzylthiolat-Ion der untersuchten Zink-Komplexe (siehe Kapitel 5) bei etwa 514 cm^{-1} erwartet.

Die drei *Out-of-Plane*-Ringdeformationsschwingungen besitzen im Raman-Spektrum ausschließlich schwache Banden bei 690 cm^{-1} (4), 415 cm^{-1} (16a) und etwa 458 cm^{-1} (16b). Dabei ist lediglich 16b Substituenten-abhängig.

Bei etwa 337 cm^{-1} und 208 cm^{-1} liegen die ebenfalls schwachen Moden der *In-Plane*- (9b) und *Out-of-Plane*-Deformation des Restes (10b). Diese Schwingungen reagieren erwartungsgemäß empfindlich auf die Art der Substitution.

Aromatische CH-Schwingungen

Die fünf CH-Streckschwingungen treten als intensives Multiplett zwischen 3070 und 3030 cm^{-1} auf. Auf eine genauere Zuordnung wird im Allgemeinen verzichtet [70, 71], da die Lage des Multipletts unabhängig vom Substituenten und die Form der Bande aufgrund der Überlagerung der fünf Signale nicht auswertbar ist.

Im Gegensatz dazu sind die Banden der *In-Plane*-CH-Deformationsschwingungen (siehe **Abb. 2.6**, oben) nur schwach ausgeprägt. Lediglich die für monosubstituierte Aromaten charakteristische Mode 18a erscheint bei etwa 1021 cm^{-1} als mittelstarkes Signal. Die verbleibenden Normalschwingungen liegen bei 1326 cm^{-1} (3), 1172 cm^{-1} (9a),

1156 cm^{-1} (15) und 1072 cm^{-1} (18b).

Auch die *Out-of-Plane*-CH-Deformationsschwingungen (siehe **Abb. 2.6**, unten) sind im Raman-Spektrum im Allgemeinen nur schwach ausgeprägt. Als einzige Bande mittlerer Intensität tritt die Mode 5 als Schulter auf der niederfrequenten Seite der intensiven Ringdeformationsmode 12 auf. Die Schwingungen 17a und 17b zeigen schwache Signale bei 960 bzw. 910 cm^{-1} , 10a erscheint bei 833 und 11 bei 722 cm^{-1} .

Kapitel 3

Material und Methoden

3.1 Raman-Spektroskopie

3.1.1 Mikro-Raman-Spektroskopie

Im Rahmen dieser Arbeit werden Metallkomplexe Raman-spektroskopisch mit Anregungswellenlängen von 532 nm (frequenzverdoppelter Nd:YAG¹-Laser), 633 nm (Helium-Neon-Laser, Coherent) und 830 nm (Laser-Diode, Sacher Lasertechnik) untersucht. Im Folgenden wird kurz auf den Aufbau des dazu verwendeten Raman-Gerätes eingegangen.

In **Abb. 3.1** ist der schematische Aufbau der verwendeten Mikro-Raman-Apparatur LabRam HR inverse von Jobin Yvon Horiba zu sehen. Der Strahl des Lasers wird durch den Interferenzfilter IF von Plasmalinien befreit, über den Strahlteiler ST2 in das Mikroskop eingekoppelt und durch das Objektiv MO auf die Probe P fokussiert.

In Verbindung mit der Verwendung der Druckzelle (siehe Kapitel 3.1.4) wurde ein Nikon L Plan SLWD 20fach-Objektiv (numerische Apertur: 0.35) eingesetzt, anderenfalls ein Leica PL Fluotar 100fach-Objektiv (NA: 0.75). Ohne Objektiv beträgt die Laserleistung auf der Probe für den Nd:YAG-Laser 20 mW, für den He-Ne-Laser 4.3 mW und für den Diodenlaser 8 mW, abhängig vom verwendeten Objektiv sinkt die tatsächlich auf die Probe fallende Leistung weiter ab, z. B. auf 2.4 mW bei Verwendung des 100fach-Objektivs bei 532 nm.

Das zurückgestreute Licht wird über das Mikroskop-Objektiv gesammelt und durch einen Notch-Filter N in das Spektrometer SP geleitet. Der Filter dient der Abtrennung der Rayleigh-Linie (dem an der Probe elastisch gestreuten Licht), die eine wesentlich höhere Intensität als das eigentliche Signal aufweist. Im Spektrometer (Fokuslänge 800 mm) wird das Licht durch das Gitter G (300 bzw. 1800 Linien/mm) in seine spektralen Bestandteile

¹Neodym-Ytterbium-Aluminium-Granat

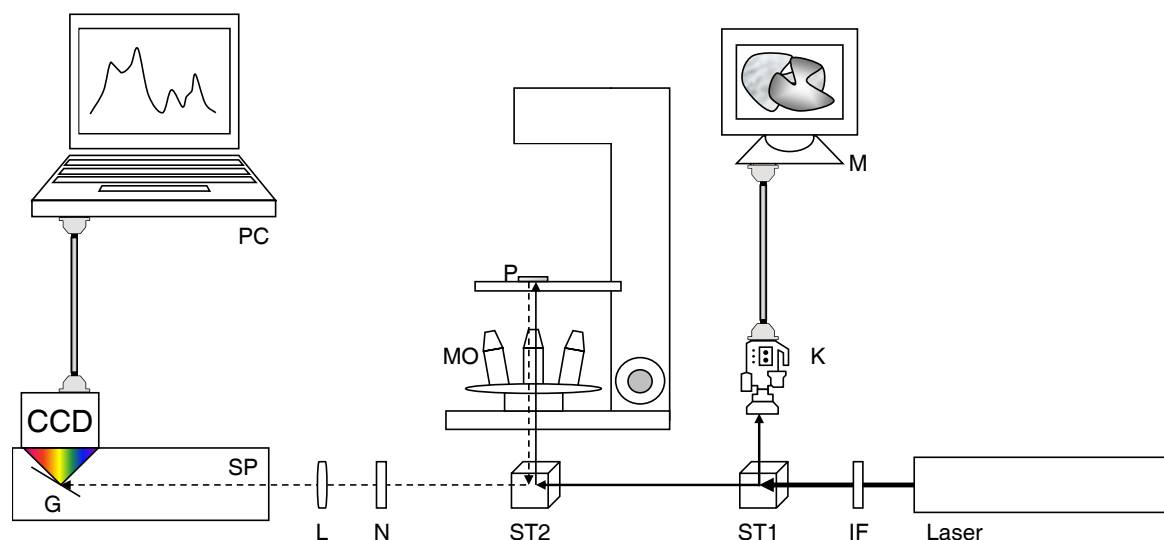


Abbildung 3.1: Prinzipieller Aufbau der verwendeten Mikro-Raman-Apparatur. IF: Interferenzfilter, ST1, ST2: Strahlteiler, K: Kamera, M: Monitor, MO: Mikroskop-Objektiv, P: Probe, N: Notch-Filter, L: Sammellinse, SP: Spektrometer, G: Gitter, CCD: *Charge-Coupled-Device*-Kamera.

zerlegt und auf den 1024×512 Pixeln der CCD-Kamera (CCD: *Charge-coupled device*) abgebildet. Somit ist es möglich, einen großen Spektralbereich simultan aufzunehmen. Über den Strahlteiler ST1 kann außerdem das Bild des Mikroskops über die Kamera K auf dem Monitor M dargestellt werden, um eine geeignete Probenposition auszuwählen.

3.1.2 Resonanz-Raman-Spektroskopie

Zur Messung der Resonanz-Raman-Spektren von $(dmcb)_2Ru(phenO_2)$, $(dcb)_2Ru(dppz)$ und $(dmcb)_2Ru(tpphz)$ in Methylenchlorid² wurde der in **Abb. 3.2** schematisch dargestellte Aufbau aus einem Acton SpectraPro 2758i-Spektrometer mit einer Brennweite von 750 mm und einem Argon-Ionenlaser Innova 300C MotoFreD (Coherent) verwendet. Die Probenlösung wurde in einer rotierenden Küvette in den Strahlengang platziert, um die thermische Belastung der Probe zu minimieren. Das Streulicht wurde senkrecht zum einfallenden Strahl gemessen. Es standen Gitter mit 600, 1800 und 2400 Linien/mm zur Verfügung. Zur Detektion wurde eine Spec-10 400B/LN *backilluminated* CCD-Kamera mit 1340×400 Pixeln benutzt. [73]

Die in Acetonitril aufgenommenen Resonanz-Raman-Spektren von $(dmcb)_2Ru(bpm)$ und $[(dmcb)_2Ru(bpm)][PdCl_2]$,² sowie die Spektren von $(tbbpy)_3Ru$, $(tbbpy)_2Ru(tmbi)$ und $[(tbbpy)_2Ru(tmbi)]_2[Pd(allyl)]_2$ in CH_2Cl_2 wurden mit einem ähnlichen Aufbau an der Universität Würzburg im Arbeitskreis von Prof. W. Kiefer erstellt. Es wurde ein Spex 1404-Doppelmonochromator mit einer Brennweite von 850 mm verwendet. Zur Anregung diente ein Argon-Ionenlaser. Über die rotierende Küvette wurde der Laser in

²Die Messungen wurden von S. Tschierlei durchgeführt.

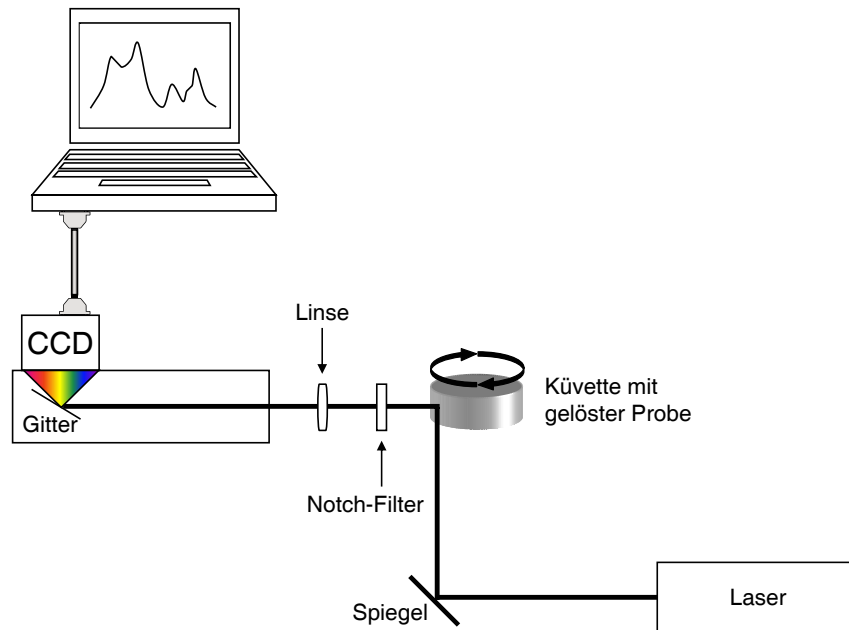


Abbildung 3.2: Prinzipieller Aufbau der verwendeten Raman-Apparatur zur Messung von Resonanz-Raman-Spektren in Lösung.

90°-Anordnung auf ein 2400 Linien/mm-Gitter geleitet. Die Detektion erfolgte mit einer RDS 200-CCD-Kamera (Photometrics). [74]

3.1.3 Messparameter

Neben den bereits beschriebenen Hardware-Parametern wie Laserwellenlänge und -leistung oder dem Objektiv, die oft durch die Art der Probe vorgegeben sind (minimaler Arbeitsabstand für die verwendete Probenhalterung, Farbigkeit der Probe etc.), können eine Reihe von softwareseitigen Parametern so gewählt werden, dass zwischen der Qualität der gewonnenen Daten und der nötigen Messzeit ein optimaler Kompromiss gefunden wird.

Die CCD-Kamera des Mikro-Raman-Aufbaus erreicht ihre Sättigungsgrenze beispielsweise bei 31979 Photonen pro Pixel. Da ein möglichst gutes Signal-Rausch-Verhältnis erwünscht ist, wurde die Integrationszeit so gewählt, dass der Messbereich während der Messung optimal ausgeschöpft wurde, ohne die Sättigung zu erreichen.

Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses ist es auch möglich, Spektren zu akkumulieren, also mehrere Spektren aufzunehmen und für jeden Datenpunkt den Mittelwert zu bilden. Dadurch können *Spikes*, die durch kosmische Strahlung entstehen, ausgeglichen werden, allerdings wird bei jeder Akkumulation der systematische Untergrund der Kamera (z. B. durch defekte Pixel) zum Spektrum addiert und so verstärkt. Da das Rauschen im Verhältnis zum Signal nur mit der Wurzel der Zahl der Akkumulationen

abnimmt, erfordert eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses um den Faktor 10 bereits die 100fache Messzeit. War ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis notwendig, wurden daher höchstens zehn Spektren zur Mittelwertbildung herangezogen, um Messzeit und thermische Belastung der Probe zu minimieren.

Neben der direkten Festlegung der Messzeit über Integrationszeit und Akkumulationszahl hat auch die Wahl des gemessenen Wellenlängen-Bereichs Einfluss auf die Messdauer. Während bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm und der Verwendung des 300-Linien/mm-Gitters etwa 3000 cm^{-1} auf einmal auf den 1024 Pixelspalten der CCD-Kamera abgebildet werden können, sinkt die Fenstergröße bei 830 nm und Verwendung des feineren Gitters auf etwa 130 cm^{-1} . Da sich die Messfenster überlappen, ist zur Aufnahme eines Spektrums zwischen 300 und 3300 cm^{-1} im zweiten Fall die 34fache Messzeit nötig. Hinzu kommt, dass bei Verwendung des 1800-Linien/mm-Gitters die gleiche Anzahl an Streuphotonen auf einen breiteren Kamerabereich abgebildet wird, sodass im Vergleich zum größeren Gitter von vornherein eine höhere Integrationszeit nötig ist, um die gleiche Photonenzahl pro Pixel zu erreichen. Wenn also die höhere spektrale Auflösung gewünscht oder der interessante Bereich des Spektrums zu groß war, um in einem Messfenster abgebildet zu werden, wurde der Bereich so eingegrenzt, dass möglichst wenige Fenster notwendig waren, um das Spektrum zu komplettieren.

Im Falle der Aufnahme eines 2D-*Scans* beeinflusst die Wahl der Ortsschritte ebenfalls die benötigte Messdauer. Daher muss bei orts aufgelösten Messungen ein Mittelweg zwischen der Menge an Messpunkten und der Dauer des *Scans* gefunden werden, da z. B. der *Scan* eines Quadrats von $0.1 \times 0.1\text{ mm}$ mit optimaler Probenabtastung bereits etwa 20000 Messpunkte erfordern würde. Selbst wenn die Aufnahme eines einzelnen Spektrums nur 1 s dauern und keinerlei Zeit während der Bewegung der Probe und des Auslesens des CCD-Chips vergehen würde, würde diese Messung bereits 5.5 Stunden in Anspruch nehmen. Da die Messzeit im Allgemeinen länger ist als 1 s, würde also ein Scan mit optimaler Probenabtastung Tage dauern.

Dagegen ist es bei einer zeitaufgelösten Messung des Reaktionsverlaufs wünschenswert, möglichst viele Spektren aufzunehmen und dafür die Messzeit für ein einzelnes Spektrum möglichst kurz zu halten. Die Wahl des Zeitschritts beeinflusst hierbei lediglich die Menge an Spektren, die während der Messung erhalten werden, nicht aber die Gesamtdauer.

3.1.4 Druckzellen

Zur Verfolgung von Reaktionen, an denen Gase beteiligt sind, war es notwendig, eine Druckzelle zu entwickeln, die für die Raman-Spektroskopie geeignet ist. Bisher wurden Raman-Messungen im Allgemeinen nahe des Luftdrucks oder in Diamantfenster-

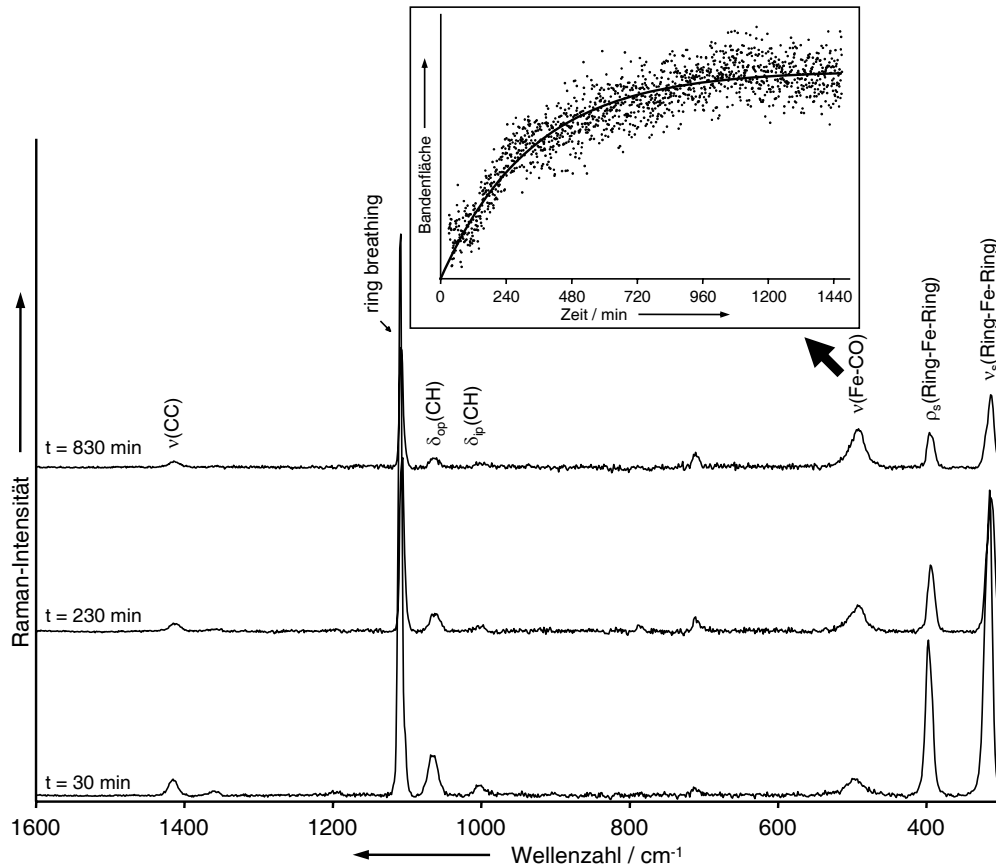


Abbildung 3.3: Ausgewählte Spektren einer zeitaufgelösten Messung der Umsetzung von Ferrocen mit Kohlenmonoxid ($\lambda_{\text{ex}} = 830$ nm, Messzeit eines Spektrums 50 s, Messung alle 60 s für 24 h). Box: Zeitliche Entwicklung der Bandenfläche der Fe–CO–Streckschwingung.

Druckzellen (*anvil cells*) im Giga-Pascal-Bereich [40–43] durchgeführt. Drücke zwischen 10 bar und 10 kbar sind mit Glasgeräten oder Diamantzellen jedoch nicht zu realisieren, letztere sind außerdem nicht für die Untersuchung von Stoffgemischen verschiedener Aggregatzustände konzipiert, weisen ein geringes Probenvolumen auf und sind für Gase ungeeignet.

Die entwickelte Druckzelle für Drücke bis zu 3000 bar wird im Folgenden vorgestellt. Ihre Eignung für die Raman-Spektroskopie von Gasen wurde an Stickstoff und Kohlendioxid bestätigt. Die Umsetzung von Ferrocen mit Kohlenmonoxid konnte spektroskopisch verfolgt werden (siehe **Abb. 3.3**). [38]

Die in **Abb. 3.4** dargestellte Zelle besteht aus einem Berylliumbronze-Körper und einem Stahldeckel. Im Boden des Zellenkörpers befindet sich ein 4 mm durchmessendes zylindrisches Loch, durch das im inversen Mikroskop des verwendeten Raman-Setups (siehe Kapitel 3.1.1) der Laser eintritt. Darüber sitzt in einer erweiterten zylindrischen Kammer mit 12 mm Durchmesser das Fenster der Zelle. Es besteht aus technischem Glas und ist 7 mm stark. Zur Abdichtung der Zelle wurde das Fenster in Lithium eingepresst.

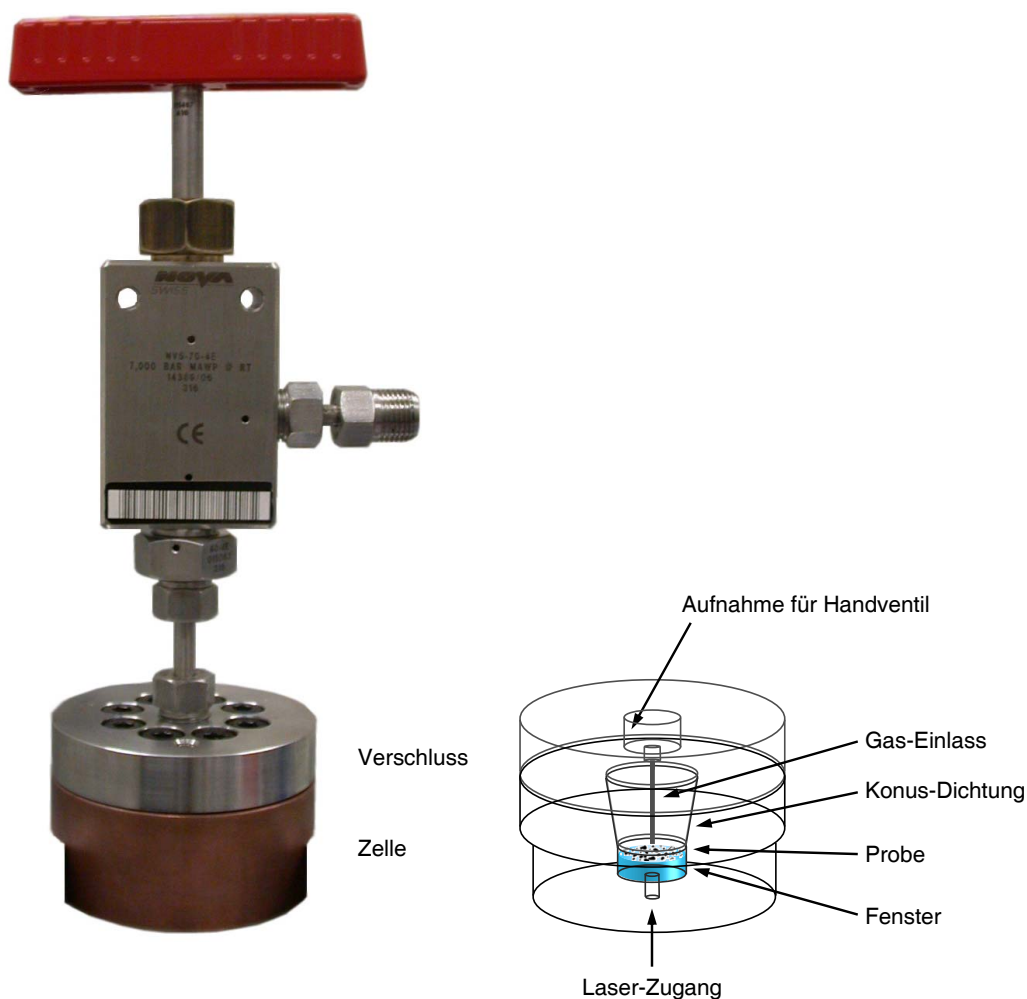


Abbildung 3.4: Aufbau der Hochdruckzelle, links: Foto der Zelle mit Handventil, rechts: Drahtrahmendarstellung zur Visualisierung der Probenaufnahme.

Während der Entwicklung der Zelle wurden verschiedene Fenstermaterialien auf ihre Eignung für die Raman-Spektroskopie hin untersucht. Wie in **Abb. 3.5** gezeigt, weist Diamant ein sehr starkes Signal bei 1319 cm^{-1} auf [75, 76], sodass mehrere Messfenster definiert werden müssten, um einen Detektor-Überlauf im Bereich des Diamant-Signals zu verhindern, was die Messzeit vervielfachen würde. Saphir zeigt eine starke Bande bei 416 cm^{-1} , Banden mittlerer Intensität bei 1048 , 641 und 376 cm^{-1} sowie weitere schwächere Signale zwischen 300 und 800 cm^{-1} [43, 76] und überdeckt damit weite Teile des *Fingerprint*-Bereichs. Eine Auswertung der so erhaltenen Spektren wäre kaum möglich. Das Glasfenster erlaubt dagegen Messzeiten von einigen Minuten, bevor der durch Fluoreszenz von Seltenerden hervorgerufene Glasuntergrund zu stark wird. Da Kinetikstudien kurze Messzeiten erfordern und Glas keine scharfen Signale erzeugt, ist dieses Fenstermaterial Saphir- oder Diamant-Fenstern vorzuziehen.

Die Probe wird auf dem Glasfenster platziert. Da die Höhe des Probenraumes nur

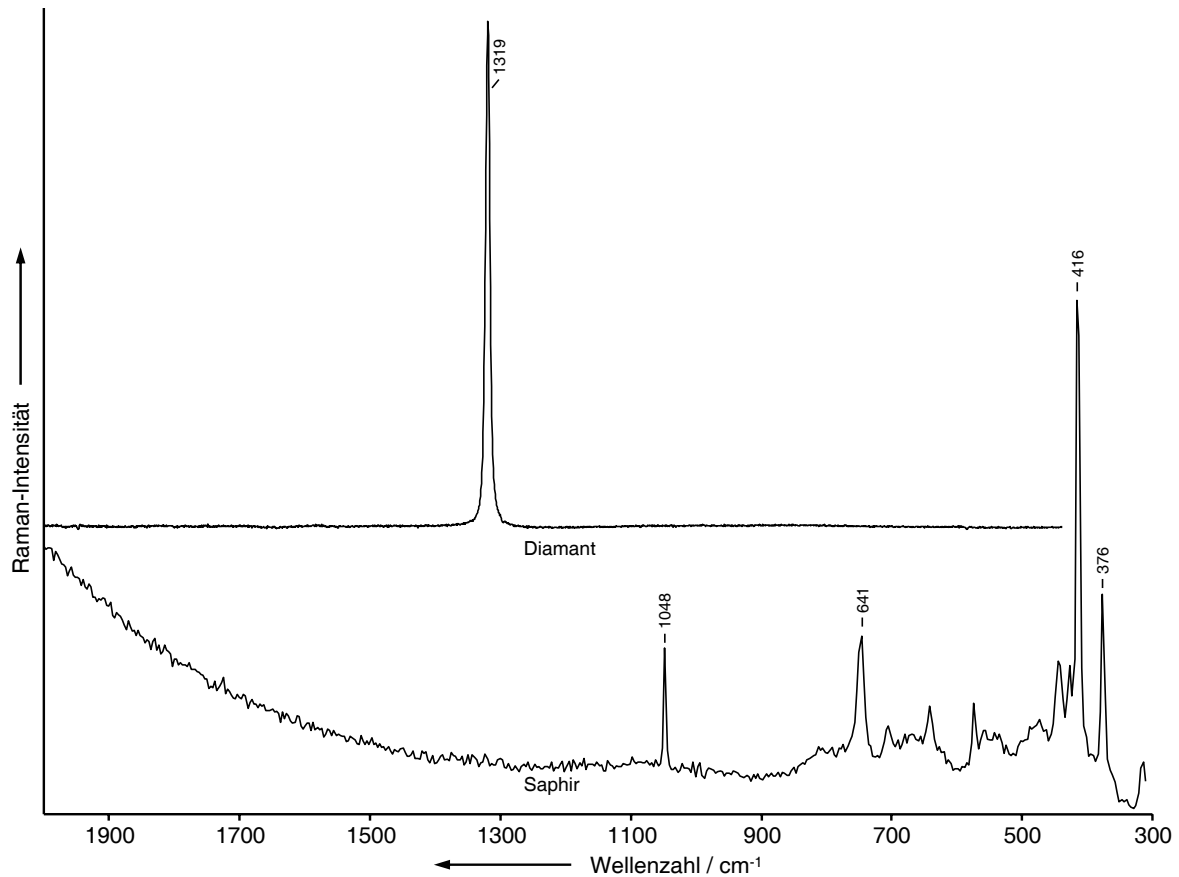


Abbildung 3.5: Raman-Spektren von Diamant ($\lambda_{ex} = 532 \text{ nm}$, $t = 2 \text{ s}$, 10 Akkumulationen) und Saphir ($\lambda_{ex} = 532 \text{ nm}$, $t = 300 \text{ s}$).

2 mm beträgt, ist die Zelle hauptsächlich für eine Untersuchung von Gemischen aus Feststoffen und Gasen konzipiert. Bereits ein Flüssigkeitsvolumen von etwa $200 \mu\text{l}$ füllt die Zelle fast vollständig, sodass kaum Gas eingepresst werden kann. Außerdem besteht keine Möglichkeit der Durchmischung von Gas und Flüssigkeit, sodass eine Reaktion hauptsächlich an der Grenzfläche stattfinden würde. Es ist allerdings möglich, Feststoffe mit geringen Mengen Lösungsmittel anzulösen. In der vorliegenden Arbeit wurde dazu im Allgemeinen ein Volumen von $20 \mu\text{l}$ verwendet. Die entstehende Reaktionsmischung ist gesättigt, sodass am Boden der Probenkammer kristalliner Feststoff zurückbleibt, der gleichzeitig die Positionierung des Laserstrahls erleichtert.

Um ein Entweichen des gasförmigen Reaktanden zu verhindern, muss die Zelle dicht verschlossen werden. Dies geschieht über eine konische Aufnahme zwischen dem Probenraum und der Oberkante des Zellenkörpers. Durch die leicht steilere Neigung des Konus' am Zellendeckel wird durch Anziehen der acht Schrauben ein gleichmäßiger, ringförmiger Druck ausgeübt, der die Zelle nach Einbringen der festen Reaktanden versiegelt. Im Zentrum des Deckels befindet sich eine schmale Bohrung, durch die das reaktive Gas in die Zelle gepresst wird. Um ein Entweichen des Drucks über diese Bohrung zu ver-

hindern, muss während der gesamten Messung das Handventil angeschlossen bleiben. Es dient gleichzeitig als Verbindungsstück zum Kompressor (Nova Swiss Membrankompressor), der Drücke von bis zu 3000 bar erzeugen kann. Um geringe Drücke unterhalb des Gasflaschenvordrucks zu erzeugen, wurde ein Reduzierventil verwendet.

Nach dem Druckaufbau wird die Zelle von der Gaszufuhr abgeschnitten und auf dem Mikroskop des LabRam HR inverse platziert. Durch die inverse Anordnung wird die Verwendung großer Probenhalter wie der Druckzelle ermöglicht. Dazu ist es lediglich notwendig, den Kondensator und das Aufflicht des Mikroskops zu entfernen. Um das Gewicht der Druckzelle (ca. 3.1 kg) zu halten, wird ein manueller xy -Tisch verwendet. Außerdem muss ein Objektiv mit sehr langem Arbeitsabstand gewählt werden, um in die Probenkammer fokussieren zu können. Zu diesem Zweck wurden ein Mitutoyo M Plan NIR Objektiv mit 20facher Vergrößerung und einer numerischen Apertur von 0.40 und ein Nikon L Plan SLWD 20fach Objektiv ($NA = 0.35$) verglichen. Trotz der geringeren numerischen Apertur des letzteren Objektivs war die erzielte Bildqualität besser, da durch günstigere Strahlführung ein geringerer Anteil des Lichtes durch Reflektion am Zellenkörper verloren ging. Mit dem beschriebenen Aufbau können alle drei zur Verfügung stehenden Laserwellenlängen verwendet werden.

Im Verlauf der Arbeit wurden jedoch noch andere Anforderungen an die Druckzelle gestellt. Es sollte beispielsweise superkritisches Kohlendioxid erzeugt werden können. Dazu wurde eine zweite, beheizbare Zelle entworfen (siehe **Abb. 3.6**). [39]

Auch bei dieser Zelle besteht der grundsätzliche Aufbau aus einem schmalen Laserzugang durch technisches Glas, einem Probenraum und einem Verschluss. Im Unterschied zu der größeren Hochdruckzelle enthält der Verschluss hier selbst wiederum ein mit Lithium eingepresstes Fenster und wird lediglich eingeschraubt. Da die Druckzufuhr jetzt nicht mehr über den Verschluss stattfinden kann, erfolgt sie über einen seitlichen Einlass, in den das Handventil geschraubt werden kann.

Um Platz und Gewicht zu sparen, kann der Gaseinlass über eine Stopfbuchse verschlossen werden, sodass es nicht notwendig ist, das Handventil während der Messung an der Zelle zu belassen. In **Abb. 3.6** oben rechts dargestellt sind die Aufnahmen für eine Heizkartusche und einen Temperaturfühler, die rechts und links neben der Probenkammer angebracht sind. Die Beheizung erfolgt also indirekt, indem die Heizkartusche den Berylliumbronze-Körper der Zelle erhitzt, der wiederum Wärme an die Probe abgibt. Die Temperatur wird über einen einfachen Regeltrafo gesteuert.

Die beschriebene Druckzelle ist für Drücke bis 300 bar ausgelegt und kann bis auf etwa 120°C erhitzt werden. Sie ist deutlich leichter und kleiner als die oben beschriebene Zelle und kann damit auf dem motorisierten Merzhäuser-Tisch des Mikroskops betrieben werden. Somit ist es z. B. auch möglich, am Ende einer Reaktion einen Ausschnitt der

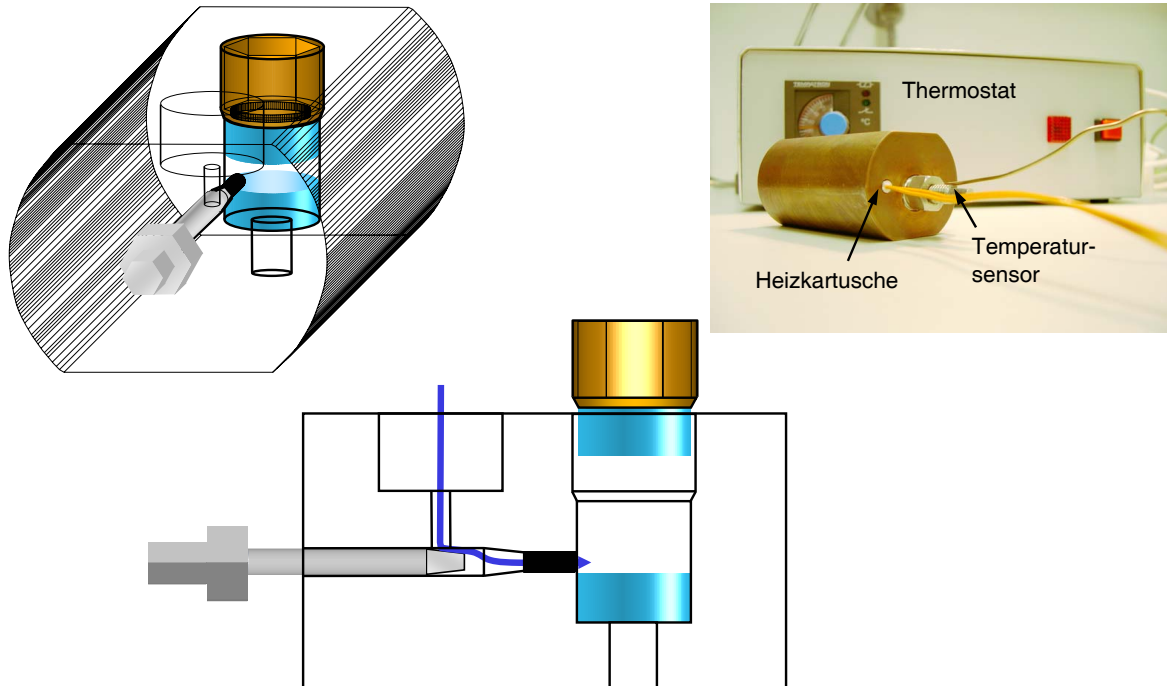


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau der Druckzelle, oben links: perspektivische Ansicht, unten: Seitenriss mit geöffnetem Fenster und Stopfbuchse. Die Gaszufuhr erfolgt über den Handventil-Anschluss (links im Seitenriss). Oben rechts: Bild der Zelle mit angeschlossenen Heizmodul.

Probe zu scannen, um die Homogenität der Probe und damit die Vollständigkeit der Reaktion zu überprüfen.

3.2 Spektrenbearbeitung

Um die gemessenen Spektren auswerten zu können, müssen in Abhängigkeit von der Probe starkes Rauschen oder unregelmäßige Basislinien entfernt werden, um die Vergleichbarkeit der Daten zu gewährleisten. Andererseits dürfen durch diese Datenmanipulationen Lage und relative Intensität der Signale nicht beeinflusst werden. [77]

3.2.1 Basislinienkorrektur

Eine Basislinienkorrektur wird meist durch Fluoreszenz der Probe oder des Trägers notwendig. Beispielsweise tritt bei einer Anregung mit 830 nm durch das Abdeckgläschen oder den Objektträger, auf dem die Probe im Mikro-Raman-Aufbau platziert wird, ein starker Untergrund auf, der durch die im Glas enthaltenen Seltenerden hervorgerufen wird. Begründet durch Druck- und Temperaturschwankungen oder Unterschieden in der Fokusslage schwankt die Intensität der Stoffspektren gegenüber dem Untergrund, aber auch die Intensität des Untergrundes selbst variiert je nach Dicke der Probe an der Messposition

oder der lokalen Reinheit der Probe. Auch eine ungleichmäßige Stärke des Abdeckglases oder Fehler im Glas können das Spektrum beeinflussen.

Die Korrektur erfolgt durch Subtraktion einer manuell erstellten Basislinie aus durch Geradenstücke verbundenen Punkten. Dabei werden möglichst wenig Punkte verwendet, um zu verhindern, dass neben der Basislinie auch Signalanteil abgezogen wird. Außerdem darf die spektrale Intensität durch die Korrektur nicht unter Null absinken.

Je stärker die Steigung der Basislinie, desto stärker werden die auf ihr liegenden Signale frequenzverschoben. Somit kann eine falsche Neigung der Basislinie zu Fehlern in der Bandenlage führen. Eine Auswertung der Bandenlage muss somit höhere Fehlertoleranzen akzeptieren, wenn ein stark geneigter Untergrund vorlag.

3.2.2 Normierung

Zur besseren Vergleichbarkeit der Spektren verschiedener Substanzen oder unter verschiedenen Bedingungen aufgenommener Spektren wurden die Spektren durch Division aller Intensitätswerte durch die maximale Intensität der Referenzbande normiert. Im Fall der Zink-Komplexe wurde auf die symmetrische Streckschwingung des Perchlorat-Anions bei 930 cm^{-1} normiert, da diese sehr intensive Bande allen Spektren gemein ist. Für die Ruthenium-Komplexe wurde die Ringstreckschwingungsbande 19a der Bipyridin-Liganden bei etwa 1470 bis 1480 cm^{-1} zur Normierung herangezogen.

3.2.3 Korrektur des spektralen Shifts

Aufgrund leichter Veränderungen z. B. an der Einkopplung in das Spektrometer verschieben sich die zu verschiedenen Zeiten gemessenen Raman-Spektren um einige Datenpunkte. Ein Ausgleich dieser Fluktationen ist für die Vergleichbarkeit von an verschiedenen Tagen oder mit verschiedenen Gerätekonfigurationen gemessenen Spektren notwendig. Im Allgemeinen wurden Schwankungen in der vorliegenden Arbeit anhand des Spektrums von Titandioxid (Anatas, 634 cm^{-1}) als externem Standard ausgeglichen.

Im Falle der Zink-Komplexe konnte auf die Messung eines externen Standards verzichtet werden. Stattdessen wurde die symmetrische Perchlorat-Streckschwingung bei 930 cm^{-1} als interner Standard verwendet. Für die in Lösung aufgenommenen Resonanz-Raman-Spektren war aufgrund der Gerätekonfiguration keine Vergleichsmessung von Titandioxid möglich, stattdessen wurde für Methylenchlorid die Bande bei 705 cm^{-1} und für Acetonitril die Bande bei 921 cm^{-1} herangezogen.

3.2.4 Glättung

In einigen Fällen kann ein schlechtes Signal–Rausch–Verhältnis der Raman–Spektren nicht verhindert werden, insbesondere, wenn sich die Probe im Laser allmählich zersetzt oder ein starker Fluoreszenz–Untergrund vorliegt. Um trotzdem eine Auswertung der Spektren vornehmen zu können, ist eine Glättung der Daten notwendig, um einen möglichst großen Teil des Rauschens zu entfernen. Gleichzeitig soll der relevante Anteil des Datensatzes möglichst wenig beeinflusst werden. Beispielsweise vermindert eine Glättung durch fortlaufende Mittelwertbildung zwar das Rauschen, die Intensität der Banden nimmt jedoch ebenfalls ab, sodass schwache Signale bei dieser Form der Glättung nicht ausgewertet werden können.

Daher wird in dieser Arbeit eine Fourier–Transformations–Glättung angewandt. Dabei wird das Spektrum numerisch mittels des FFT–Algorithmus (*fast Fourier transformation*) in die Zeitdomäne überführt. Es zeigt sich, dass der Großteil der spektralen Information bei kleinen Zeiten liegt, während bei größeren Zeiten lediglich Rauschen aufgezeichnet wird. Durch die Anwendung eines Tiefpasses wird das Zeit–Signal für hohe t ausgeblendet und das Spektrum rücktransformiert. Das resultierende Spektrum weist keinen signifikanten Signalverlust auf. Die Auswertung breiter Banden wird erleichtert, da im Gegensatz zum verrauschten Datensatz meist nur ein Maximum auftritt. Nachteilig ist bei diesem Verfahren, dass ein Teil des Rauschens, der bei kurzen Zeiten t mit den eigentlichen Signalen überlagert, nicht entfernt werden kann und in Form sehr schwacher Banden modelliert wird.

3.2.5 Bandenfit

Mitunter überlagern die Signale verschiedener Schwingungen im Raman–Spektrum oder verschiedener elektronischer Übergänge im UV/Vis–Absorptions–Spektrum zu breiten Banden mit wenig Struktur. Um in einem solchen Fall die Lage der einzelnen Signale genauer angeben zu können, wurde ein Bandenfit vorgenommen.

Dabei wird die zu untersuchende Bande durch eine Reihe von Signalen angenähert, wobei jedes Signal eine gewichtete Mischung aus Gauss– und Lorentz–Profilen darstellt (siehe auch Kapitel 2.4.4). Neben dem Wichtungsfaktor f_g wird jedes Einzelsignal durch seine Lage, maximale Intensität und Halbwertsbreite charakterisiert. In einer iterativen Optimierung wird nun unter Variation der Parameter die Summe der Einzelsignale dem experimentellen Spektrum angeglichen, bis die Summe der Fehlerquadrate minimal ist.

Da das erreichte Ergebnis ein lokales Minimum darstellt, ist das Ergebnis von der Wahl der Einzelsignale zu Beginn der Prozedur abhängig. Daher sollte nach Möglichkeit Wissen aus quantenchemischen Rechnungen in die Auswahl einfließen. Ist dies nicht möglich, ist

eine Annäherung mit möglichst wenigen Einzelsignalen erstrebenswert.

3.3 Berechnung von Raman-Spektren

Um die Signale eines komplexen Raman-Spektrums zuordnen zu können, sind die in der Literatur angeführten Wellenzahl-Bereiche oft nicht spezifisch genug. Im Verlaufe der Entwicklung der Schwingungsspektroskopie kam es daher wiederholt zu widersprüchlichen und später korrigierten Zuordnungen. Im Zuge der Entwicklung der Rechentechnik und quantenchemischer Methoden ist es nun möglich, auch Strukturen und Spektren großer Moleküle zuverlässig zu berechnen. Im Folgenden werden die in dieser Arbeit zu diesem Zweck verwendeten Modelle vorgestellt.

3.3.1 Dichtefunktionaltheoretische Rechnungen

In den letzten Jahren hat die Dichtefunktionaltheorie (DFT) in der Quantenchemie immer mehr an Bedeutung gewonnen und verdrängt zunehmend die ungenaueren semiempirischen und Hartree-Fock-Methoden, aber auch genauere, jedoch zeitaufwendige Modelle der Störungstheorie höherer Ordnung. Aufgrund der ausreichend guten Präzision der erzielten Ergebnisse bei moderatem Rechenaufwand wurden auch in der vorliegenden Arbeit dichtefunktionaltheoretische Methoden verwendet.

Die im Rahmen dieser Arbeit berechneten Strukturen und (Linien-)Spektren wurden

Tabelle 3.1: Häufigkeit der natürlich vorkommenden Isotope von Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel.

Element	Masse des Isotops [a.u.]	Natürliche Häufigkeit [%]
C	12	98.9
	13	1.1
O	16	99.762
	17	0.038
	18	0.200
S	32	95.02
	33	0.75
	34	4.21
	36	0.02

mit Hilfe der Programmpakete Gaussian98 [78] und Gaussian03 [79] erstellt und mit Molden [80] und gOpenMol [81, 82] visualisiert. Als Funktional diente B3LYP [63], als Basissätze wurden 6-31G(d) und SDD³ (siehe auch Kapitel 2.4) verwendet.

Um die systematisch leicht nach oben abweichenden Schwingungswellenzahlen zu korrigieren, wurde der in der Literatur für B3LYP/6-31G(d) vorgeschlagene Skalierungsfaktor von 0.9614 [85] bzw. ein allgemeiner Faktor von 0.9293 [86] für das B3LYP-Funktional verwendet.

Gaussian98 berechnet nicht die zu erwartende Raman-Intensität, die gemäß **Gl. 2.23** von der Anregungswellenlänge bzw. -wellenzahl $\tilde{\nu}_0$ und der eingestrahlten Leistung I_r abhängt, sondern die *Raman Scattering Activity* S jeder Mode. Aus den Raman-Aktivitäten kann, wie in Kapitel 2.4.4 beschrieben, ein kontinuierliches Spektrum erzeugt werden. Anschließend wurde auf die gleiche Weise normiert wie bei den entsprechenden experimentellen Spektren.

3.3.2 Simulation von Isotopenspektren

Im Allgemeinen ist der Einfluss von Isotopen auf das Raman-Spektrum sehr klein, da die Änderung der Masse um eine atomare Einheit nur wenig Einfluss auf die Gesamtmasse eines Moleküls hat und die natürliche Häufigkeit der meisten Isotope sehr klein ist. Somit sind Isotopen-Signale selbst bei stark Raman-aktiven Schwingungen sehr schwach und nur geringfügig gegenüber der Hauptbande verschoben, so dass sie normalerweise nicht detektierbar sind. Im Falle der in dieser Arbeit untersuchten Heterocumulene ist die Gesamtmasse des Moleküls jedoch so klein, dass der durch Isotopen verursachte *Shift* beobachtbar ist.

Um die durch Isotopen verursachten Banden zu identifizieren, wurden die Spektren der Heterocumulene mit Hilfe der Redlich-Teller-Regel [87] simuliert.

$$\frac{\nu_{11}\nu_{12}}{\nu_{21}\nu_{22}} = \sqrt{\frac{\frac{1}{m_{11}m_{12}} + \frac{1}{m_{11}m_{13}} + \frac{1}{m_{12}m_{13}}}{\frac{1}{m_{21}m_{22}} + \frac{1}{m_{21}m_{23}} + \frac{1}{m_{22}m_{23}}}} \quad (3.1)$$

Dabei sind ν_{11} und ν_{12} die beiden Wellenlängen der Streckschwingungen des Isotopomers 1 und ν_{21} und ν_{22} die Wellenlängen der Streckschwingungen von Isotopomer 2. Mit m_{11} , m_{12} und m_{13} werden die Massen der drei Atome im ersten Isotopomer und mit m_{21} , m_{22} und m_{23} die im zweiten Isotopomer bezeichnet.

Da die Frequenz und die Wellenzahl einer Schwingung über den Proportionalitätsfak-

³In diesem Basissatz werden Atome bis Argon mit dem *Double-Zeta*-Basissatz D95V [83] behandelt, schwerere Atome wie Ruthenium bekommen Stuttgart-Dresden-ECPs [84] zugewiesen.

tor c (Lichtgeschwindigkeit) zusammenhängen, gilt ebenso:

$$\frac{\tilde{\nu}_{11}\tilde{\nu}_{12}}{\tilde{\nu}_{21}\tilde{\nu}_{22}} = \sqrt{\frac{\frac{1}{m_{11}m_{12}} + \frac{1}{m_{11}m_{13}} + \frac{1}{m_{12}m_{13}}}{\frac{1}{m_{21}m_{22}} + \frac{1}{m_{21}m_{23}} + \frac{1}{m_{22}m_{23}}}} \quad (3.2)$$

Basierend auf dieser Formel wurden die Isotopenspektren von CO_2 , OCS und CS_2 simuliert. Dabei wurde für die Bandenposition die Lage der experimentell gemessenen Banden des häufigsten Isotopomers eingesetzt. Die Intensität wurde errechnet, indem die natürliche Häufigkeit der Isotope eines Isotopomers gemäß **Tab. 3.1** als Wichtungsfaktor für das simulierte Spektrum eingesetzt wurde. Bandenformen wurden durch Gauss–Lorentz–Profile angenähert (siehe Kapitel 2.4.4). Die Halbwertsbreite eines Signals wurde dabei dem experimentellen Wert entsprechend gewählt.

Für Kohlenstoff wurde neben dem ^{12}C – das ^{13}C –Isotop berücksichtigt, für Sauerstoff die Isotope ^{16}O , ^{17}O und ^{18}O und für Schwefel die Isotope ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S und ^{36}S .

3.3.3 PED–Analyse

Die Analyse der Verteilung der potentiellen Energie (*potential energy distribution*, PED) wurde mithilfe des Programms `gar2ped` [88] durchgeführt. Da dieses Programm zur Auswertung von mit `Gaussian94` [89] angefertigten Berechnungen erstellt wurde, musste der zugrundeliegende Fortran–Code mithilfe des `g77`–Compilers [90] modifiziert werden. Da sich das Format des Archiv–Eintrags am Ende einer `Gaussian–Output`–Datei zwischen `G94` und `G98` unterscheidet, war es notwendig, die Einlese–Prozedur zu verändern, die aus diesem Eintrag die zur Berechnung notwendigen Daten entnimmt.

Zusätzlich zu diesen Informationen, zu denen unter anderem die Struktur des betrachteten Moleküls und die Kraftkonstanten gehören, erfordert das Programm die Eingabe der erwarteten Normalmoden. Aus dieser Eingabe und den aus dem Archiv–Eintrag gewonnenen Daten berechnet `gar2ped`, welchen Anteil die nutzerdefinierten Moden an den von `Gaussian` berechneten Normalschwingungen haben. Diese Daten werden in einer Text–Datei zusammengefasst.

Da gerade bei komplexen Molekülen eine große Zahl an Moden eingegeben werden muss, ist eine leicht lesbare Auflistung der Eingaben im *Output* wünschenswert, um anhand dieser die Eingabe leicht nachvollziehen zu können. Diese Funktion wurde dem Programm hinzugefügt. Außerdem wurden einige Funktionen, die für die PED–Analyse von berechneten Schwingungsspektren nicht notwendig sind, deaktiviert, um die Zahl der Nutzereingaben zu reduzieren. Am Algorithmus der Auswertung [91] wurden keine Veränderungen vorgenommen.

Aufgrund der komplexen Matrix–Operationen während der Analyse führt eine Veränderung der Reihenfolge der nutzergesteuerten Definition der Normalmoden zu leichten

Schwankungen im Ergebnis. Diese Schwankungen sind auf Rundungsfehler zurückzuführen und sollten das Ergebnis nicht signifikant beeinflussen. Sie zeigen jedoch, dass die PED–Analyse auch bei korrekter Eingabe fehlerbehaftet ist. Eine detaillierte Publikation der erhaltenen Prozentwerte bis in die Nachkommastellen ist daher fragwürdig. Vielmehr sollte die PED–Analyse zur Vereinfachung der Zuordnung komplexer Gerüstschwingungen genutzt werden, bei denen es oft schwierig ist, anhand einer animierten Visualisierung in Molden oder gOpenMol den Hauptbeitrag der Schwingung zu identifizieren.

Es ist weiterhin nicht möglich, die PED–Analyse auf jedes beliebige Molekül anzuwenden. Insbesondere liefert die Eingabe annelierter Ringe kein zufriedenstellendes Ergebnis, da derartige Ringsysteme nicht voneinander unabhängig schwingen, sondern charakteristische System–Schwingungen zeigen, die bei der Eingabe zweier getrennter Ringe und einer Torsion–Schwingung um die Brücke nicht wiedergegeben werden.

Folglich kann auch eine formal korrekte Eingabe von Moden zu einem drastisch fehlerbehafteten Ergebnis führen, da gar2ped die Analyse zwar durchführt, die Ergebnisse jedoch physikalisch unsinnig sind. In solchen Fällen sind einige Moden insgesamt mit deutlich über 100% in der Analyse vertreten, während andere fast völlig fehlen. Um solche Fehler zu erkennen, wurde geprüft, ob jeder berechneten Schwingung insgesamt etwa 100% Normalmoden zugeordnet wurden (oft ist es etwas weniger, da gar2ped Beträge unter 5% nicht angibt) und ob jede Normalmode verteilt über alle Schwingungen etwa zu 100% auftritt (durch Rundungsfehler ist eine Überschreitung um einige Prozentpunkte akzeptabel).

Um die Auswertung zu vereinfachen, wurde ein Excel–*Sheet* erstellt, das neben der Überprüfung der Ergebnisse die von gar2ped gelieferten Daten in eine leichter lesbare Form übersetzt, aus der eine Zuordnung der berechneten Moden leicht möglich ist. Gleichzeitig werden, wie in Kapitel 2.4.4 beschrieben, Bandenprofile simuliert. Es besteht die Möglichkeit, zum Vergleich ein gemessenes Raman–Spektrum einzuladen, sodass beide Spektren direkt miteinander verglichen werden können und die aus der Rechnung gewonnenen Daten auf das Experiment angewendet werden können.

3.4 IR–Absorptions–Spektroskopie

Die in Kapitel 4.1 vorgestellten ATR–IR–Absorptions–Spektren wurden auf einem IFS66–Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen. Das Spektrometer nutzt das Fourier–Transformations–Verfahren und arbeitet mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} . Durch den Einsatz des MIRacle *single reflection* HATR Setups von PIKE technologies konnten die Komplex–Monolagen auf Titandioxid–Schichten untersucht werden. Es wurden 64 Akkumulationen durchgeführt. Feststoffe wurden als KBr–Presslinge in Transmission vermes-

sen.

3.5 UV/Vis–Absorptions–Spektroskopie

Die UV/Vis–Absorptions–Spektren zur Wahl einer geeigneten Resonanz–Raman–Anregungswellenlänge bzw. zur Unterscheidung des COOH–Bindungsmotivs auf Titandioxid wurden an einem Cary 5000–Gerät der Firma Varian durchgeführt. Das Spektrum wurde im Allgemeinen zwischen 200 und 800 nm mit einer Schrittweite von 5 nm aufgezeichnet. Neben dem konventionellen Aufbau mit Küvette ist es möglich, Feststoffe in Transmission zu vermessen. Außerdem verfügt das Gerät über eine Ulbricht–Kugel, sodass auch nicht–transparente Proben wie die in Kapitel 4 betrachteten Titandioxid–Schichten in Reflektion gemessen werden können.

Das UV/Vis–Absorptions–Spektrum von $(dmcb)_2Ru(tpphz)$ wurde von Dr. M. Schwalbe (AG Rau) im Institut für Anorganische und Analytische Chemie an einem Einstrahlgerät (Specord S 600 der Firma Analytik Jena) mit der Standardsoftware WinASPECT angefertigt. Es wurde eine 1 cm–Quarzküvette vom Typ QF 100 (HELLMA) verwendet. Als Referenz diente das Lösungsmittel Methylenchlorid.

3.6 NMR–Spektroskopie

Die Aufnahme der in Kapitel 5.3.4 gezeigten 1H –NMR–Spektren erfolgte im Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Friedrich–Schiller–Universität Jena. Es wurde ein Bruker AC 250 NMR–Spektrometer verwendet. Alle Spektren wurden bei 30°C gemessen.

Die Auswertung erfolgte mittels der Software Mest-ReC [92]. Die Zuordnung der Signale erfolgte anhand der im Programm angegebenen allgemeinen Bereiche der chemischen Verschiebung für verschiedene Arten von Protonen. Eine quantitative Analyse wurde anhand der Bandenfläche und des Aufspaltungsmusters der einzelnen Signale durchgeführt. [50]

3.7 Verwendete Chemikalien

Alle verwendeten Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die in Kapitel 5 untersuchten Zink–Komplexe wurden von Dr. J. Notni (AG Anders) synthetisiert, die Heterocumulene Kohlendioxid (Linde, 99.7% Reinheit), Kohlenstoffdisulfid (Sigma Aldrich) und Kohlenstoffoxidsulfid (Sigma Aldrich, 97% Reinheit) wurden kommerziell

erworben. Die ab Seite 49 betrachteten Ruthenium-Komplexe wurden von Dr. B. Schäfer und Dr. M. Schwalbe aus der AG Rau synthetisiert. Dr. S. Meyer (AG Kreisel) stellte die in Kapitel 4.1 betrachteten Titandioxid-Schichten mittels *Anodic Spark Deposition* her, sowie einen *Wash Coat* zum Test der Methode. Zur Synthese der Titandioxid-Schichten wurde P25-TiO₂ von Degussa eingesetzt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden in der Qualität „zur Analyse“ eingesetzt.

Kapitel 4

Ruthenium–Komplexe

Im folgenden Kapitel wird der $^1\text{MLCT}$ -Zustand einer Reihe von Polypyridyl–Ruthenium–Komplexen charakterisiert. Derartige Komplexe sind durch ihre zugrundeliegende Photochemie potentiell geeignet für photokatalytische Prozesse oder die Gewinnung von Solarenergie. Beide Anwendungen sind von großem Interesse in der aktuellen Forschung. [93,94] Einerseits hilft die Untersuchung lichtinduzierter Reaktionen bei der Aufklärung natürlicher photosynthetischer Prozesse, andererseits sind auch die katalysierten Reaktionen selbst interessant. Gelänge es zum Beispiel, einen lichtgesteuerten Katalysator zu entwickeln, der mittels Sonnenlicht Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegen kann, könnte dieses Verfahren ebenso zur Energieerzeugung und –speicherung verwendet werden wie die Umwandlung von Licht in elektrische Energie. Hierbei haben metall–organische Systeme gegenüber den herkömmlichen Silizium–Solarzellen das Potential einer höheren Effizienz.

In farbstoffsensibilisierten Solarzellen dient Titandioxid als Elektrode, an die der Farbstoff für einen effizienten Ladungstransfer gebunden sein muss. [95] Auch in der Photokatalyse ist eine Aktivierung des Katalysators durch Titandioxid von Bedeutung. [36] Daher wird zuerst das Bindungsverhalten eines Ruthenium–Modellkomplexes auf verschiedenen vorbehandelten Titandioxid–Schichten untersucht. Aufgrund des für Ruthenium–Bipyridyl–Komplexe typischen $^1\text{MLCT}$ -Übergangs im sichtbaren Spektralbereich bietet sich eine Untersuchung mittels UV/Vis–Spektroskopie an. Da mit dieser Methode aber nur wenig Informationen über die Art der Veränderung zwischen dem freien Komplex und der Monolage auf Titandioxid gewonnen werden können, werden parallel ATR–IR–Spektren ausgewertet. Gegenüber der Raman–Spektroskopie bietet die IR–Spektroskopie hierbei den Vorteil, die polaren COOH–Ankergruppen des Komplexes gut zu charakterisieren.

Im zweiten Teil des Kapitels wird ein Ruthenium–Palladium–Komplex mittels Resonanz–Raman–Spektroskopie untersucht. Von Rau et al. konnte bereits gezeigt werden, dass solche hetero–oligonuklearen Polypyridyl–Ruthenium–Komplexe die lichtinduzierte

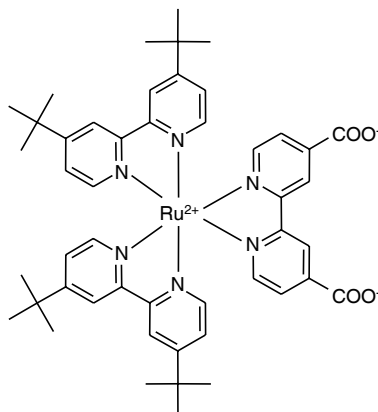


Abbildung 4.1: Strukturformel des Komplexes $(tbbpy)_2Ru(dcb)$.

Erzeugung von Wasserstoff erlauben, der in Brennstoffzellen zum Beispiel Fahrzeuge antreiben kann. [27] Da die Resonanz–Raman–Spektroskopie Aufschluss über die Geometrieänderungen durch den zugrundeliegenden elektronischen 1MLCT –Übergangs liefert, sind diese Untersuchungen ein erster Schritt zur Aufklärung des gesamten Relaxationsprozesses des untersuchten Komplexes. Mit ultrakurzzeitspektroskopischen Methoden werden die nächsten Pikosekunden beleuchtet. [33] Die Kenntnis der verschiedenen Relaxationskanäle eines Komplexes erlaubt wiederum eine gezielte synthetische Einflussnahme, um bestimmte erwünschte Prozesse bevorzugt ablaufen zu lassen. Somit kann ein Komplex auf die Anwendung als lichtaktivierter Katalysator hin optimiert werden.

Im dritten Teil des Kapitels werden auf Titandioxid immobilisierte Ruthenium–Komplexe charakterisiert. Hierbei stellt sich die Frage, wie verschiedene Liganden den längstwelligen 1MLCT –Übergang beeinflussen und in welcher Form sich die photochemischen Eigenschaften eines Komplexes durch die Bindung an eine TiO_2 –Oberfläche verändern. Mit Hilfe der Resonanz–Raman–Spektroskopie können die notwendigen Informationen über die Franck–Condon–Region gewonnen werden, die eine Aussage über den Endpunkt des 1MLCT –Übergangs erlauben. Neben der Bestimmung des Liganden, auf den die Anregung erfolgt, bietet die Resonanz–Raman–Spektroskopie die Möglichkeit, monomolekulare Komplex–Schichten zu untersuchen, was mit konventioneller Raman–Mikroskopie aufgrund der geringen Probenmenge nicht möglich wäre.

4.1 Bindungsmotiv eines Ruthenium–Komplexes auf Titandioxid

Im Hinblick auf die Immobilisierung eines Katalysators oder eines Lichtsammelkomplexes stellt sich die Frage, ob und wie verschieden vorbehandelte Titandioxid–Schichten die Art

4.1. Bindungsmotiv eines Ruthenium-Komplexes auf Titandioxid

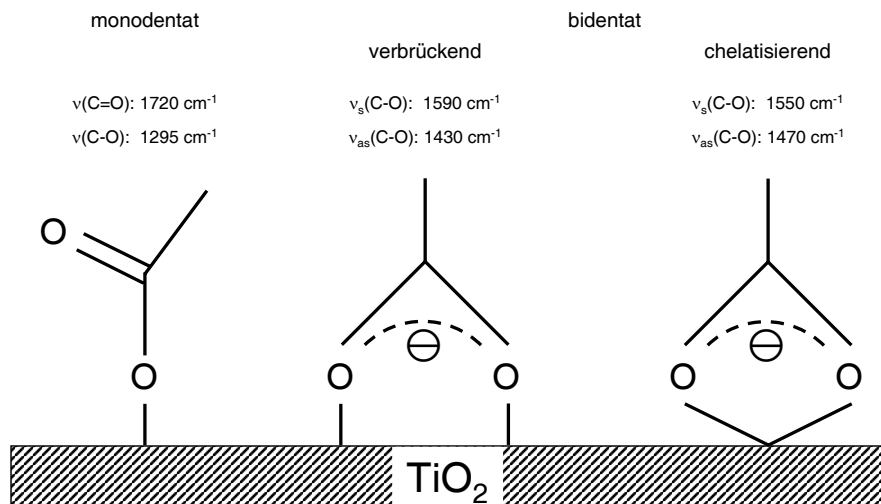


Abbildung 4.2: Mögliche Bindungsmotive und zugehörige IR-Bandenpositionen [99] einer Carbonsäure auf einer Titandioxid-Schicht.

der Bindung eines Ruthenium-Komplexes an TiO_2 beeinflussen. Dazu wurden mittels *Anodic Spark Deposition* [96–98] hergestellten Titandioxid-Schichten mit Lösungen verschiedener pH-Werte behandelt, bevor der in **Abb. 4.1** dargestellte Bipyridyl-Modellkomplex Bis-(4,4'-di-tert-butyl-2,2'-bipyridin)- Ru^{2+} -(4,4'-dicarboxylato-2,2'-bipyridin), kurz $(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{dcb})$, auf der Oberfläche verankert wurde. Aufgrund der beschichteten Fläche und der umgesetzten Stoffmenge kann davon ausgegangen werden, dass im Allgemeinen nur eine der beiden Carboxyl-Gruppen mit der Oberfläche reagiert. Gleichzeitig kann bei der gegebenen Struktur keine Polymerisation des Komplexes stattfinden, so dass sich auf der Titandioxid-Oberfläche eine Monolage ausbildet.

Die Untersuchung von Monolagen erfordert ein Analyse-System, welches sensitiv genug ist, um auch geringste Probenmengen zu detektieren und das gleichzeitig auf die gesuchten Veränderungen empfindlich reagiert. Wie in **Abb. 4.2** gezeigt, sind drei verschiedene Bindungsmotive denkbar. Ihre Spektren unterschieden sich vor allem in der Lage der mit der Carboxylat-Gruppe assoziierten Schwingungen. Da derartige Schwingungen ein intensives IR-, aber nur ein schwaches Raman-Signal aufweisen, wurden die Schichten mittels ATR-IR-Absorptions-Spektroskopie untersucht. Die Verwendung eines ATR-Kristalls sorgt dabei dafür, dass das eingestrahlte Licht möglichst oft durch Totalreflektion mit der Probe interagiert (zum apparativen Aufbau siehe Kapitel 3.4). Damit wird die Empfindlichkeit so weit erhöht, dass die Messung einer Monoschicht möglich ist.

In Vorversuchen wurde sowohl unter Verwendung der IR-Absorptions- als auch der Raman-Spektroskopie festgestellt, dass die Schichtdicke des Titandioxids einen Einfluss auf die Messung hat. Die TiO_2 -Schichten wurden auf Metallplatten hergestellt, die gleichzeitig als Elektrode für die *Anodic Spark Deposition* dienten. Ist die abgelagerte Titandioxid-

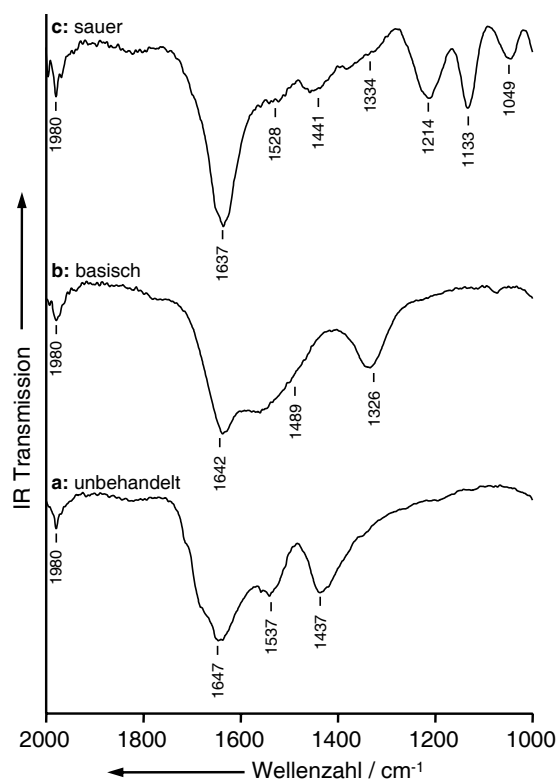


Abbildung 4.3: ATR–IR–Absorptions–Spektren einer unbehandelten (a), einer basisch vorbehandelten (b) und einer sauer vorbehandelten TiO_2 –Schicht (c).

Schicht zu dünn, verfälscht das unterliegende Metall die Messung so stark, dass es unmöglich war, die normalerweise sehr intensiven Rutil– und Anatas–Raman–Signale des Titan-dioxids zu erfassen. Im IR–Absorptions–Spektrum zeigte sich starkes Rauschen. Selbst bei dickeren Schichten war es nicht möglich, den Komplex auf der Oberfläche mittels Raman–Spektroskopie zu untersuchen. Dies ist jedoch prinzipiell möglich, wie in Kapitel 4.3 gezeigt wird.

Da bekannt ist, dass der Abstand der beiden Kohlenstoff–Sauerstoff–Streckschwingungen in der Raman–Spektroskopie dafür genutzt werden kann, die Art der Bindung einer Carbonsäure–Gruppe zu bestimmen, [99–106] soll im Folgenden gezeigt werden, dass sich dieser Ansatz auch auf Metall–Komplex–Monoschichten und die IR–Absorptions–Spektroskopie übertragen lässt. Als Richtwerte für die zu erwartenden Bandenlagen sind die relevanten Literaturangaben in **Abb. 4.2** aufgeführt.

Da die untersuchten Komplex–Monolagen sehr schwache Signale liefern, ist eine sorgfältige Spektren–Nachbehandlung nötig, um eine Aussage über das Bindungsmotiv treffen zu können. Für die weitere Auswertung wurde der Mittelwert mehrerer Spektren jeder Probe im Bereich zwischen 1000 und 2000 cm^{-1} betrachtet, da die relevanten Banden in diesem Bereich liegen.

In **Abb. 4.3** sind die basislinienkorrigierten und normierten ATR–IR–Spektren der

4.1. Bindungsmotiv eines Ruthenium-Komplexes auf Titandioxid

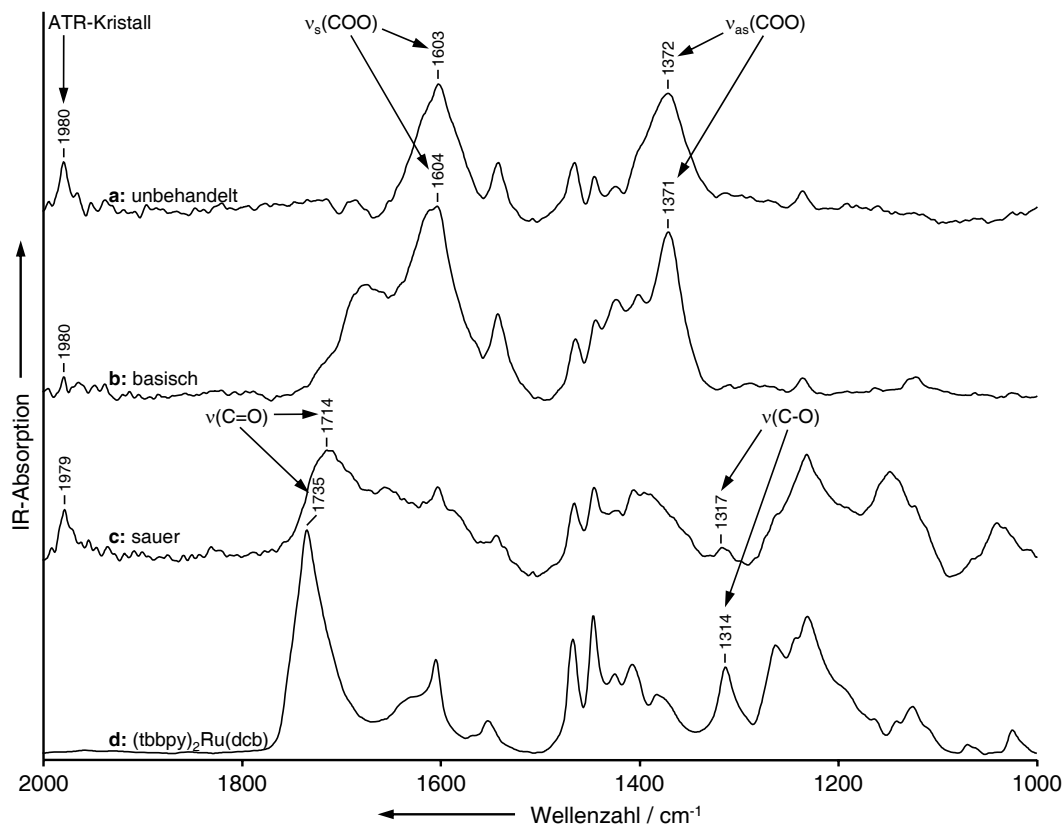


Abbildung 4.4: Differenz-ATR-IR-Absorptions-Spektren (Spektrenbehandlung erfolgte wie im Text beschrieben) von $(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{dcb})$ auf einer unbehandelten (a), einer basisch vorbehandelten (b) und einer sauer vorbehandelten TiO_2 -Schicht (c). Zum Vergleich ist das IR-Absorptions-Spektrum des reinen Komplexes dargestellt (d).

verschiedenen Titandioxid-Schichten dargestellt. Die Lage der Banden wurde durch Bandenfit ermittelt (siehe Kapitel 3.2.5). Es zeigt sich, dass das Titandioxid-Spektrum von der Vorbehandlung der Schicht abhängt. Dies ist nicht verwunderlich, da eine Behandlung mit verschiedenen pH-Werten die OH-Gruppen der Oberfläche beeinflusst, deren Signale zwischen 1200 und 1700 cm^{-1} zu sehen sind. In Spektrum c sind außerdem unterhalb von 1200 cm^{-1} Banden zu sehen, die der zur pH-Absenkung verwendeten Schwefelsäure zuzuordnen sind. [107] Überdies tritt in allen drei Spektren ein Signal bei 1980 cm^{-1} auf, welches auf eine akustische Mode des ATR-Diamantkristalls zurückzuführen ist. [108]

Die in **Abb. 4.4** dargestellten Spektren der Komplex-beladenen Schichten wurden ebenso behandelt wie die Spektren der Farbstoff-freien Schichten. Um bei verschiedenen pH-Werten vergleichbare Spektren zu erhalten, wurden überdies die Spektren der entsprechenden leeren Schicht von denen der beladenen Schichten subtrahiert. Dabei wurden die Titandioxid-Spektren mit einem Faktor von etwa 0.8 gewichtet, um negative Signale aufgrund von Überkompensation zu vermeiden.

Abb. 4.4 zeigt die ATR-IR-Spektren von $(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{dcb})$ nach der beschriebenen Differenzbildung auf einer unbehandelten (a), einer basebehandelten (b) und einer

säurebehandelten Titandioxid–Schicht (c). Zum Vergleich ist das Spektrum d des reinen, kristallinen Komplexes mittels IR–Mikroskopie aufgenommen worden. In diesem Spektrum ist die C=O–Streckschwingung bei 1735 cm^{-1} dominant. Das Signal der C–O–Streckschwingung ist bei 1314 cm^{-1} deutlich zu erkennen. Alle anderen Banden im dargestellten Bereich sind auf das Bipyridyl–System zurückzuführen.

In den Spektren der drei Monoschichten (a–c) zeigt sich ebenfalls das bereits beschriebene Signal des ATR–Kristalls. Außerdem zeigt sich, dass sich das Bandenmuster von Einfach– und Doppelbindungs–Streckschwingung der Carboxylat–Gruppe nur in der sauren Schicht wiederholt. Dort liegen die Signale bei 1714 und 1317 cm^{-1} . Folglich behält die Säuregruppe in diesem Fall ihren ursprünglichen monodentaten Charakter, da eine bidentate Bindung zu einer Delokalisierung der Elektronen und somit zu einer Verschiebung der Signale führen würde.

Genau diese Signalverschiebung tritt in der unbehandelten und der basischen Schicht auf. Beide Spektren unterscheiden sich deutlich von dem Spektrum des reinen Komplexes. Die beiden Kohlenstoff–Sauerstoff–Streckschwingungen liegen in a und b an fast identischen Positionen bei 1604 und 1372 cm^{-1} . Damit ist ihr Abstand größer als für eine bidentat verbrückende Bindung angenommen, dieser Unterschied kann aber zum Beispiel dadurch entstehen, dass die gebundene Säuregruppe mit dem π –System des Bipyridin–Liganden oder dem Ruthenium–Zentralatom in Wechselwirkung tritt. Für eine bidentat chelatisierende Bindung ist der Abstand der beiden Signale mit über 230 cm^{-1} signifikant zu hoch (die Literatur [99] gibt hier einen Abstand von 80 cm^{-1} an). Somit kann auf eine verbrückende Bindung des Komplexes an die Oberfläche geschlossen werden.

Damit ist die ATR–IR–Absorptions–Spektroskopie geeignet, um das Bindungsmotiv eines Ruthenium–Komplexes auf einer Titandioxid–Oberfläche zu bestimmen. Allerdings erfordert die Aufnahme der ATR–IR–Spektren eine sehr große Dicke der Titandioxid–Schicht. Aufgrund der Materialeigenschaften ist diese Schicht sehr spröde und für die meisten Anwendungen zu empfindlich. Daher wurde nach einer Messmethode gesucht, die die Ergebnisse der IR–Spektroskopie reproduzieren kann, aber durch den Metalluntergrund bei geringeren Dicken der Titandioxid–Schicht nicht gestört wird.

Eine solche Methode ist die UV/Vis–Reflektions–Spektroskopie mittels einer Ulbricht–Kugel. Dabei wird das einfallende Weißlicht in eine weiß ausgekleidete Kugel gelenkt, wo es sowohl von den Kugelwänden, als auch von der auf einem Loch in der Kugelwand positionierten Probe diffus reflektiert wird. Durch die mehrfache Reflektion wird ein höherer Anteil des reflektierten Lichts gesammelt als in einem Aufbau, der nur einen bestimmten Ausfallswinkel registriert. Die Eindringtiefe des Lichts begrenzt auch bei dieser Methode die erhaltenen Informationen auf eine dünne Oberflächenschicht, die die Komplex–Monolage enthält.

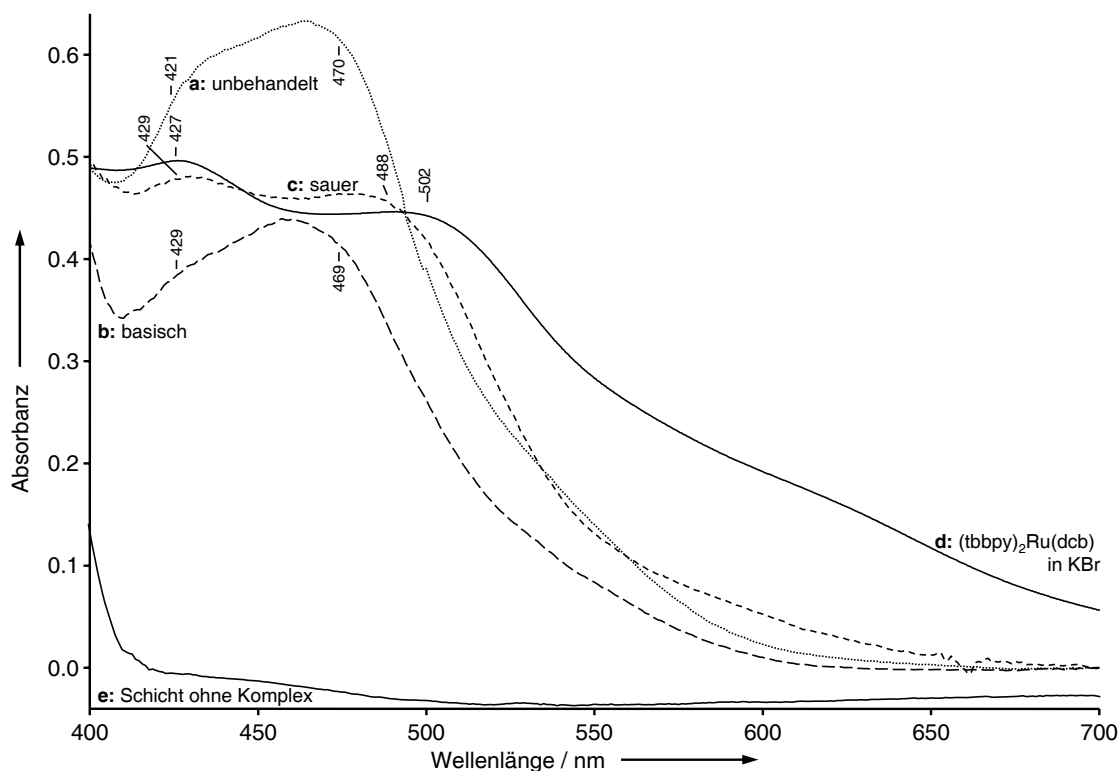


Abbildung 4.5: UV/Vis-Absorptions-Spektren von $(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{dcb})$ auf einer unbehandelten (a), einer basisch vorbehandelten (b) und einer sauer vorbehandelten TiO_2 -Schicht (c). Zum Vergleich sind die UV/Vis-Absorptions-Spektren des reinen Komplexes als KBr-Pressling (d) und einer Titandioxid-Schicht ohne Komplex (e) dargestellt.

Es zeigt sich, dass die verschieden behandelten Titandioxid-Schichten ohne Komplex identische UV/Vis-Spektren ohne ausgeprägte Banden aufwiesen (siehe **Abb. 4.5e**). Ein solches Titandioxid-Spektrum wurde als Basislinie für die Messung der Komplex-beladenen Schichten verwendet, deren Absorptions-Spektren¹ in **Abb. 4.5a–c** dargestellt sind. Zum Vergleich ist das in Transmission aufgenommene Spektrum eines KBr-Presslings des reinen Komplexes (d) gezeigt. Die Lage der Banden wurde durch Bandenfit bestimmt (siehe Kapitel 3.2.5).

Ebenso wie in den IR-Absorptions-Spektren ähneln sich die Spektren des reinen Komplexes (d) und der sauer vorbehandelten Schicht (c) am stärksten. In beiden Fällen liegt die intensivere Bande bei 427 bzw. 429 nm, während ein etwas schwächerer Übergang bei 502 bzw. 488 nm stattfindet. Die Spektren der unbehandelten (a) und der basischen Schicht (b) unterscheiden sich dagegen deutlich vom Spektrum des reinen Komplexes, sind aber untereinander ähnlich. In beiden liegt der stärkere Übergang bei 470 bzw. 469 nm, also deutlich blauverschoben gegenüber dem Reinstoff. Die schwächere Bande ändert ihre Position dagegen kaum. Folglich findet der längstwellige ¹MLCT-Übergang in diesem Komplex auf den dcb-Liganden statt und wird durch die Elektronenkonfiguration der

¹Die Umrechnung erfolgte gemäß $A = -\lg(\%R/100)$

Carboxyl–Gruppen beeinflusst, da diese in Konjugation zum Bipyridyl–System des Liganden stehen. Bereits eine monodentate Bindung wie in der sauren Schicht ändert daher die Lage dieser Absorptionsbande um 14 nm, eine bidentat verbrückende Bindung führt zu einer noch stärkeren Blauverschiebung von etwa 32 nm.

Zusammenfassend deuten die Spektren darauf hin, dass die Vorbehandlung der Titandioxid–Schicht mit einer Säure oder Base das Bindungsmotiv tatsächlich beeinflusst. Es konnte gezeigt werden, dass ATR–IR–Spektroskopie schwingungsspektroskopische Untersuchungen an den Rutheniumkomplex–Monolagen ermöglicht. Über die Lage der beiden mit der Carboxylat–Funktion assoziierten Streckschwingungen und ihren Abstand konnte im Fall der sauer vorbehandelten Titandioxid–Schicht eine monodentate Bindung und in den beiden anderen Fällen eine bidentat verbrückende Bindung festgestellt werden. [109] Weiterhin wurde die prinzipielle Eignung der UV/Vis–Reflektions–Spektroskopie als einfache Methode zum routinemäßigen Test des Bindungsmotivs dieses Komplexes überprüft, die auch bei geringeren Dicken der Titandioxid–Trägerschicht gut anwendbar ist. Analog ließe sich mit der gleichen Vorgehensweise auch für andere Komplexe ein solches Verfahren entwickeln.

4.2 Franck–Condon–Region des hetero–oligonuklearen Komplexes $[(tbbpy)_2Ru(tmbi)]_2[Pd(allyl)]_2$

Polypyridin–Komplexe, besonders in Kombination mit einem d^6 –Zentralatom wie Ruthenium(II), sind aufgrund der Eigenschaften ihrer elektronisch angeregten Zustände von großer Bedeutung in der aktuellen Forschung. Neben der potentiellen photovoltaischen Anwendung in farbstoffsensibilisierten Solarzellen, optischen Speichermedien oder in molekularen Maschinen [35] kann an ihnen eine Reihe fundamentaler Fragen zum inter- und intramolekularen Energie- und Elektronentransfer, zur Ladungsverteilung, zur supramolekularen Chemie und zu anorganischen Lichtsammelvorgängen untersucht werden [13–15, 110–112]. Speziell im Bereich supramolekularer Lichtsammelkomplexe ist die Übertragung von Energie und Ladung zwischen den unabhängigen Untereinheiten des Komplexes von Interesse. [16–18, 113–116]

In der vorliegenden Arbeit wurden Resonanz–Raman–Spektren von Bis–[bis–(4,4′–di-tert–butyl–2,2′–bipyridin)–Ru²⁺–(5,6,5′,6′–tetramethyl–2,2′–bibenzimidazol)]–bis–{[1,3–allyl]–Pd²⁺}(PF₆[–])₂, kurz $[(tbbpy)_2Ru(tmbi)]_2[Pd(allyl)]_2$, sowie strukturell verwandter Komplexe aufgenommen, um die Franck–Condon–Region des elektronisch angeregten Zustandes zu charakterisieren. In Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis von Prof. W. Kiefer an der Universität Würzburg konnte so der gesamte Relaxationsprozess des untersuchten

4.2. Franck–Condon–Region eines hetero–oligonuklearen Ru–Komplexes

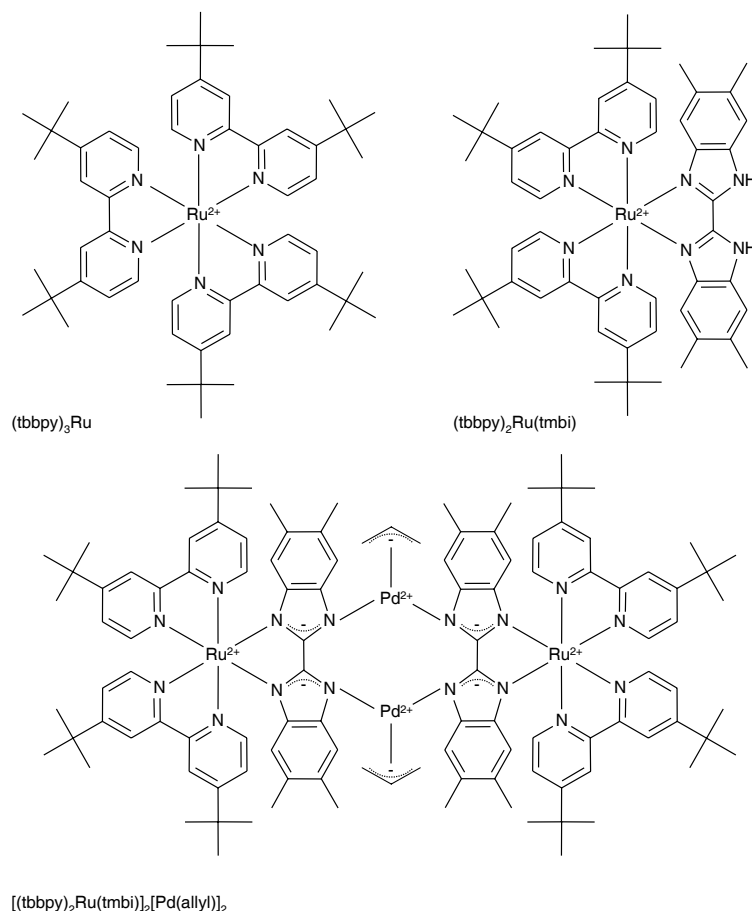


Abbildung 4.6: Strukturformeln von $(tbbpy)_3Ru$, $(tbbpy)_2Ru(tmbi)$ und $[(tbbpy)_2Ru(tmbi)]_2[Pd(allyl)]_2$.

Komplexes beschrieben werden. Zu diesem Zweck führte Dr. B. Dietzek Femtosekunden–zeitaufgelöste Messungen durch, die im Anhang dieser Arbeit kurz zusammengefasst werden. [33]

Neben dem bereits erwähnten $[(tbbpy)_2Ru(tmbi)]_2[Pd(allyl)]_2$ wurden die Komplexe [Tris–(4,4′–di–tert–butyl–2,2′–bipyridin)–Ru²⁺](PF₆[−])₂, kurz $(tbbpy)_3Ru$ und [Bis–(4,4′–di–tert–butyl–2,2′–bipyridin)–Ru²⁺–(5,6,5′,6′–tetramethyl–2,2′–bibenzimidazol)](PF₆[−])₂, kurz $(tbbpy)_2Ru(tmbi)$ untersucht. Die Strukturformeln aller drei Komplexe sind in **Abb. 4.6** dargestellt. Alle Substanzen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. D. Walther synthetisiert [117–119] und weisen tert.–Butyl–bipyridyl–Liganden als Komplex–Gerüst auf. $(tbbpy)_2Ru(tmbi)$ und $[(tbbpy)_2Ru(tmbi)]_2[Pd(allyl)]_2$ tragen zusätzlich einen Bibenzimidazol–Liganden. Nur der Zielkomplex $[(tbbpy)_2Ru(tmbi)]_2[Pd(allyl)]_2$ ist hetero–oligonuklear. Durch die sukzessive Untersuchung der Bauelemente des supramolekularen Komplexes kann festgestellt werden, auf welche strukturellen Merkmale die beobachteten Phänomene zurückzuführen sind.

Im Folgenden werden die UV/Vis–Absorptions–Spektren der untersuchten Komplexe

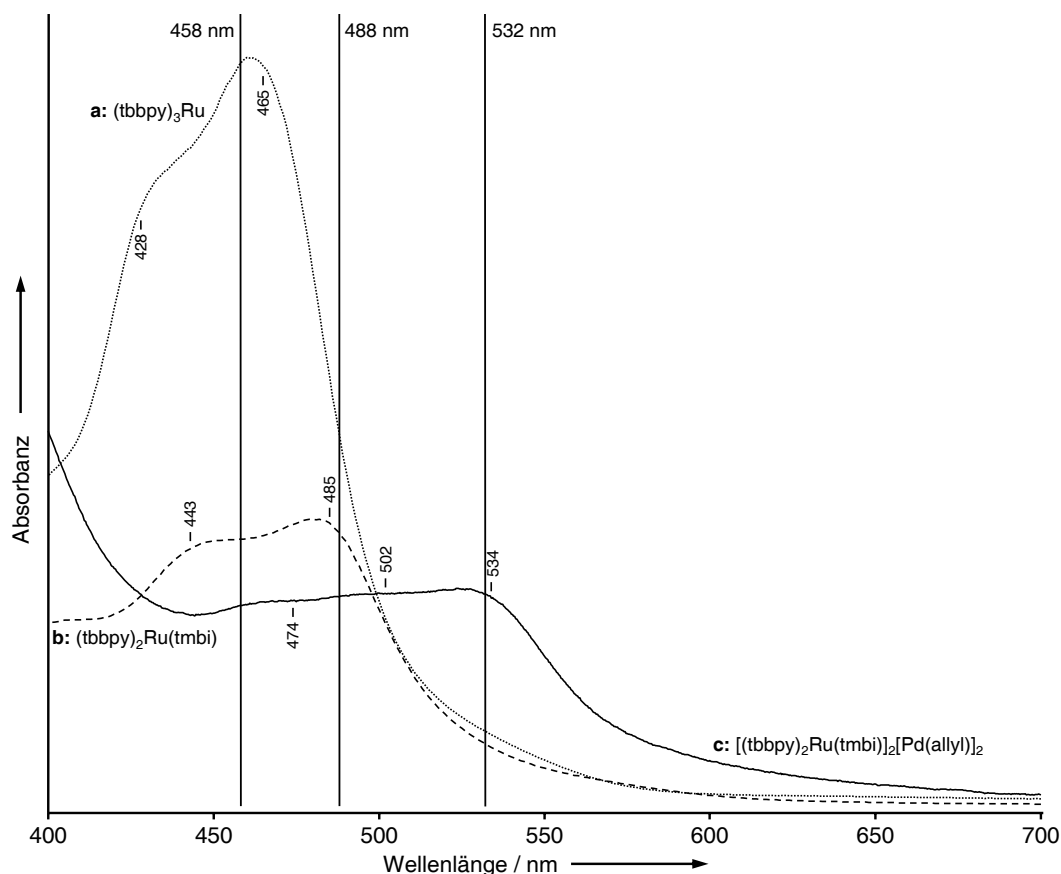


Abbildung 4.7: UV/Vis–Absorptions–Spektren der drei Ruthenium–Komplexe $(tbbpy)_3Ru$ (a), $(tbbpy)_2Ru(tmbi)$ (b) und $[(tbbpy)_2Ru(tmbi)]_2[Pd(allyl)]_2$ (c) in Methylenchlorid. Die Linien zeigen die Lage der verwendeten Anregungswellenlängen für die Resonanz–Raman–Spektroskopie.

ausgewertet, um geeignete Anregungswellenlängen für die Resonanz–Raman–Spektroskopie zu wählen. Anschließend werden die Resonanz–Raman–Spektren analysiert. Im Anhang werden die von Dr. B. Dietzek erzielten Ergebnisse der Ultrakurzzeit–Spektroskopie zusammengefasst und mit den eigenen Ergebnissen in Zusammenhang gesetzt.

4.2.1 UV/Vis–Absorptions–Spektren

Zur Auswahl einer geeigneten Anregungswellenlänge sowohl für die konventionelle als auch für die Resonanz–Raman–Spektroskopie ist es sinnvoll, das UV/Vis–Absorptions–Spektrum der untersuchten Substanz zu kennen. So kann gezielt entweder außerhalb der elektronischen Absorption oder nahe ihres Maximums eingestrahlt werden.

In **Abb. 4.7** sind die drei UV/Vis–Absorptions–Spektren von $(tbbpy)_3Ru$ (a), $(tbbpy)_2Ru(tmbi)$ (b) und $[(tbbpy)_2Ru(tmbi)]_2[Pd(allyl)]_2$ (c) in Dichlormethan dargestellt. Alle drei Komplexe zeigen mehrere einander überlappende 1MCLT –Übergänge im sichtbaren Spektralbereich, da jeder Ligand über mehrere, nahezu entartete π^* –Orbitale verfügt, in die ein Ladungstransfer erfolgen kann (siehe Kapitel 2.1). Die Lage der Übergänge wur-

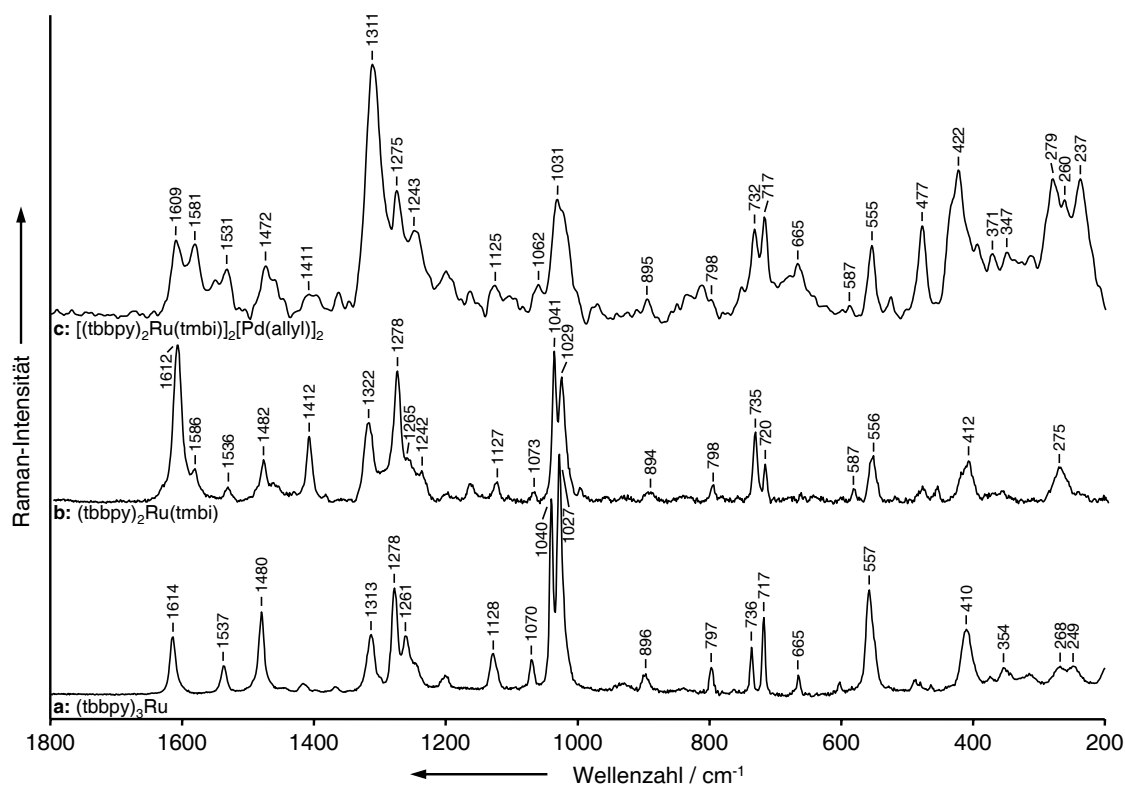


Abbildung 4.8: Raman–Spektren von kristallinem (tbbpy)₃Ru (a), (tbbpy)₂Ru(tmbi) (b) und [(tbbpy)₂Ru(tmbi)]₂[Pd(allyl)]₂ (c) bei einer Anregungswellenlänge von 830 nm.

de durch Bandenfit (siehe Kapitel 3.2.5) ermittelt. Demnach liegen die Übergänge von (tbbpy)₃Ru bei 428 und 465 nm, von (tbbpy)₂Ru(tmbi) bei 443 und 485 nm und von [(tbbpy)₂Ru(tmbi)]₂[Pd(allyl)]₂ bei 474, 502 und 534 nm. Mit Anregungswellenlängen von 458 und 488 nm können somit alle Übergänge außer der längstwellige Übergang von [(tbbpy)₂Ru(tmbi)]₂[Pd(allyl)]₂ in unterschiedlichem Maße angeregt werden. Daher wurde zusätzlich das Resonanz–Raman–Spektrum von kristallinem [(tbbpy)₂Ru(tmbi)]₂[Pd(allyl)]₂ mit einer Anregungswellenlänge von 532 nm aufgenommen, welches Anteile aller drei ¹MLCT–Übergänge des Komplexes enthalten sollte.

4.2.2 Raman–Spektren der Ruthenium–Komplexe

Um die Zuordnung der Banden zu erleichtern, wurden alle drei Komplexe mittels konventioneller Raman–Mikroskopie bei einer Anregungswellenlänge von 830 nm untersucht. Die zugehörigen Spektren sind in **Abb. 4.8** dargestellt, die Zuordnung der Banden erfolgt in **Tab. 4.1** anhand von Literaturangaben [72, 100, 120] und einer DFT–Rechnung von (tbbpy)₃Ru mittels B3PW91/SDD. Erwartungsgemäß zeigen die Spektren von (tbbpy)₃Ru und (tbbpy)₂Ru(tmbi) viele übereinstimmende Signale, wie beispielsweise die Ringstreckschwingungsbanden bei 1614, 1537 und 1278 cm⁻¹. Einige für (tbbpy)₃Ru charakteri-

stische Banden wie die symmetrische *In-Plane*-Deformation der aromatischen Wasserstoffatome bei 1313 cm^{-1} oder die Ruthenium–Stickstoff–Streckschwingungen bei 354 , 268 und 249 cm^{-1} können im Spektrum von $(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{tmbi})$ jedoch nicht beobachtet werden. Die Intensität dieser Signale sinkt offenbar sehr stark durch den Bruch der Symmetrie beim Übergang vom homoleptischen zum heteroleptischen Komplex. Zudem kann bei stark delokalisierten Schwingungsmoden die Änderung des Ligandenfeldes einen *Shift* der Bande zur Folge haben. Auch in den Signalen, die beiden Spektren gemein sind, treten leichte Bandenverschiebungen sowie Änderungen der relativen Intensität auf, zum Beispiel kehrt sich das Intensitätsverhältnis der beiden Ringdeformationsbanden bei 1040 und 1027 cm^{-1} um.

Neben den für den homoleptischen *tbbpy*-Komplex charakteristischen Banden zeigt $(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{tmbi})$ eine Reihe von Signalen, die auf den *tmbi*-Liganden zurückzuführen sind, zum Beispiel die Ringstreckschwingung bei 1586 cm^{-1} oder die δ_{ip} -Mode der Brücke des Liganden bei 587 cm^{-1} . Von diesen Signalen wird wiederum erwartet, dass sie gemeinsam mit den *tbbpy*-Signalen im Spektrum von $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{tmbi})]_2[\text{Pd}(\text{allyl})]_2$ erscheinen. Auch hier sind jedoch nicht alle charakteristischen Banden der Komplexbestandteile im Spektrum sichtbar. Neben der Änderung der Symmetrie spielt auch die Abstraktion der beiden Amino–Protonen beim Übergang von $(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{tmbi})$ zu $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{tmbi})]_2[\text{Pd}(\text{allyl})]_2$ eine Rolle, da hierbei die elektronische Konfiguration des *tmbi*-Liganden verändert wird. Zusätzlich treten Banden der Palladium–Allyl–Fragmente im Spektrum auf, zum Beispiel in Form der C–C–Streckschwingung bei 1472 cm^{-1} und weiterer Metall–Ligand–Signale im Wellenzahlbereich unterhalb von 400 cm^{-1} .

Weitere charakteristische Bipyridyl–Banden von $(\text{tbbpy})_3\text{Ru}$, die sich meist in allen drei Spektren wiederfinden lassen, sind die *In-Plane*-C–C–Deformationsmode 9b bei 1261 cm^{-1} , die aus mehreren Normalmoden zusammengesetzte Bande bei 1128 cm^{-1} , die 15b–Mode bei 1070 cm^{-1} , die vorwiegend aus *Out-of-Plane*-Moden des Bipyridyl–Liganden bestehenden Signale bei 896 und 797 cm^{-1} , die zu 6a und 6b zuzuordnenden Schwingungen bei 736 , 717 und 665 cm^{-1} , sowie die der Brücke zwischen den beiden Ringen des Bipyridyl–Liganden zugehörigen Banden bei 557 und 410 cm^{-1} .

In den Spektren b und c finden sich darüber hinaus auch Streckschwingungen des Bibenzimidazol–Liganden, beispielsweise bei 142 und 1242 cm^{-1} , während dessen *Out-of-Plane*-Aromatenbande bei 477 cm^{-1} nur im Spektrum c intensiv hervortritt.

Trotz der spektralen Unterschiede entsprechen viele Signale der drei Komplexe ihrem sukzessiven Aufbau. Da bekannt ist, welcher Ligand welche Banden hervorruft, kann im nächsten Abschnitt entschieden werden, auf welchem Liganden der $^1\text{MLCT}$ -Übergang endet, der bei Bestrahlung mit einer resonanten Wellenlänge angeregt wird.

4.2. Franck–Condon–Region eines hetero–oligonuklearen Ru–Komplexes

Tabelle 4.1: Bandenzuordnung der Ruthenium–Komplexe $(tbbpy)_3Ru$, $(tbbpy)_2Ru(tmbi)$ und $[(tbbpy)_2Ru(tmbi)]_2[Pd(allyl)]_2$.

Bandenzuordnung	$(tbbpy)_3Ru$ [cm ⁻¹]	$(tbbpy)_2Ru(tmbi)$ [cm ⁻¹]	$[(tbbpy)_2Ru(tmbi)]_2$ [Pd(allyl)] ₂ [cm ⁻¹]
8a tbbpy	1614	1612	1609
$\nu(\text{Ar})$ tmbi	–	1586	1581, 1564
8b tbbpy	1537	1536	1531
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$, 19a tbbpy	1480	1482	–
$\nu(\text{Allyl})$	–	–	1472
$\nu(\text{Ar})$ tmbi	–	1412	1411
$\delta_{ip}(\text{CH})$ Allyl	–	–	1400, 1362
$\nu(\text{Ar})$ tmbi	–	1322	1311
3 tbbpy	1313	–	1311
14 tbbpy	1278	1278	1275
9b tbbpy	1261	1265	–
$\nu(\text{Ar})$ tmbi	–	1242	1243
$\rho(\text{CH}_3)$ tbbpy	1201	1202	1199
$\delta_{ip}(\text{CH})$ tmbi	–	1168	1163
9b, 15, 1 tbbpy, $\rho(\text{CH}_3)$	1128	1127	1125
15 tbbpy	1070	1073	–
$\nu(\text{Allyl})$	–	–	1062
12 tbbpy	1040, 1027	1041, 1029	1031
$\nu(\text{Ar})$ tmbi	–	–	969
$\delta_{op}(\text{CH})$ tbbpy	896	894	895
$\delta_{op}(\text{CH})$ tmbi	–	–	838, 810
$\delta_{op}(\text{CH})$ tbbpy, 4 tbbpy	797	798	798
6a, 6b tbbpy	736, 717, 665	735, 720	732, 717
$\delta_{ip}(\text{Ar–Ar})$ tmbi	–	587	587
$\delta_{ip}(\text{Ar–Ar})$ tbbpy	557	556	555
$\delta_{op}(\text{Ar})$ tmbi	–	482, 459	525, 477
$\delta(\text{Allyl})$	–	–	422
$\nu(\text{Ar–Ar})$ tbbpy	410	412	–
$\nu(\text{Pd–Allyl})$	–	–	371
$\nu(\text{Ru–N})$	354, 268, 249	275	347, 279
$\nu(\text{Pd–N})$	–	–	260, 237

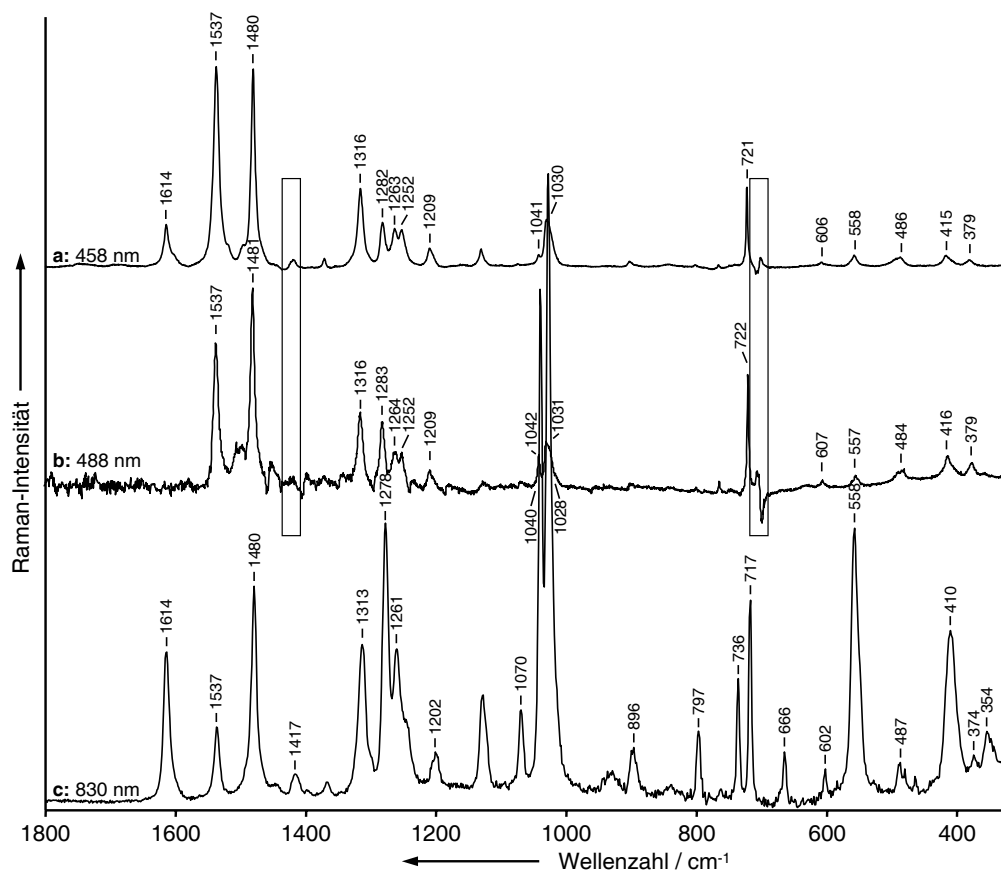


Abbildung 4.9: Feststoff–Raman–Spektrum von $(tbbpy)_3Ru$ bei $\lambda_{ex} = 830$ nm (c) sowie Resonanz–Raman–Spektren bei $\lambda_{ex} = 488$ (b) und 458 nm (a) in Methylenchlorid (nach manueller Korrektur verbleibende Lösungsmittel–Signale in den eingerahmten Bereichen).

4.2.3 Resonanz–Raman–Spektren

In **Abb. 4.9** werden exemplarisch die bei verschiedenen resonanten und nicht–resonanten Wellenlängen gewonnenen Spektren von $(tbbpy)_3Ru$ verglichen. Neben dem konventionellen Raman–Spektrum c (Anregungswellenlänge 830 nm) sind die beiden in Methylenchlorid aufgenommenen Resonanz–Raman–Spektren bei $\lambda_{ex} = 488$ (b) und 458 nm (a) dargestellt. Aufgrund der relativ starken Fluoreszenz der Probe bei 488 nm trat bei dem zugehörigen Spektrum ein starker Untergrund auf. Durch die notwendige Spektrenvorbehandlung treten leichte Bandenverschiebungen auf. In beiden Resonanz–Raman–Spektren konnte das Lösungsmittelspektrum nicht fehlerfrei abgezogen werden, daher wurden die Bereiche, die durch Lösungsmittelsignale verfälscht werden, in **Abb. 4.9** mit Rahmen markiert. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Spektren auf die Bande bei 1480 cm^{-1} normiert, da dieses aus Ringstretschwingungen (*semicircle*–Mode 19a) und asymmetrischer Deformation der Methylgruppen bestehende Signal in allen Spektren als starke Bande auftritt.

4.2. Franck–Condon–Region eines hetero–oligonuklearen Ru–Komplexes

Neben dem bereits erwähnten Signal zur Normierung tritt in den beiden Resonanz–Raman–Spektren auch die Bande der Quadrantstreckschwingung 8b bei 1537 cm^{-1} intensiv zutage, lediglich das Intensitätsverhältnis der beiden Banden verschiebt sich etwas. Nahezu identische Verstärkungsmuster finden sich zwischen 1200 und 1320 cm^{-1} (Banden bei 1209 , 1252 , 1264 , 1283 und 1316 cm^{-1}). In diesem Bereich liegen weitere Ringstreckschwingungen sowie *In–Plane*–Deformationsmoden der aromatischen Wasserstoffe. Auch im Bereich der symmetrischen Ringdeformationsmoden 12 (1031 und 1042 cm^{-1}) ist eine ähnliche Verstärkung zu beobachten. Weitere schwache Banden im Bereich der *Out–of–Plane*–Ringdeformationsmoden zwischen 350 und 610 cm^{-1} (379 , 416 , 484 , 557 und 607 cm^{-1}) treten ebenfalls in beiden Resonanz–Raman–Spektren auf. Dagegen werden beispielsweise die Signale bei 1070 , 896 , 797 und 736 cm^{-1} im *Off–Resonance*–Spektrum nicht verstärkt.

Unterschiede finden sich lediglich bei 1614 , 721 und 415 cm^{-1} . Während die Quadrantstreckschwingung 8a bei einer Anregung mit 488 nm nicht verstärkt wird, fällt die Verstärkung der Streckschwingung der Bipyridyl–Brücke bei 418 cm^{-1} in b stärker aus als in a. Die Auswertung deutet darauf hin, dass die beiden zugrundeliegenden $^1\text{MLCT}$ –Übergänge in energetisch und strukturell ähnliche π^* –Orbitale des tbbpy–Liganden stattfinden (siehe Kapitel 2.1). Bei einer Anregung mit einer Wellenlänge um 430 nm sollten sich die bereits beobachteten schwachen Unterschiede zwischen den Resonanz–Raman–Spektren a und b verstärken, da dann das Maximum des kürzerwelligen elektronischen Übergangs erreicht wäre.

Ausgehend vom UV/Vis–Absorptions–Spektrum wird für $(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{tmbi})$ eine graduelle Verschiebung des Verstärkungsmusters erwartet, da bei beiden Anregungswellenlängen zwei $^1\text{MLCT}$ –Übergänge angeregt werden, sich jedoch das Verhältnis der beiden unterscheidet. Tatsächlich treten alle resonanzverstärkten Banden in beiden Spektren auf. Eine kurzwelligere Anregung führt lediglich zu einem höheren Verstärkungsfaktor bei den Ringstreckschwingungen 8a und 8b des Bipyridyl–Liganden sowie zu einer Abschwächung der Verstärkung der *In–Plane*–Ringdeformationsmoden bei 722 cm^{-1} . Folglich sind auch in $(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{tmbi})$ zwei π^* –Orbitale des tbbpy–Liganden das Ziel der beiden $^1\text{MLCT}$ –Übergänge bei 485 und 443 nm .

Ein ähnliches Bild liefert die Auswertung für $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{tmbi})]_2[\text{Pd}(\text{allyl})]_2$ (siehe **Abb. 4.10**). Zusätzlich tritt jedoch eine zunehmende Verstärkung der schwachen Banden bei 1065 ($\nu(\text{Allyl})$) und 1583 cm^{-1} ($\nu(\text{Ar})$ tmbi) mit abnehmender Anregungswellenlänge auf. Das bei 532 nm Anregungswellenlänge aufgenommene Feststoff–Spektrum c stimmt in vielen Banden mit den bei 458 und 488 nm gemessenen Spektren a und b überein bzw. setzt den dort beobachteten Trend des Verstärkungsverhaltens fort. Insbesondere nimmt von a nach c die Verstärkung der Signale bei 1065 und 1583 cm^{-1} ab, eben-

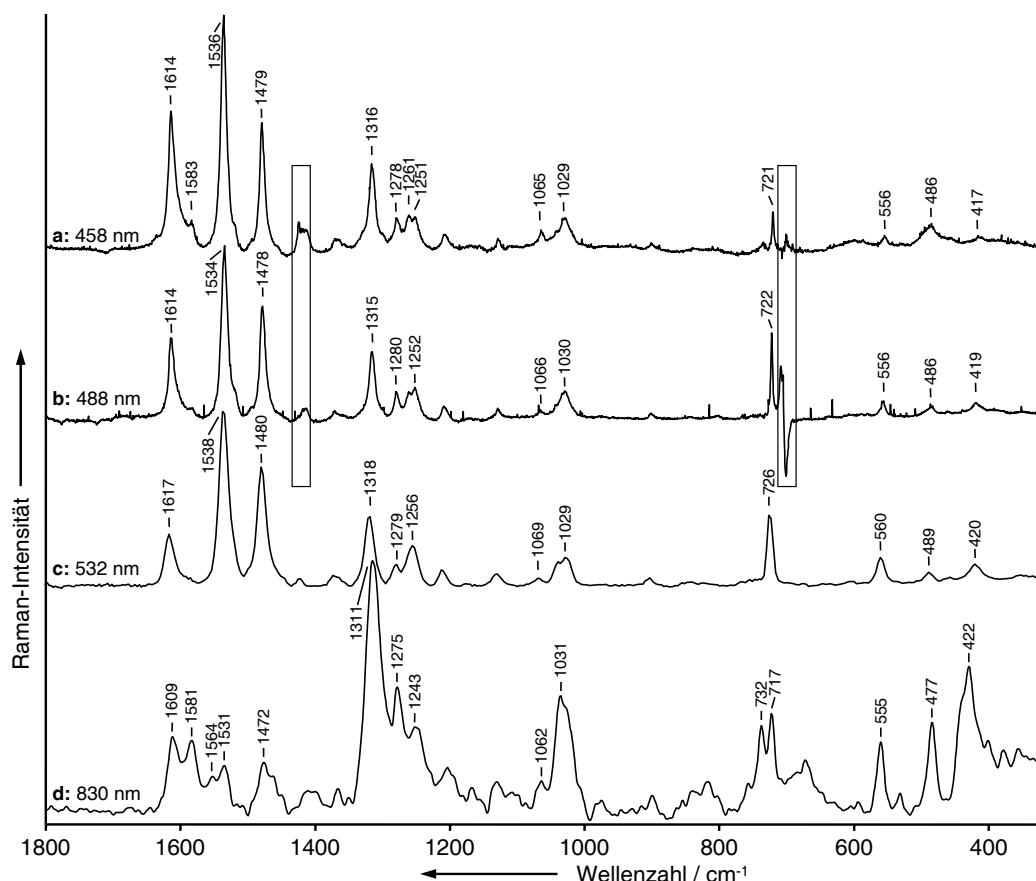


Abbildung 4.10: Feststoff-Raman-Spektrum von $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{tmbi})_2][\text{Pd}(\text{allyl})_2]$ bei $\lambda_{ex} = 830$ nm (d) und $\lambda_{ex} = 532$ nm (c) sowie Resonanz-Raman-Spektren bei $\lambda_{ex} = 488$ (b) und 458 nm (a) in Methylenchlorid (nach manueller Korrektur verbleibende Lösungsmittel-Signale in den eingerahmten Bereichen). Die Resonanz-Raman-Spektren sind auf die Bande bei ≈ 1480 cm^{-1} normiert.

so die Verstärkung der Ringstreckschwingungsbande bei 1614 cm^{-1} . Da die Ringstreckschwingung des tmbi-Liganden bei 1583 cm^{-1} nur im Spektrum von $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{tmbi})_2][\text{Pd}(\text{allyl})_2]$ auftritt und nicht bei $(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{tmbi})$, und auch erst bei einer Anregung mit 458 nm deutlich verstärkt wird, kann dieses Signal sehr wahrscheinlich auf den elektronischen Übergang bei 474 nm zurückgeführt werden (siehe auch **Abb. 4.7**). Da der Anteil der tmbi-Signale am Spektrum sehr gering ist, ist dieser Übergang vermutlich nur leicht delokalisiert und findet hauptsächlich auf den tbbpy-Liganden statt. Die beiden langwelligeren $^1\text{MLCT}$ -Übergänge bei 502 und 534 nm enden dagegen wie in den anderen beiden Komplexen in ausschließlich auf dem tbbpy-Liganden lokalisierten π^* -Orbitalen.

Ähnliche, wenn auch deutlich schwächer ausfallende Veränderungen des Verstärkungsmusters bei abnehmender Anregungswellenlänge finden sich zum Beispiel in dem aus Aromatenstreckschwingungen des Bibenzimidazol-Liganden und den Moden 3, 14 und 9b des Bipyridyl-Liganden zusammengesetzten Multipletts bei 1311 , 1275 und 1243 cm^{-1} (Spektrum d) bzw. etwa 1315 , 1280 und 1252 cm^{-1} (Spektrum b). Hier tritt mit abnehmender Wellenlänge die Bande bei 1261 cm^{-1} immer mehr hervor. Andere Signale wie

4.2. Franck–Condon–Region eines hetero–oligonuklearen Ru–Komplexes

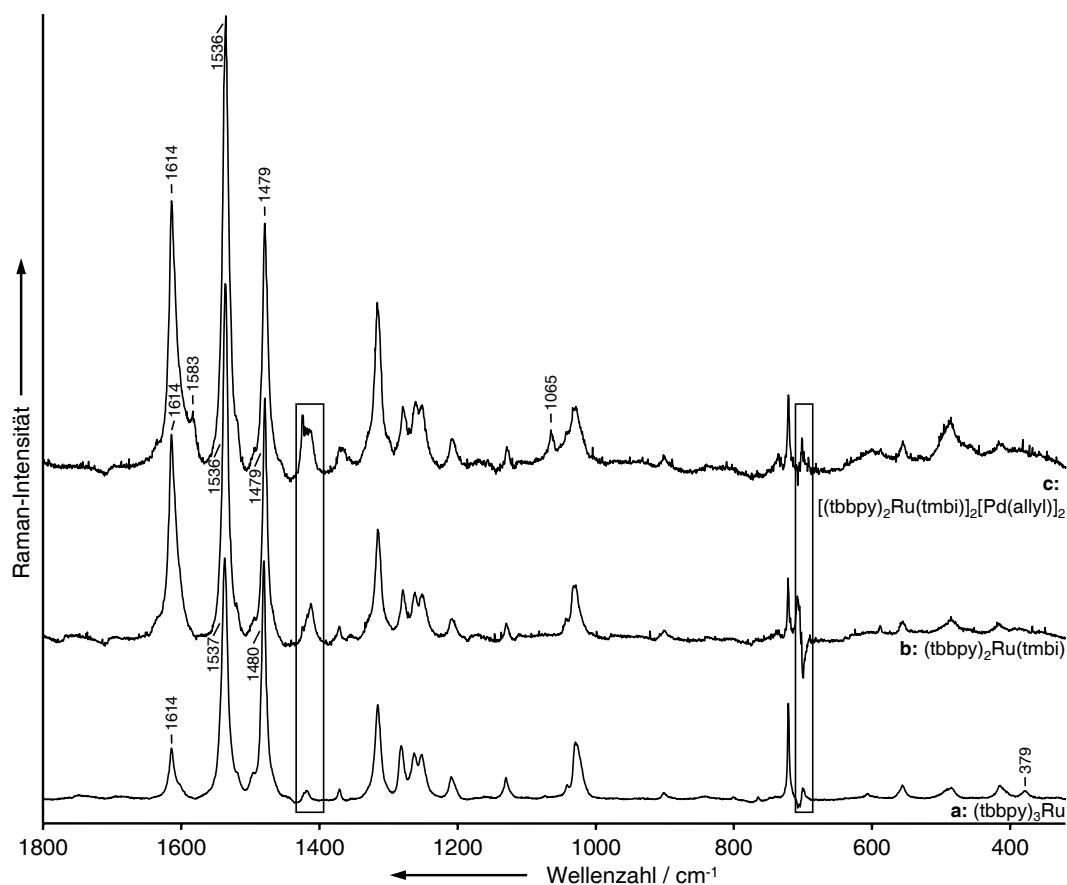


Abbildung 4.11: Resonanz–Raman–Spektren von $(tbbpy)_3Ru$, $(tbbpy)_2Ru(tmbi)$ und $[(tbbpy)_2Ru(tmbi)]_2[Pd(allyl)]_2$ in CH_2Cl_2 (nach manueller Korrektur verbleibende Raman–Signale in den eingekreisten Bereichen).

die *tbbpy*–Ringdeformationsmode 12 bei etwa 1030 cm^{-1} bleiben nahezu unverändert. Im unteren Wellenzahlbereich nimmt die Intensität der *Out-of-Plane*–Deformation des *tmbi*–Liganden bei 486 cm^{-1} mit sinkender Laserwellenlänge zu, während die *tbbpy*–Moden bei etwa 420 und 556 cm^{-1} weniger verstärkt werden. Die den *tbbpy*–Moden 6a und 6b zugeordneten Signale bei 717 und 732 cm^{-1} in Spektrum d werden zumindest teilweise verstärkt, aufgrund der Nähe zu den subtrahierten Lösungsmittelsignalen ist eine Auswertung der Intensität jedoch zu unsicher.

Aufgrund der Ähnlichkeit der bei den verschiedenen Wellenlängen aufgenommenen Resonanz–Raman–Spektren werden im Folgenden exemplarisch die bei einer Anregung mit 458 nm gemessenen Spektren von $(tbbpy)_3Ru$ (a), $(tbbpy)_2Ru(tmbi)$ (b) und $[(tbbpy)_2Ru(tmbi)]_2[Pd(allyl)]_2$ (c) diskutiert (siehe **Abb. 4.11**). Zur besseren Vergleichbarkeit wurde auf die Ringstretschwingungsmode 19a des Bipyridin–Liganden bei 1480 cm^{-1} normiert.

Bereits auf den ersten Blick wird deutlich, dass die Spektren sich stark ähneln. Bis auf die Signale bei 1583 und 1065 cm^{-1} in $[(tbbpy)_2Ru(tmbi)]_2[Pd(allyl)]_2$ und die Bande bei

379 cm^{-1} in $(\text{tbbpy})_3\text{Ru}$ finden sich alle Banden in allen drei Spektren mit ähnlicher Intensität wieder. Lediglich das Intensitätsverhältnis der Ringstrettschwingungsbanden bei 1614 , 1536 und 1479 cm^{-1} unterscheidet sich beträchtlich zwischen den drei Komplexen. Dennoch sind alle drei Banden eindeutig auf den Bipyridin–Liganden zurückzuführen, so dass die $^1\text{MLCT}$ –Anregung vermutlich in verschiedene, energetisch und strukturell sehr ähnliche π^* –Orbitale des tbbpy–Liganden erfolgt. Diese Vermutung wird von TD–DFT–Rechnungen an $(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{tmbi})$ und $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{tmbi})]_2[\text{Pd}(\text{allyl})]_2$ unterstützt. [49]

Die Bande bei 379 cm^{-1} in a wird in b und c deshalb nicht beobachtet, weil die Aufhebung der Symmetrie des homoleptischen Komplexes dazu führt, dass entlang der relevanten Normalkoordinate keine ausreichend starke Geometrieänderung mehr auftritt. Die beiden neu auftretenden Banden in c sind dagegen auf den geringen Anteil eines über alle Liganden delokalisierten Übergangs zurückzuführen, der erst durch die Anwesenheit der beiden zusätzlichen Palladium–Zentren zugänglich wird. Das Hauptziel der Anregung ist jedoch in allen drei Komplexen der Bipyridin–Ligand, von dem aus die im Anhang beschriebenen Relaxationsprozesse erfolgen.

4.3 TiO_2 –gebundene Ruthenium–Komplexe auf Glas–Substrat

Während im ersten Teil des Kapitels Metall als Trägermaterial für die Titandioxid–Schichten verwendet wurde, da es gleichzeitig als Elektrode für die Abscheidung der Schicht diente, wurden die in diesem Abschnitt untersuchten Schichten auf Glasträger aufgebracht, weil die Verwendung von Metallträgern zu experimentellen Schwierigkeiten für die Raman–Spektroskopie führt.

Da hier die Untersuchung des Komplexes und seiner Photochemie im Mittelpunkt steht und nicht die des Bindungsmotivs, wurde die Resonanz–Raman–Spektroskopie angewendet. Neben der Aussage über den Endpunkt eines $^1\text{MLCT}$ –Übergangs bietet die Resonanz–Raman–Spektroskopie überdies die Möglichkeit, die geringe Zahl der Komplexmoleküle in einer Monolage zu beobachten. Im Zusammenspiel mit UV/Vis–Absorptions–Spektroskopie, konventioneller Raman–Mikroskopie und quantenchemischen Rechnungen soll geklärt werden, auf welchen Liganden die elektronische Anregung erfolgt, wie also das Substitutionsmuster eines Komplexes seine Photochemie beeinflusst, und wie die Bindung an TiO_2 die Struktur–Dynamik–Eigenschaften verändert.

Im Folgenden wird zuerst kurz auf die Herstellung der Schichten eingegangen, bevor sich der zweite Teil des Kapitels mit den durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen beschäftigt.

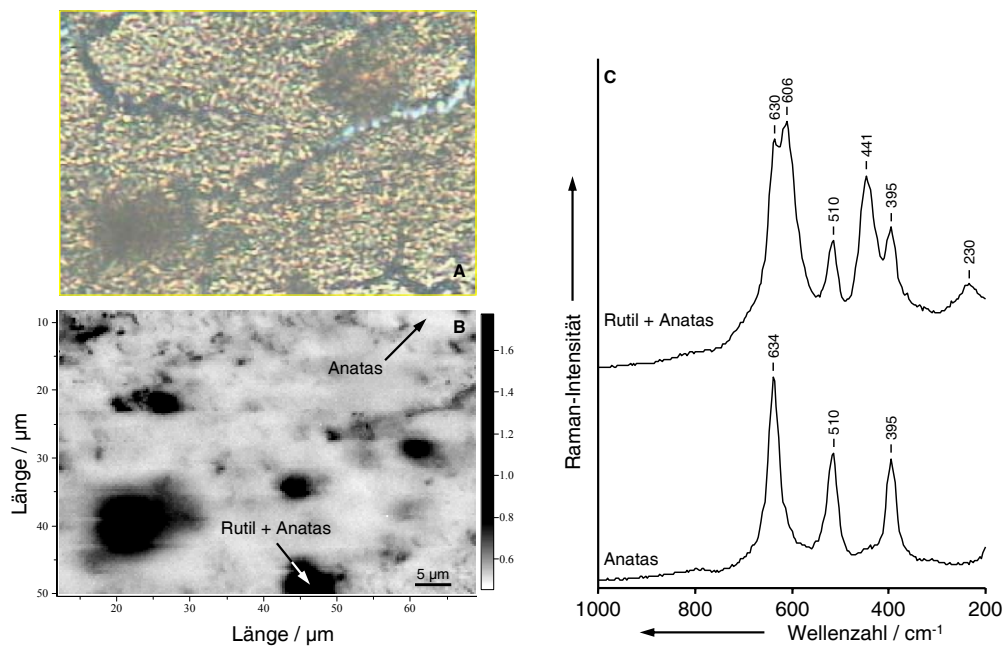


Abbildung 4.12: Verteilung der Modifikationen Rutil und Anatas in einer Titandioxid-Schicht. A: Mikroskopbild der Schicht, B: Darstellung des Rutil-Anteils anhand des Bandenverhältnisses $441\text{ cm}^{-1}/510\text{ cm}^{-1}$ (schwarz: hoher Anteil, weiß: niedriger Anteil), C: Exemplarische Spektren der verschiedenen Zusammensetzungen wie im Falschfarbplot angegeben.

4.3.1 Herstellung der Schichten

Als Basismaterial für die Titandioxid-Schichten dienten gewöhnliche Objektträger. Während die Vorversuche zur Herstellung der sogenannten *Wash Coats* durch Dr. S. Meyer (AG Kreisel) im Institut für Technische Chemie auf ganzen Objektträgern erfolgte, wurden die weiteren Schichten, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden, auf halbierte Träger aufgebracht, um weniger Ruthenium-Komplex-Lösung für die Beschichtung zu benötigen. Die verwendeten Objektträger wurden zuerst gründlich gereinigt, indem sie jeweils 5 min in Aceton, Ethanol und destilliertem Wasser im Ultraschallbad behandelt wurden. Anschließend wurden sie gewogen, um die Dicke der aufgetragenen Schichten abschätzen zu können.

Die Herstellung der Titandioxid-Schicht erfolgte in einem Schritt aus einer 5 Masse%-igen Suspension von TiO₂-Partikeln (P25 von Degussa) in Wasser. Um eine Ablagerung der Suspension zu vermeiden, wurde während der Beschichtungszeit von 10 min geschüttelt. Anschließend wurden die Objektträger mit Druckluft getrocknet und eine Stunde lang im Trockenschrank bei 100°C gesintert. Überschüssiges Titandioxid wurde mit Wasser abgespült. Nach Trocknung mit Druckluft wurde erneut gewogen. Die Masse der aufgetragenen Schicht betrug etwa 1.6 mg, was bei einer Fläche von 9.4 cm² zu einer

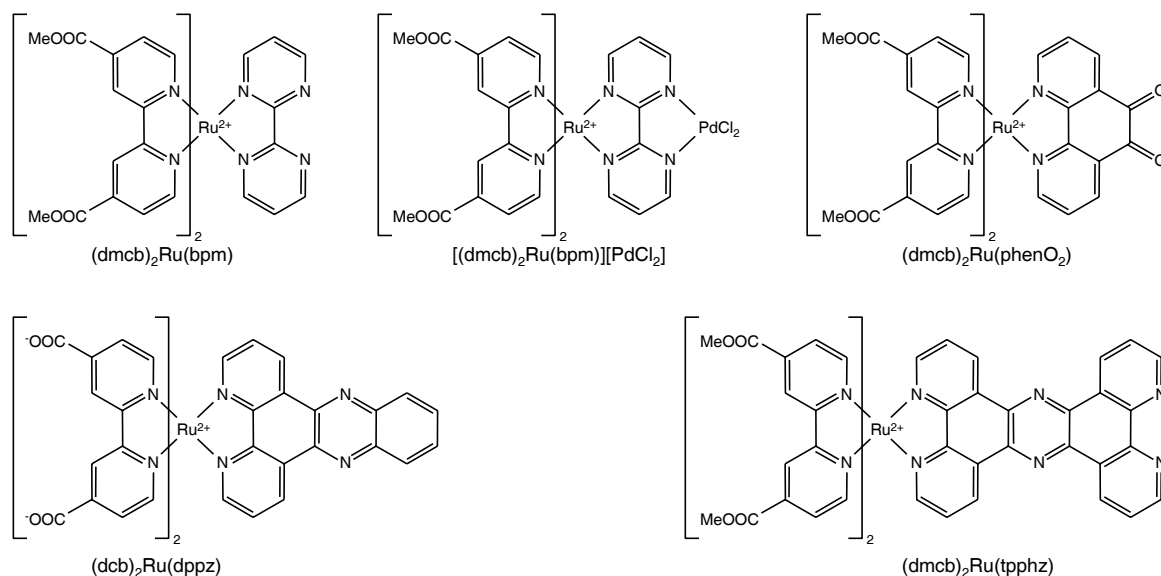


Abbildung 4.13: Strukturformeln und Kurzbezeichnungen der verwendeten Ruthenium–Komplexe ohne Gegenionen (siehe dazu **Tab. 4.2**).

mittleren Schichtdicke² von 425 nm führte. In **Abb. 4.12** ist die Verteilung der beiden Titandioxid–Modifikationen dargestellt. Wie in [122] angedeutet, tendiert Rutil (charakteristische Signale 606, 441 und 230 cm^{-1}) zur Bildung größerer Kristalle bzw. Aggregate als Anatas (634, 510 und 395 cm^{-1}) und ist daher im Falschfarbplot (Verhältnis der Bandenflächen der Signale bei 441 und 510 cm^{-1}) deutlich in Form verschieden großer Inseln zu erkennen. Die im Mikroskopbild sichtbaren feinen Risse der Schicht, die bei der Trocknung entstehen, führen dennoch nicht zum Verschwinden der Titandioxid–Signale, an diesen Stellen ist die Schicht also lediglich dünner als durchschnittlich. Entsprechend zeigen die dunkleren Stellen des Bildes eine erhöhte Schichtdicke an. Für die Vermessung der Monoschichten im Mikro–Raman–Setup erwies es sich als günstig, Stellen mit dicker Titandioxid–Unterlage auszuwählen, eine bevorzugte Anlagerung des Komplexes an eine bestimmte Modifikation war jedoch nicht feststellbar, da wie im Mikroskopbild zu sehen ist, auch Anatas zur Bildung einer lokal dickeren Schicht fähig ist.

Im zweiten Schritt wurde eine Ruthenium–Komplex–Monolage aufgebracht. Dazu wurden die in **Abb. 4.13** gezeigten Komplexe verwendet. Die zu den verwendeten Kurznamen gehörigen Nomenklaturnamen sind in **Tab. 4.2** aufgeführt. Während sich $(\text{dmcb})_2\text{Ru}(\text{bpm})$ und $[(\text{dmcb})_2\text{Ru}(\text{bpm})][\text{PdCl}_2]$ nur durch das Palladiumchlorid–Komplexfragment unterscheiden, weisen die anderen Komplexe jeweils einen unterschiedlichen dritten Liganden auf. Der Komplex $(\text{dmcb})_2\text{Ru}(\text{phenO}_2)$ kann dabei als Vorstufe der anderen beiden angesehen werden. Die letzten beiden in **Tab. 4.2** aufgeführten Komplexe unterschei-

²Das verwendete P25 besteht zu 70% aus Anatas (Dichte 3.88 g/cm^3) und zu 30% aus Rutil (Dichte 4.26 g/cm^3) [121], die Dichte der Schicht sollte also etwa 3.99 g/cm^3 betragen.

den sich einerseits in der Zahl der an das zentrale Phenazin-Gerüst des dritten Liganden gekoppelten Pyridin-Einheiten. Andererseits ist (dcb)₂Ru(dppz) der einzige Komplex, der als Natriumsalz vorlag und der somit ohne den im Folgenden beschriebenen Entschützungsprozess auf eine Titandioxid-Oberfläche aufgebracht werden konnte. In allen anderen Komplexen lagen anstelle des Natrium-Ions als Gegenion von zwei der vier deprotonierten Säuregruppen zwei PF₆⁻-Ionen vor, um die positive Ladung des zentralen Ruthenium-Ions zu neutralisieren.

War der Komplex durch einen Methylester geschützt, wurde er in 1 ml Wasser tropfenweise mit 0.01 molarer Natronlauge versetzt. Mittels einer *Online*-Messung des pH-Werts konnte der Verlauf der Spaltung anhand des Sinkens des pH-Werts beobachtet werden. Bei Erreichen der Neutralität wurde wiederum NaOH zugesetzt, bis sich der pH-Wert nicht mehr änderte. Anschließend wurde gegebenenfalls mit Salzsäure neutralisiert. Die so entstandene neutrale wässrige Lösung des Natriumsalzes des Komplexes wurde mit 5 ml Acetonitril versetzt. In dieser Lösung wurden die Titandioxid-beschichteten Objektträger für 24 Stunden inkubiert. Anschließend wurde mit Druckluft getrocknet, überschüssiger Komplex mit Acetonitril abgespült, erneut getrocknet und schließlich gewogen. Gegenüber der leeren Titandioxid-Schicht konnte kein Gewichtsunterschied festgestellt werden, da die zu erwartende Masse des aufgetragenen Komplexes unterhalb von 1 mg lag und somit die Grenze der Genauigkeit der verwendeten Waage erreicht war. Eine Beschädigung der Titandioxid-Unterlage durch den Beschichtungsprozess konnte jedoch ausgeschlossen werden, da kein Gewichtsverlust auftrat.

Das Ziel der Beschichtung war eine Bindung des Komplexes über die Säure-Gruppen

Tabelle 4.2: Nomenklatur und Kurzbezeichnungen der verwendeten Ruthenium-Komplexe.

Kurzname	Nomenklaturname
(dmcb) ₂ Ru(bpm)	[(4,4'-Dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridin) ₂ -Ru ²⁺ -(2,2'-bipyrimidin)](PF ₆ ⁻) ₂
[(dmcb) ₂ Ru(bpm)][PdCl ₂]	[(4,4'-Dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridin) ₂ -Ru ²⁺ -(2,2'-bipyrimidin)][PdCl ₂](PF ₆ ⁻) ₂
(dmcb) ₂ Ru(phenO ₂)	[(4,4'-Dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridin) ₂ -Ru ²⁺ -(1,10-phenanthrolin-5,6-dion)](PF ₆ ⁻) ₂
(dcb) ₂ Ru(dppz)	[(4,4'-Dicarboxylato-2,2'-bipyridin) ₂ -Ru ²⁺ -(dipyridophenazin)](Na ⁺) ₂
(dmcb) ₂ Ru(tpphz)	[(4,4'-Dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridin) ₂ -Ru ²⁺ -(tetrapyridophenazin)](PF ₆ ⁻) ₂

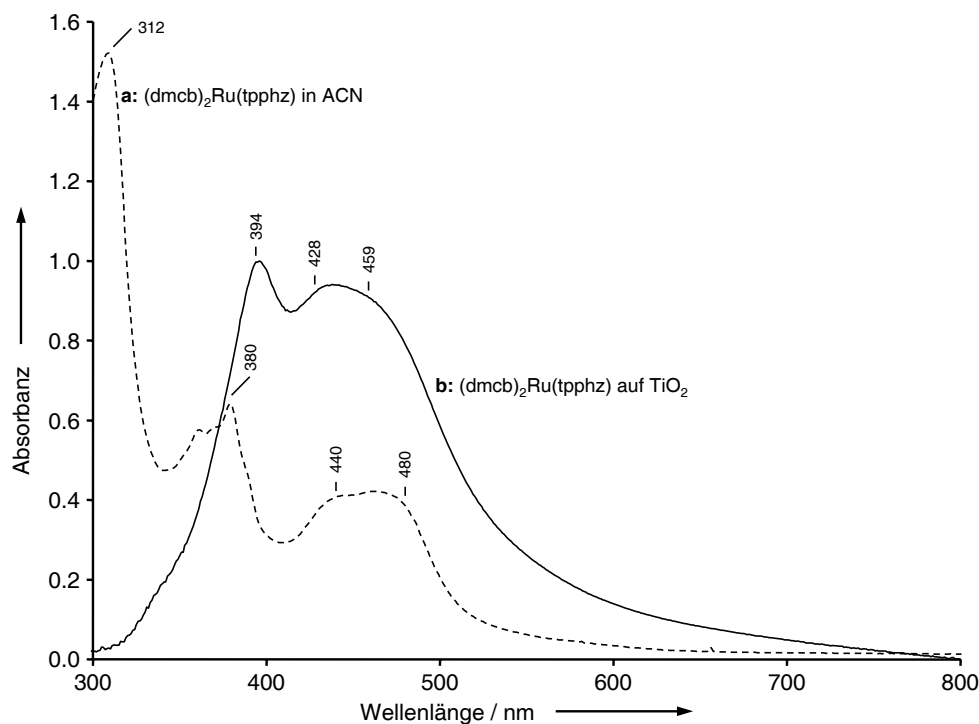


Abbildung 4.14: UV/Vis–Absorptions–Spektren von $(dmcb)_2Ru(tpphz)$ als Monolage auf Titandioxid (b) und gelöst in Acetonitril (a). Die Bandenposition wurde durch das in Kapitel 3.2.5 beschriebene Verfahren ermittelt.

des Bipyridin–Liganden. Im Falle von $[(dmcb)_2Ru(bpm)][PdCl_2]$ ist es möglich, dass durch den Entschützungsprozess ein Austausch der Chlorid–Liganden gegen Hydroxid erfolgt. Neben der gewünschten Carboxylat–Bindung ist also auch eine Bindung über Hydroxid–Liganden denkbar. Weiterhin kann auch eine Koordination über verbliebene Chlorid–Liganden nicht ausgeschlossen werden.

4.3.2 UV/Vis–Absorptions–Spektren

Anhand der UV/Vis–Absorptions–Spektren können einerseits geeignete Anregungswellenlängen für die Resonanz–Raman–Spektroskopie ausgewählt werden, andererseits kann, wie in Kapitel 4.1 gezeigt, durch den Vergleich mit schwingungsspektroskopischen Daten eine Aussage über das Bindungsmotiv gewonnen werden. Daher wurden alle in **Abb. 4.13** abgebildeten Komplexe sowohl in Lösung³ als auch als Monolage auf Titandioxid vermessen. Da der Glasträger für sichtbares Licht durchlässig ist, wurde zuerst eine transmissive Messung angestrebt, was jedoch aufgrund der Rauigkeit der TiO_2 –Schicht (siehe **Abb. 4.12**) und der damit verbundenen Streuung nicht möglich war. Eine Messung der diffusen Reflektion mittels der Ulbricht–Kugel gegen eine nicht Komplex–beladene Schicht

³Das UV/Vis–Absorptions–Spektrum von $(dmcb)_2Ru(tpphz)$ wurde von Dr. M. Schwalbe (AG Rau) aufgenommen, die der anderen vier Komplexe von S.Tschierlei.

als Referenz umging das Problem.

Exemplarisch sind in **Abb. 4.14** die UV/Vis-Absorptions-Spektren der Schicht und der Acetonitril-Lösung von (dmcb)₂Ru(tpphz) gegenübergestellt. Es zeigen sich deutliche Verschiebungen der Banden und ihres Intensitätsverhältnisses zwischen den beiden Spektren. Während im Lösungsspektrum die Übergänge bei 380, 440 und 480 nm stattfinden, liegen sie im Spektrum der Schicht bei 394, 428 und 459 nm. Der in Lösung bei 312 nm liegende Übergang konnte im Spektrum der Schicht nicht erfasst werden, da der verwendete Objektträger bereits einen zu großen Teil der UV-Strahlung in diesem Bereich absorbiert. Wenn in weiteren Untersuchungen dieser Wellenlängenbereich ebenfalls von Interesse wäre, müsste statt des Glas-Objektträger ein Quarz-Träger verwendet werden. Eine Aussage zum Bindungsmotiv anhand der in Kapitel 4.1 gemachten Untersuchungen lässt sich allein daraus jedoch nicht ableiten, da einerseits die Struktur der Komplexe unterschiedlich ist und andererseits in Kapitel 4.1 die UV/Vis-Absorptionsspektren von TiO₂-Schichten und einem KBr-Pressling verglichen wurden, während hier Schicht-Spektren den Spektren gelöster Komplexe gegenüberstehen. Um das Bindungsmotiv für alle Komplexe zu bestimmen, wären Infrarot-Spektren der Schichten notwendig. Die Aufnahme derartiger Spektren ist jedoch bei den vorliegenden, sehr dünnen *Wash Coats* unmöglich, da der darunterliegende Glasträger das IR-Spektrum dominiert. Im Resonanz-Raman-Spektrum sind die relevanten Schwingungen der Säuregruppen nur detektierbar, wenn sie an den zugrundeliegenden ¹MLCT-Übergang gekoppelt sind, weswegen eine Bestimmung des Bindungsmotivs nicht immer gelang.

Neben den Unterschieden zwischen den gelösten Komplexen und den Monoschichten zeigt **Abb. 4.14**, dass eine Anregung mit $\lambda_{ex} = 532$ nm in der Flanke der längstwelligsten Absorptionsbande liegt. Auch bei einer Anregung mit 633 nm kann noch eine geringe Verstärkung erwartet werden, während bei 830 nm kein Resonanz-Raman-Effekt zu erwarten ist. Dieser Trend gilt ebenso für die weiteren untersuchten Komplexe, da sich die längstwellige Bande stets zwischen 460 und 500 nm befindet.

4.3.3 Resonanz-Raman-spektroskopische Untersuchungen

Die Komplex-Schichten wurden in trockenem Zustand mittels Raman-Spektroskopie bei verschiedenen Anregungswellenlängen untersucht. Lag die Anregungswellenlänge weit außerhalb der Resonanz bei 830 nm, konnte nur das Spektrum von TiO₂ beobachtet werden. In diesem Fall erweist sich der Raman-Effekt als zu schwach zur Detektion der geringen Probenmengen im Fokus. Bei Anregungswellenlängen von 633 und 532 nm konnten dagegen Spektren der Komplexe gemessen werden. Diese beiden Wellenlängen liegen in der langwelligen Flanke des längstwelligsten elektronischen ¹MLCT-Übergangs. Die da-

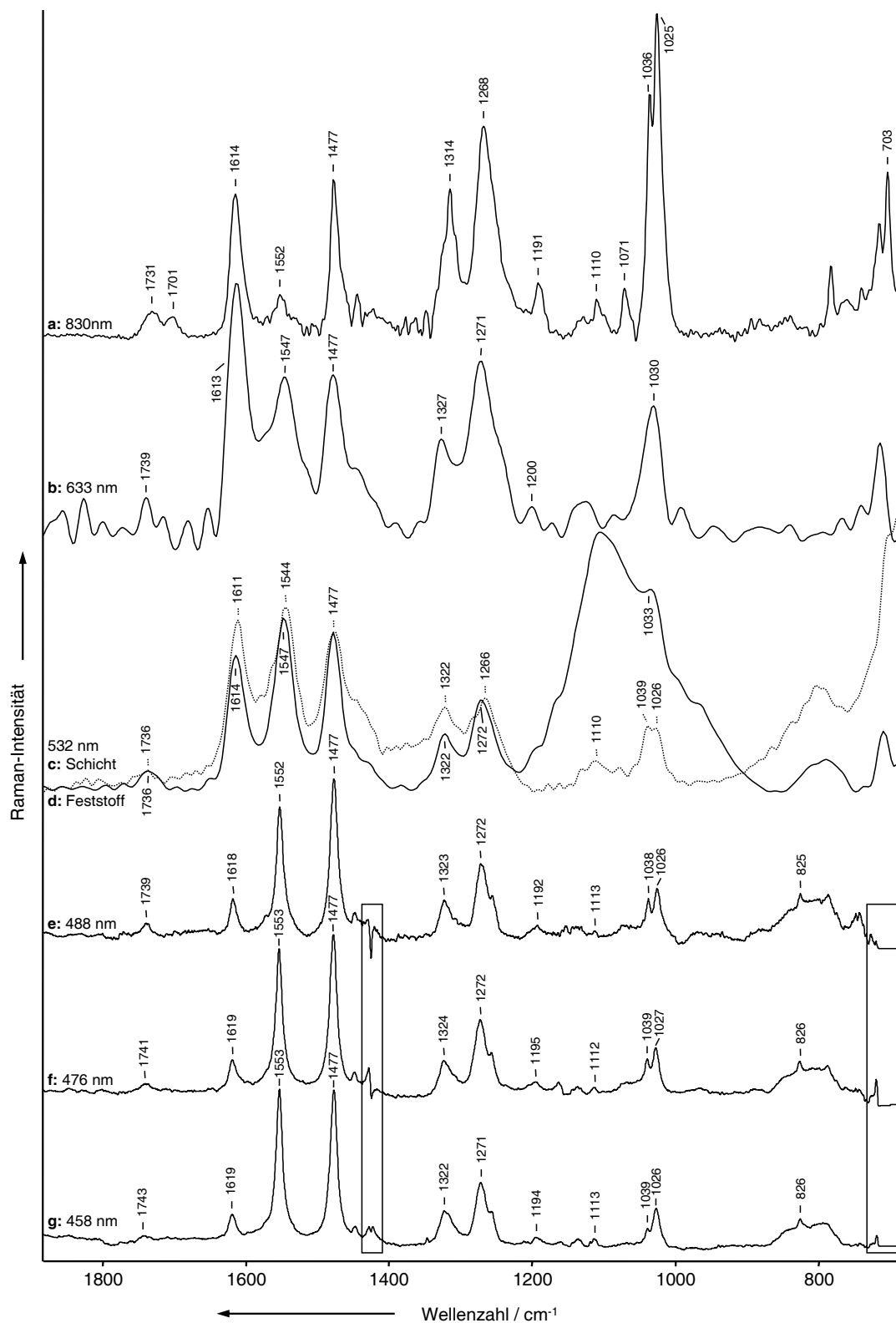


Abbildung 4.15: Raman-Spektren von kristallinem $(dmcb)_2Ru(phenO_2)$ ($\lambda_{ex} = 830$ nm, *Off Resonance*, a) sowie bei $\lambda_{ex} = 633$ (prä-resonant, b) und 532 nm (resonant, d). Resonanz-Raman-Spektren von $(dmcb)_2Ru(phenO_2)$ auf TiO_2 bei $\lambda_{ex} = 532$ nm (c) und in CH_2Cl_2 (nach manueller Korrektur verbleibende Artefakte in den eingerahmten Bereichen) bei $\lambda_{ex} = 488$ (e), 476 (f) und 458 nm (g).

durch erreichte Resonanz-Verstärkung genügt, um die Spektren der Monolagen aufzuzeichnen. Befindet sich die Anregungswellenlänge näher am Maximum der Absorption, z. B. bei 458 nm, ist der Energie-Eintrag durch die Absorption so stark, dass die Komplex-Monolage sofort zersetzt wird. Um dieses Problem zu umgehen, wäre eine schnelle Bewegung der Probe im Laserfokus nötig.

Zusätzlich zu den Resonanz-Raman-Spektren der Schichten wurden Spektren der Komplexe in kristalliner Form bei Anregungswellenlängen von 532, 633 und 830 nm Anregungswellenlänge gemessen, wegen der starken Fluoreszenz der Proben waren diese jedoch nicht in allen Fällen auswertbar. Aufgrund der bei diesen Wellenlängen zu geringen Resonanz-Verstärkung konnte die Messung nicht in Lösung durchgeführt werden, was die thermische Belastung der Probe und die durch Verunreinigungen hervorgerufene Fluoreszenz verringert hätte. Dagegen war die Resonanz-Verstärkung bei 458, 476 und 488 nm Anregungswellenlänge groß genug, um die Messung von Komplexlösungen in einer rotierenden Küvette⁴ zu ermöglichen.

Exemplarisch stellt **Abb. 4.15** die Spektren von (dmcb)₂Ru(phenO₂) bei verschiedenen Anregungswellenlängen gegenüber. Alle dargestellten Spektren wurden einer Basislinienkorrektur unterzogen. Durch den stets präsenten Fluoreszenz-Untergrund der Feststoffspektren lies sich das relativ schlechte Signal-Rausch-Verhältnis nicht durch eine Verlängerung der Integrationszeit verbessern. Die Akkumulation mehrerer Spektren war andererseits aufgrund der Belastung der Probe durch den Laser nicht sinnvoll. Zur besseren Auswertung wurden die Feststoff- und Schicht-Spektren einer FFT-Glättung unterzogen (siehe Kapitel 3.2.4). Im vorliegenden Fall konnte ein Spektrum der Schicht aufgrund der Fluoreszenz nur mit $\lambda_{ex} = 532$ nm erhalten werden. Bei den in Lösung gemessenen Spektren wurde das Lösungsmittel (Acetonitril bei (dmcb)₂Ru(bpm) und [(dmcb)₂Ru(bpm)][PdCl₂], sonst Methylenchlorid) abgezogen.

Alle dargestellten Spektren wurden bezüglich der Verschiebung der Laserwellenlänge und der Intensität auf die Bande bei 1477 cm⁻¹ normiert. Die Position dieser Bande wurde anhand der Methylenchlorid-Bande bei 705 cm⁻¹ bestimmt und nicht anhand der Titandioxid-Signale des Schicht-Spektrums, da die Auflösung der Spektren im blauen Anregungswellenlängenbereich (458 bis 488 nm) um den Faktor 10 besser ist und die Verschiebung einer Referenzbande durch Laser-Fluktuation um einen Messpunkt nur etwa 0.3 cm⁻¹ beträgt, während zwei Datenpunkte bei 532 bis 830 nm 1 bis 1.5 cm⁻¹ auseinander liegen. Die Bandenzuordnung erfolgte anhand dichtefunktionaltheoretischer Rechnungen (B3LYP/SDD).⁵

Im *Off-Resonance*-Spektrum a des kristallinen Komplexes (dmcb)₂Ru(phenO₂) zeigt

⁴Diese Messungen wurden von S. Tschierlei durchgeführt.

⁵Die Spektrenvorbehandlung erfolgte für alle Komplexe auf die gleiche Weise.

sich, dass das Spektrum von den Signalen bei 1614 cm^{-1} (8a des dmcb–Liganden⁶), 1477 cm^{-1} (19a dmcb), 1314 cm^{-1} (3 dmcb, 19b phenO₂), 1268 cm^{-1} (9b dmcb, 14, $\nu(\text{C-C})$), sowie 1036 und 1025 cm^{-1} (12 dmcb) dominiert wird. Unterhalb von 1000 cm^{-1} finden sich nur wenige prominente Signale um 703 cm^{-1} (6a und 6b) und 420 cm^{-1} (verschiedene Gerüstschwingungen aller Liganden, nicht dargestellt). Der spektrale Bereich bis 700 cm^{-1} wird bei den Schicht–Proben im Allgemeinen von den starken Signalen des Titandioxids überdeckt. [123] Im Folgenden wird daher nur der Bereich zwischen 700 und 1800 cm^{-1} betrachtet.

Alle Spektren weisen eine schwache C=O–Streckschwingungsbande bei etwa 1740 cm^{-1} auf. Anhand quantenchemischer Rechnungen kann eine Beteiligung der Carbonylgruppen des phenO₂–Liganden an diesem Signal ausgeschlossen werden, da dessen beide C=O–Streckschwingungen bei tieferen Wellenzahlen liegen. Im *Off-Resonance*–Spektrum wird die zugehörige Bande bei 1701 cm^{-1} beobachtet. Das Signal bei 1740 cm^{-1} lässt sich somit den vier Säuregruppen des Komplexes zuordnen. Diese Bande wird auch im Spektrum der Schicht beobachtet. Da aber mit hoher Wahrscheinlichkeit nur zwei der vier Gruppen an die Titandioxid–Oberfläche binden, [95] lässt sich daraus kein Rückschluss auf das Bindungsmotiv ziehen. Ein solcher Schluss wäre lediglich möglich, wenn sich im Vergleich der beiden bei 532 nm aufgenommenen Spektren im Bereich der Kohlenstoff–Sauerstoff–Streckschwingungen verschiedener Bindungsordnungen Banden signifikant verschoben oder neu entstehen würden (siehe Kapitel 4.1).

Da das Verstärkungsmuster der beiden Spektren, soweit auswertbar, nicht signifikant verschieden erscheint, hat die Immobilisierung keinen Einfluss auf die Photochemie des Komplexes. Weiterhin zeigt die Schicht ein besser auswertbares Spektrum zwischen 900 und 1200 cm^{-1} , da hier im inversen Setup gemessen werden konnte, ohne den Glasträger zu durchlaufen (siehe auch Kapitel 3.1.1).

Im Vergleich der drei in Lösung aufgenommenen Spektren e, f und g ändern sich im Wesentlichen einige Intensitätsverhältnisse leicht. Während die Intensität der Ringstreckschwingung 8a bei 1618 cm^{-1} mit sinkender Anregungswellenlänge abnimmt, nimmt die Verstärkung von 8b bei 1553 cm^{-1} leicht zu. Ebenso ändert sich das Intensitätsverhältnis der Doppelbande der symmetrischen *In-Plane*–Ringdeformation 12 bei 1039 und 1025 cm^{-1} . Werden dagegen die Spektren auf die Lösungsmittelbande bei 705 cm^{-1} normiert, zeigt sich eine zunehmende Verstärkung aller Signale mit abnehmender Laserwellenlänge, was mit der zunehmenden UV/Vis–Absorbanz übereinstimmt.

Im Vergleich aller Spektren fällt auf, dass die meisten verstärkten Signale in allen Resonanz–Raman–Spektren auftreten. Viele dieser Signale sind auf Moden des dmcb–Liganden zurückzuführen. Einige der phenO₂ zugeordneten Signale wie zum Beispiel

⁶Die Zuordnung erfolgt nach der Wilson–Nomenklatur (siehe Kapitel 2.4.5.2).

$\nu(\text{C}=\text{O})$ bei 1701 cm^{-1} oder das überlagerte Signal der symmetrischen Ringstrettschwingung von phenO₂ und der *In-Plane*-CH-Deformation von dmcb bei 1071 cm^{-1} werden nicht ausreichend verstärkt, um detektiert zu werden. Bei anderen aus Moden aller Liganden bestehenden Banden wie den 6a- und 6b-Schwingungen um 700 cm^{-1} ist keine eindeutige Zuordnung zu einem Liganden möglich. Bei der Bande aus der symmetrischen *In-Plane*-CH-Deformation von dmcb und der *semicircle*-Strettschwingung von phenO₂ bei 1314 cm^{-1} wird nur der bei höheren Wellenzahlen liegende Anteil resonanzverstärkt, der auf die dmcb-Moden zurückzuführen ist, während die 19b-Moden von phenO₂ nicht verstärkt werden.

Lediglich drei schwache Banden des Verstärkungsmusters sind phenO₂ zugeordnet, namentlich die Banden der *In-Plane*-CH-Deformation bei 1191 cm^{-1} (15) und 1110 cm^{-1} (18b), sowie die Bande aus der *Out-of-Plane*-CH-Deformation 11 und der *In-Plane*-Ringdeformation 6b bei 825 cm^{-1} . Somit liegt der Hauptteil der Anregung im gesamten betrachteten Wellenlängenbereich auf dem dmcb-Liganden. Die Ladungs- oder Energieverschiebung findet also im sichtbaren Spektralbereich stets in Richtung der Titandioxids (also in Richtung einer Elektrode) statt und wird durch die Immobilisierung nicht beeinflusst, wodurch sich (dmcb)₂Ru(phenO₂) in dieser Hinsicht als Bestandteil einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle eignen würde, da die Injektion des Elektrons in die Titandioxid-Schicht ultraschnell erfolgen kann [95, 124–127], während eine Anregung des phenO₂-Liganden zu einer langsameren Elektronenübertragung und damit zu einer höheren Rekombinationsrate führen würde [128].

Ebenso wie (dmcb)₂Ru(phenO₂) erfolgt auch in (dmcb)₂Ru(bpm) und (dcb)₂Ru(dppz) der Übergang im Wesentlichen auf den Ankerliganden, während in (dmcb)₂Ru(tpphz) der tpphz-Ligand abhängig von der Anregungswellenlänge verschieden stark am Übergang beteiligt ist. Die Resonanz-Raman-Spektren bei $\lambda_{ex} = 488$ (c), 476 (d) und 458 nm (e) des in Methylenchlorid gelösten (dmcb)₂Ru(tpphz) sind in **Abb. 4.16** zusammen mit zwei Spektren der Monoschichten bei $\lambda_{ex} = 633$ (a) und 532 nm (b) dargestellt.

Die in Lösung gemessenen Spektren weisen die gleichen intensiv verstärkten dmcb-Banden wie (dmcb)₂Ru(phenO₂) auf und unterscheiden sich untereinander im Wesentlichen nur in einigen Intensitätsverhältnissen, da die zugrundeliegenden elektronischen ¹MLCT-Übergänge bei den verschiedenen Anregungswellenlängen unterschiedlich stark beteiligt sind. So sind zum Beispiel in allen Spektren ein Kombinationssignal aus Schwingungen der Normalmode 3 der Bipyridyl-Liganden und der Mode 14 des tpphz-Liganden bei 1321 cm^{-1} , das 9b-Signal der dmcb-Liganden bei 1271 cm^{-1} sowie Strettschwingungen der Ankergruppe bei 1255 cm^{-1} und die Ringdeformation 12 der Bipyridyl-Liganden 1027 cm^{-1} zu sehen.

Die deutlichsten Unterschiede zwischen den in Lösung gemessenen Spektren von

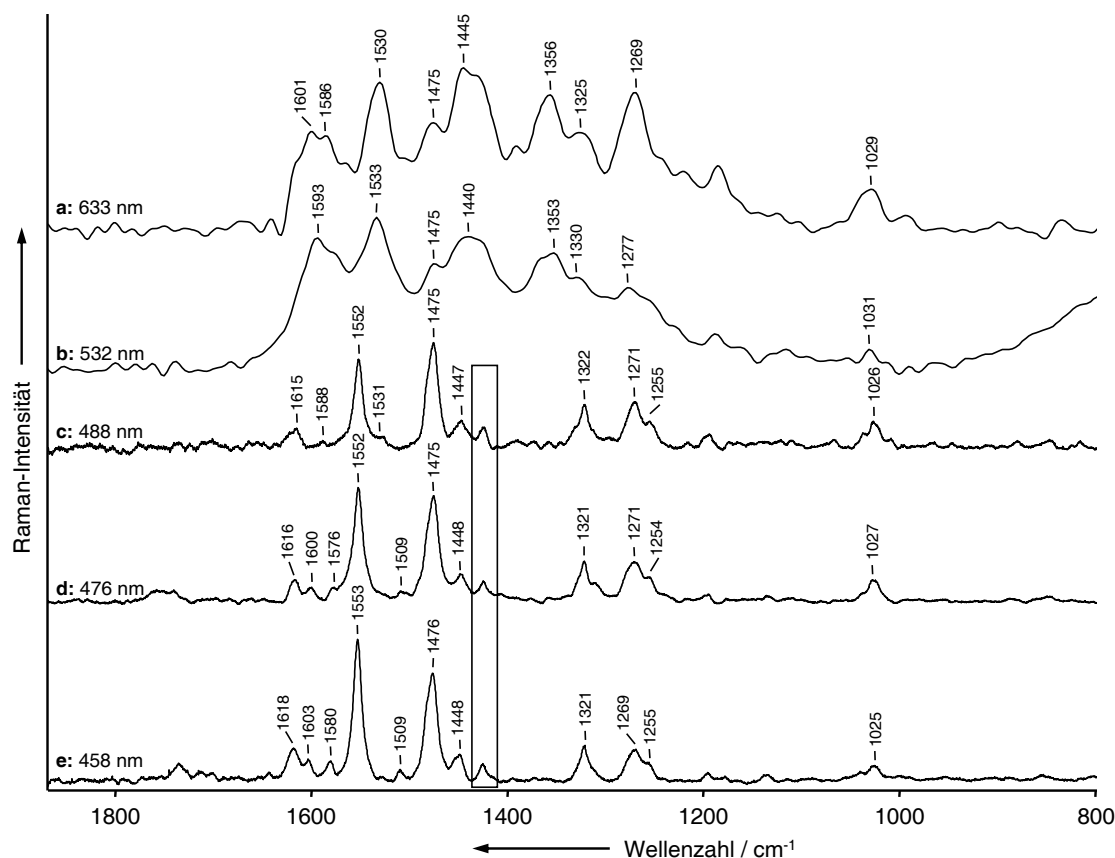


Abbildung 4.16: Resonanz-Raman-Spektren von $(dmcb)_2Ru(tpphz)$ auf TiO_2 bei $\lambda_{ex} = 633$ (a) und 532 nm (b) sowie in CH_2Cl_2 (nach manueller Korrektur verbleibende Raman-Signale in den eingerahmten Bereichen) bei $\lambda_{ex} = 488$ (c), 476 (d) und 458 nm (e).

$(dmcb)_2Ru(tpphz)$ befinden sich im Bereich der Ringstreckschwingungen. Zusätzlich zu den drei *dmcb*-Banden bei 1616 (8a), 1552 (8b) und 1475 cm^{-1} (19a, auf diese Bande wurde normiert) erscheinen in Spektrum d *tpphz*-Signale bei 1600 (8a), 1576 (8b), 1509 und 1448 (19a). Bei Anregung mit 488 nm (c) werden dagegen andere Quadrantstreckschwingungen des *tpphz*-Liganden bei 1588 und 1531 cm^{-1} verstärkt. Diese beiden Signale deuten auf eine Beteiligung desjenigen elektronischen Übergangs hin, der in den Spektren der Schichten (a und b) dominiert.

Im langwelligen Anregungsbereich (Resonanz-Raman-Spektren a und b) unterliegen die Ringstreckschwingungen des *tpphz*-Liganden einer höheren Verstärkung als die des *dmcb*-Liganden. Der längstwellige 1MLCT -Übergang bei 459 nm (siehe **Abb. 4.14**) erfolgt also bei den Komplex-Monolagen auf den *tpphz*-Liganden, während zu kürzeren Anregungswellenlängen hin eine Verlagerung der Anregung in Richtung des *dmcb*-Liganden erfolgt (1MLCT -Übergang bei 440 nm). Viele der in Lösung bereits beschriebenen Moden werden auch im langwelligen Bereich verstärkt, lediglich das Signal der freien Ankergruppen bei 1255 cm^{-1} fehlt aufgrund der Bindung an die Oberfläche.

Des Weiteren deuten die intensiven Banden bei 1356 und 1601 cm^{-1} in a (wie in Ka-

pitel 4.1 beschrieben) auf eine bidentat verbrückende Bindung des Liganden hin. Obwohl im Allgemeinen die Kohlenstoff-Sauerstoff-Streckschwingungen im Raman-Spektrum nur schwache Banden zeigen, können auch sie durch den Resonanz-Raman-Effekt verstärkt werden, sodass für (dmcb)₂Ru(tpphz) auch ohne die Anfertigung eines ATR-IR-Absorptions-Spektrums das Bindungsmotiv ermittelt werden konnte. Werden weitere Titandioxid-Schichten mit (dmcb)₂Ru(tpphz) hergestellt, kann nun anhand des in **Abb. 4.14** dargestellten UV/Vis-Absorptions-Spektrums überprüft werden, ob der Komplex bidentat verbrückend auf der Oberfläche gebunden ist.

Aufgrund der hohen Beteiligung des tpphz-Liganden an den elektronischen Übergängen der Monolagen erscheint dieser Komplex weniger für die Anwendung in einer Solarzelle geeignet, da der höhere Abstand des tpphz-Liganden zur Elektrode die Effizienz der Energiegewinnung senken würde. Andererseits wäre es interessant, ähnlich wie bei [(dmcb)₂Ru(bpm)][PdCl₂] ein weiteres Metallzentrum einzuführen, und die katalytischen Eigenschaften zu untersuchen, da die Voraussetzungen für einen Energietransfer auf dieses zweite Metallzentrum als aktives Zentrum eines Katalyse-Prozesses durch die räumliche Nähe gut sind.

Im bereits erwähnten hetero-oligonuklearen Komplex [(dmcb)₂Ru(bpm)][PdCl₂] treten wie in (dmcb)₂Ru(tpphz) neben den dmcb-Signalen z. B. bei 1612, 1549 und 1478 cm⁻¹ Banden des Brückenliganden beispielsweise bei 1586 (8a) und 1497 cm⁻¹ (19a) auf (siehe **Abb. 4.17**). Diese werden besonders im langwelligeren Spektralbereich verstärkt, was auf eine ähnliche Situation wie in (dmcb)₂Ru(tpphz) hindeutet und den Komplex bevorzugt für eine lichtinduzierte intramolekulare Katalyse in Frage kommen ließe. Eine Reihe von Signalen, die komplett oder größtenteils aus dmcb-Signalen bestehen, z. B. bei 1325 (3), 1271 (14, 9b), 1022 (12, 17a) oder 706 cm⁻¹ (6a, 6b), wird dagegen in allen Spektren nahezu unverändert verstärkt.

Im Unterschied zu (dmcb)₂Ru(tpphz) zeigt sich keine Bande bei 1350 cm⁻¹, sodass über das Bindungsmotiv keine verlässliche Aussage getroffen werden kann. Es fallen jedoch zwei Dinge auf: Erstens sind die Titandioxid-Banden im Vergleich zu den anderen Schichten schwach und bei $\lambda_{ex} = 633$ nm nicht detektierbar, was für eine höhere Resonanz-Verstärkung bei [(dmcb)₂Ru(bpm)][PdCl₂]-Monoschichten im Vergleich zu den anderen Komplex-Schichten spricht. Diese höhere Verstärkung ist möglicherweise auf das Palladium-Zentrum oder auf einen abweichenden Bindungsmechanismus über das Palladium-Komplexfragment zurückzuführen.

Zweitens treten signifikante Unterschiede in der Intensität der dem bpm-Liganden zugeordneten Banden zwischen den Schicht- und den Reinstoff-Spektren auf. Während die Spektren der Kristalle die beiden erwähnten Ringstreckschwingungsbanden bei 1586 und 1497 cm⁻¹ zeigen, fehlen diese in den Spektren der Schichten. Auch die Bande bei

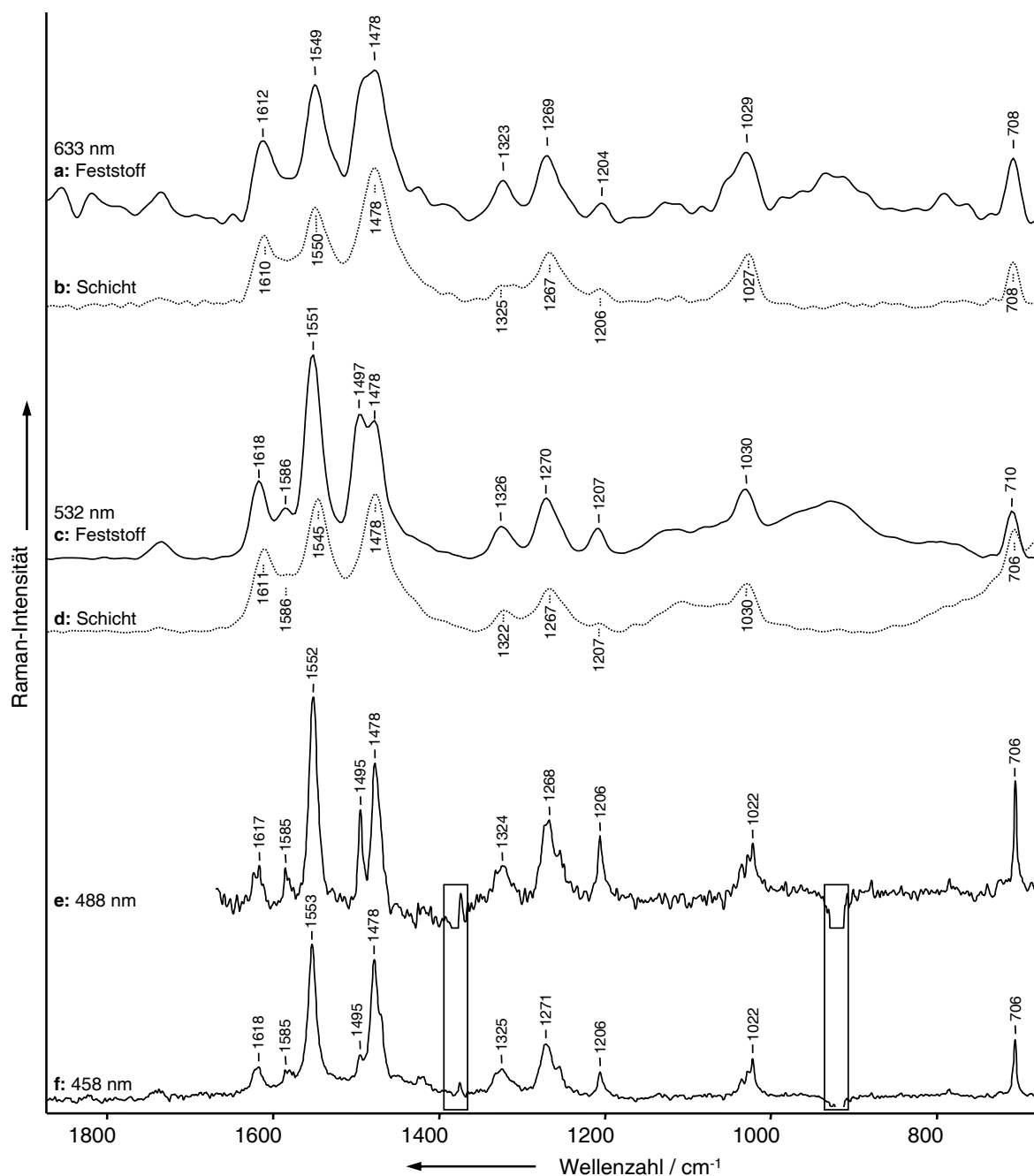


Abbildung 4.17: Raman–Spektren von kristallinem [(dmcb)₂Ru(bpm)][PdCl₂] bei $\lambda_{ex} = 633$ (a) und 532 nm (c), von [(dmcb)₂Ru(bpm)][PdCl₂] auf TiO₂ bei $\lambda_{ex} = 633$ (b) und 532 nm (d) und in Acetonitril (nach manueller Korrektur verbleibende Artefakte in den eingerahmten Bereichen) bei $\lambda_{ex} = 488$ (e) und 458 nm (f).

1207 cm⁻¹ (bpm–Moden mit den Wilson–Zahlen 14 und 15) wird in den Resonanz–Raman–Spektren der Schichten weniger verstärkt. Während also z. B. in (dmcb)₂Ru(phenO₂) die Bindung an die Oberfläche keinen Einfluss auf das Verstärkungsmuster hat, wird hier durch die Bindung an die Titan–Zentren die Anregung in Richtung der Oberfläche umgelenkt.

Da die ¹MLCT-Anregung auf den bpm-Liganden für eine Verwendung des Komplexes als schaltbarer Katalysator bevorzugt ist, ist die beobachtete Umlenkung auf den dmcb-Liganden für diese Anwendung ungünstig. Eine Immobilisierung auf Titandioxid-Partikeln oder -Schichten ist also in diesem Fall nicht empfehlenswert. Da, wie schon diskutiert, die Anregung in (dmcb)₂Ru(bpm) sowohl auf der Schicht als auch in Lösung hauptsächlich auf den dmcb-Liganden zu erfolgen scheint, ist das Palladium-Zentrum die wahrscheinlichste Ursache der Verschiebung der Anregung in Richtung des bpm-Liganden. Da außerdem festgestellt wurde, dass für (dmcb)₂Ru(tpphz) die Anregung abhängig von der benutzten Wellenlänge auch ohne Komplexierung eines weiteren Metallzentrums auf den großen tpphz-Liganden erfolgen kann, könnte die Photochemie von [(dmcb)₂Ru(bpm)][PdCl₂] verbessert werden, indem das π-System des bpm-Liganden um weitere aromatische Reste ergänzt würde.

Zusammenfassend zeigt sich also, dass die Struktur der Polypyridin-Liganden und die Bindung an eine Titandioxid-Oberfläche einen starken Einfluss auf die Photochemie eines Ruthenium-Komplexes haben können. Während in (dmcb)₂Ru(phenO₂) die Anregung mit λ_{ex} = 532 nm sowohl im kristallinen Zustand als auch auf TiO₂ im Wesentlichen auf den Ankerliganden zu erfolgen scheint, verschiebt die Immobilisierung von (dmcb)₂Ru(bpm) den ¹MLCT-Übergang zum Ankerliganden hin. In kristallinem (dcb)₂Ru(dppz) ist der Anteil des dppz-Liganden am elektronischen Übergang gering, wird jedoch durch die Beschichtung noch weiter verringert. Für (dmcb)₂Ru(bpm) und (dmcb)₂Ru(tpphz) ist eine solche Auswertung nicht möglich, da aufgrund starker Fluoreszenz kein Kristallspektrum zum Vergleich mit den Resonanz-Raman-Spektren der Schichten gewonnen werden konnte und eine rotierende Küvette für Messungen in Lösung nur für Anregungswellenlängen im blauen Spektralbereich zur Verfügung stand. Da bei (dmcb)₂Ru(bpm), (dmcb)₂Ru(phenO₂) und (dcb)₂Ru(dppz) die Anregung über den gesamten Wellenlängenbereich im Wesentlichen auf die Ankerliganden erfolgt, eignen sich diese Komplexe eher für eine Anwendung in farbstoffsensibilisierten Solarzellen, während (dmcb)₂Ru(tpphz) und nicht immobilisiertes [(dmcb)₂Ru(bpm)][PdCl₂] besser für katalytische Anwendungen geeignet sein sollten. [129]

In weiteren Untersuchungen muss nun geklärt werden, inwieweit die verschiedenen Heteroliganden die Effizienz und Photostabilität des Systems beeinflussen. Auch der sterische Faktor muss in der synthetischen Arbeit berücksichtigt werden, um eine leichte Reduzierung des Zentralatoms zu gewährleisten. Gleichzeitig ist der Übergang zu besser handhabbaren gelösten Redox-Systemen als Triethylamin, wie es gegenwärtig zum Beispiel in der lichtinduzierten katalytischen Herstellung von Wasserstoff eingesetzt wird [27,130], wünschenswert. Der weitere Verlauf der Relaxation, der insbesondere in der lichtinduzierten Katalyse von Bedeutung ist, um Nebenreaktionen auszuschließen, kann mit

ultrakurzzeit-spektroskopischen Experimenten aufgeklärt werden.

Kapitel 5

Reaktivität schwefelhaltiger Zink-Komplexe gegenüber CO₂, OCS und CS₂

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden eine Reihe von Zink-Komplexen bezüglich ihrer Reaktivität gegenüber CO₂, OCS und CS₂ untersucht. Dabei soll der Reaktionsmechanismus aufgeklärt werden, um die Reaktion als Teilschritt in einem Katalyse-Zyklus etablieren zu können. Dieser katalytische Kreislauf könnte zum Beispiel die in **Abb. 5.1** dargestellte Form haben. Idealerweise würde als Lösungsmittel Wasser dienen, sodass die Ausgangsform des Katalysators wie im Vorbild der Carboanhydrase ein Hydroxid-Ion gebunden hätte. [131, 132] Durch die Zugabe eines Thiols als Substrat würde dieses Ion verdrängt werden. Jetzt könnte die eigentliche Insertion des Heterocumulens als C₁-Baustein erfolgen. Anschließend würde die aktive Form des Katalysators regeneriert, indem das Produkt abgespalten und ein neues Edukt-Molekül komplexiert wird.

In den folgenden Untersuchungen werden als Heterocumulene CO₂, OCS und CS₂ verwendet, wobei besonders CO₂ für den hypothetischen Katalyse-Zyklus von Interesse ist, wenn es gelänge, wie im natürlichen Vorbild, den Kohlendioxid-Gehalt der Luft zur Synthese von Wertstoffen auszunutzen. Als Substrat dient Benzylthiolat, da die entstehenden Komplexe stabil sind und der Insertionsschritt des Heterocumulens losgelöst vom Gesamtzyklus betrachtet werden kann. In weiteren Untersuchungen muss dann die Struktur des Liganden, auf die im folgenden Abschnitt näher eingegangen wird, so angepasst werden, dass mit einer Vielzahl von Substraten eine Insertionsreaktion stattfinden kann.

Anschließend an die Betrachtung der Komplex-Struktur werden die verwendeten Komplexe und Heterocumulene Raman-spektroskopisch untersucht, um eine detaillierte Kenntnis ihrer Schwingungsspektren zu erlangen. Mit diesen Kenntnissen werden im dritten Teil

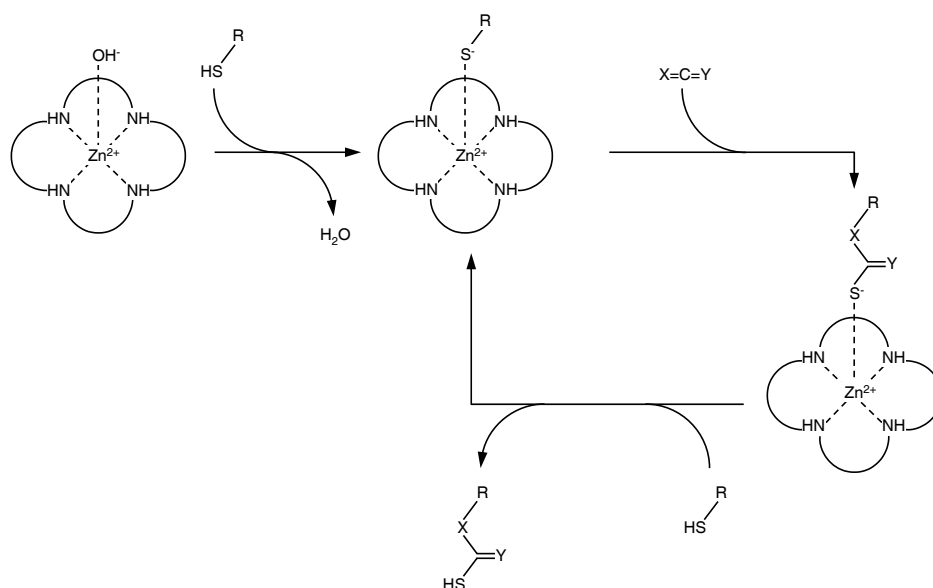


Abbildung 5.1: Hypothetischer Katalyse-Zyklus der Zink-Komplexe. X, Y: S oder O.

des Kapitels zeitaufgelöste Raman-Messungen ausgewertet, um Informationen über den Reaktionsmechanismus der betrachteten Insertion zu gewinnen.

5.1 Struktur der Zink-Komplexe

Die untersuchten Komplexe wurden von Dr. J. Notni in der Arbeitsgruppe von Prof. Anders synthetisiert und bestehen aus einem neutralen polyazamakrozyklischen Liganden, der drei bis vier Bindungen zum Zink-Dikation ausbildet und einem Benzylthiolat-Anion. Als Gegenion des einfach kationischen Komplexes liegt ein Perchlorat-Anion vor. [133]

Im Mittelpunkt der Untersuchungen stand der in **Abb. 5.2** dargestellte Komplex mit dem Azamakrozyklus 15N4 (ein fünfzehnteiliger Makrozyklus mit 4 Stickstoffatomen, die über drei Propyl- und eine Ethylgruppe verknüpft sind). Dieser Komplex wird im Folgenden mit (15N4)Zn(SBn) bezeichnet.

Basierend auf den durch Röntgen-Strukturanalyse gewonnenen Daten [134] wurde von Dr. S. Schenk (AG Anders) eine Geometrieoptimierung mit der dichtefunktionaltheoretischen Methode B3LYP und dem Basissatz 6-311+G(d) durchgeführt (rechts in **Abb. 5.2** dargestellt). [135] Zur Erleichterung der Zuordnung der gemessenen Raman-Signale wurde im Rahmen dieser Arbeit aufbauend auf dieser Struktur eine Frequenzrechnung mit dem gleichen B3LYP/6-311+G(d)-Modell angefertigt.

Erwartungsgemäß ordnet sich der Azamakrozyklus derart um das zentrale Zink-Ion an, dass die durch die Komplexbildung entstehenden Sechsringe aus dem Zentralatom, zwei Aminogruppen und einer Propylbrücke eine energetisch günstige Sesselkonformation ein-

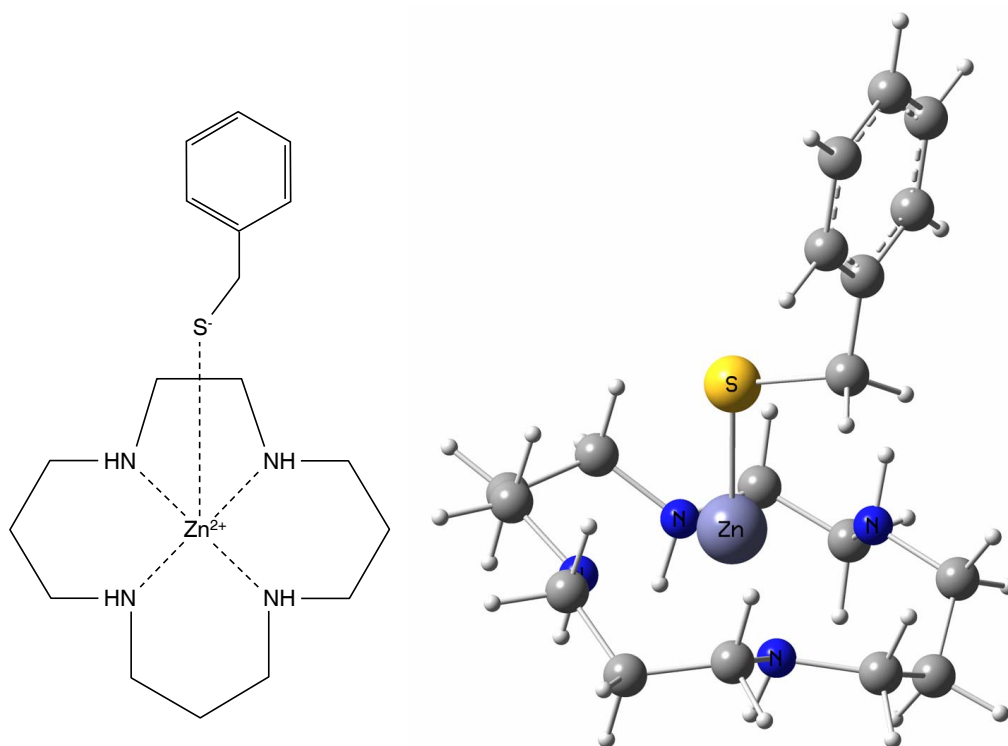


Abbildung 5.2: Strukturformel und berechnete Struktur [Gaussian98, B3LYP/6-311+G(d)] von (15N4)-Zn(SBn).

nehmen. Dadurch zeigen die am Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome vom Zentralatom weg. Lediglich eine Wasserstoff–Stickstoff–Bindung ist nach oben gerichtet, da sie sich in Nachbarschaft zum Fünfring befindet, der eine günstige Konformation nur erreichen kann, wenn eines der beteiligten Stickstoff–Atome in Richtung des Thiolats verschoben wird. Somit kann dessen freies Elektronenpaar nur dann in Richtung des Metall–Ions zeigen, wenn die Wasserstoff–Bindung aufwärts gerichtet ist.

Weil der makrozyklische Ligand keinerlei Doppelbindungen enthält, sind zwischen dem Azamakrozyklus und dem Benzylthiolat–Liganden keine π – π –Wechselwirkungen zu erwarten. Da folglich eine parallele Anordnung nicht zu einem Energiegewinn führt, ist eine senkrechte Stellung des Aromaten leicht bevorzugt, bei der die Methylgruppe des Benzylthiolats eine schwache Wechselwirkung mit den Stickstoff–Atomen des Azamakrozyklus eingehen kann.

Der beschriebene Komplex (15N4)Zn(SBn) steht aufgrund seiner Stabilität und guten Handhabbarkeit im Mittelpunkt des Interesses dieser Arbeit. Um den Einfluss des Makrozyklus' auf die Raman–Spektren des Komplexes zu eruieren, wurden zusätzlich die Komplexe (14N4)Zn(SBn), (12N4)Zn(SBn) und (12N3)Zn(SBn) untersucht, die sich nur in der Größe des azamakrozyklischen Liganden und der Zahl seiner Stickstoff–Atome von (15N4)Zn(SBn) unterscheiden (Strukturen siehe **Abb. 5.3**). Im Folgenden soll neben den

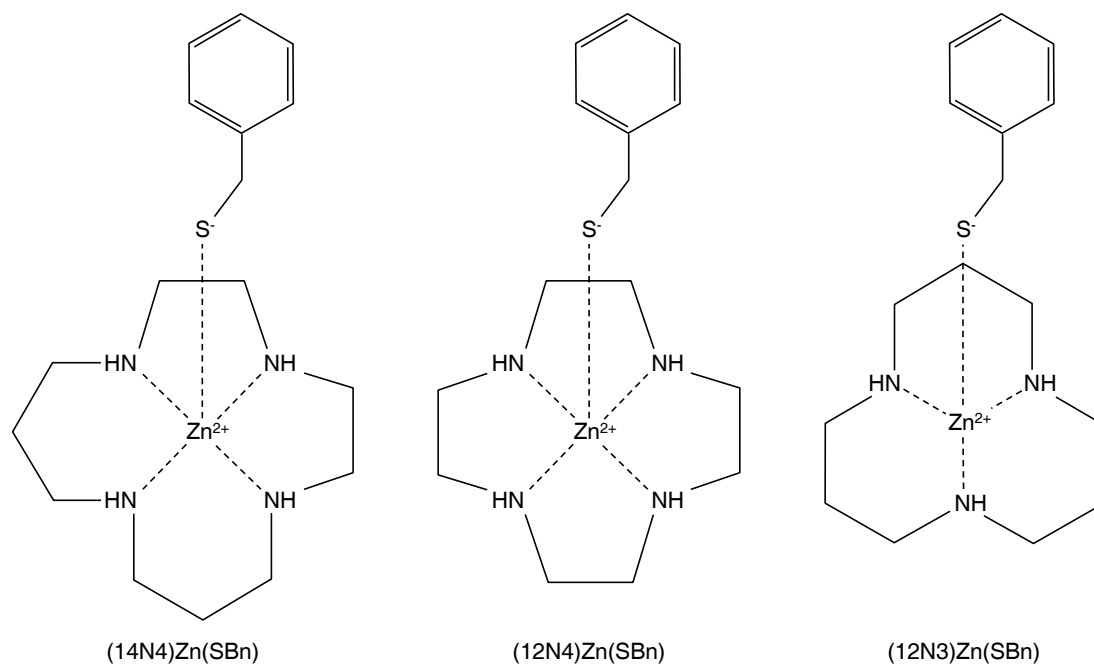


Abbildung 5.3: Strukturformeln von (14N4)Zn(SBn), (12N4)Zn(SBn) und (12N3)Zn(SBn).

Spektren der Heterocumulene lediglich das Raman-Spektrum von (15N4)Zn(SBn) genauer betrachtet werden. In der Zusammenfassung werden die Daten von (14N4)Zn(SBn) ergänzt, da an diesem Komplex die Rückreaktion des Systems $(14N4)Zn(SBn) + CS_2 \rightleftharpoons (14N4)Zn(CS_3Bn)$ untersucht wird. Für weiterführende Analysen der Raman-Spektren von (12N4)Zn(SBn) und (12N3)Zn(SBn) sei auf die Diplomarbeit von Angela Walter verwiesen. [39]

Um die Reaktion zwischen den festen Komplexen und den gasförmigen Reaktanden zu verfolgen, wurden die bereits beschriebenen Druckzellen verwendet (siehe Kapitel 3.1.4). Die Auswertung der so gewonnenen kinetischen Daten erfolgt im dritten Teil dieses Kapitels.

5.2 Raman-Spektren der Reaktanden

Im Folgenden werden zuerst die Spektren der drei verwendeten Heterocumulene Kohlendioxid, Kohlenstoffoxidsulfid und Kohlenstoffdisulfid und anschließend die Spektren der Zink-Komplexe exemplarisch an (15N4)Zn(SBn) besprochen. Die verwendeten Bezeichnungen für die Schwingungsmoden sind in Kapitel 2.4.5 erklärt. Mithilfe der detaillierten Kenntnis der Raman-Spektren aller Reaktanden wird in Kapitel 5.3 die Auswertung der kinetischen Daten vorgenommen, um eine Aussage über die zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen gewinnen zu können.

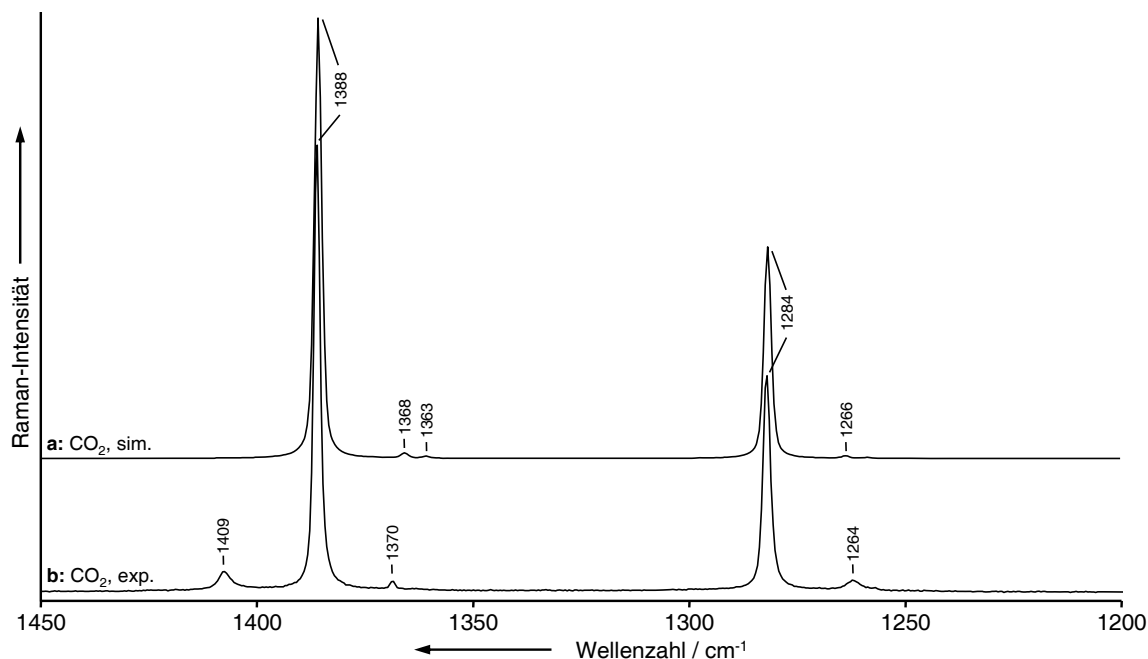


Abbildung 5.4: Raman-Spektren von CO₂. a: nach der Redlich-Teller-Regel simuliertes Isotopen-Spektrum, b: λ_{ex} = 532 nm, t = 60 s, Gitter: 1800 Linien/mm.

5.2.1 Raman-Spektren der Heterocumulene

5.2.1.1 Kohlendioxid

Das Molekül Kohlendioxid gehört der Punktgruppe D_{∞h} an. Da es ein Inversionszentrum besitzt, gilt das Alternativ-Verbot. Die asymmetrische Streckschwingung ν_{as} bei 2349 cm⁻¹ und die Deformationsschwingung δ bei 667 cm⁻¹ sind IR-, aber nicht Raman-aktiv. Dagegen tritt die symmetrische Streckschwingung im Raman-, jedoch nicht im IR-Absorptions-Spektrum auf. [87] Die quantenmechanisch berechnete (B3LYP/6-31G(d)) Wellenzahl von ν_s liegt bei 1337 cm⁻¹, wird aber im experimentellen Spektrum nicht an dieser Stelle beobachtet. Die Ursache dafür ist die Kopplung einer Grund- mit einer Oberschwingung. [136] Das Auftreten solcher Schwingungskopplungen wird als Fermi-Resonanz bezeichnet und führt zur Übertragung von Energie zwischen den beiden Moden. Somit kann durch Fermi-Resonanz auch eine symmetrieverbotene Normalmode im Schwingungsspektrum sichtbar werden.

Da sich die Raman-Spektren von Kohlendioxid im gasförmigen, flüssigen und superkritischen Zustand nur durch eine geringfügige Linienverbreiterung beim Übergang von der gasförmigen in eine kondensierte Phase unterscheiden, ist es ausreichend, das Raman-Spektrum von gasförmigen CO₂ einer genaueren Analyse zu unterziehen. Spektrum b in **Abb. 5.4** wurde bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm und mit einer Integrationszeit von 60 s aufgenommen. Die beiden intensivsten Banden bei 1388 und 1284 cm⁻¹ entstehen durch Fermi-Resonanz der symmetrischen Streckschwingung (be-

rechnet: 1337 cm^{-1}) und des ersten Obertons der Deformationsschwingung (berechnet: $2 \cdot 667\text{ cm}^{-1} = 1334\text{ cm}^{-1}$).

Außerdem weist das Spektrum weitere schwache Banden bei 1264 , 1370 und 1409 cm^{-1} auf. Um deren Herkunft zu bestimmen, wurden die Raman-Spektren der Isotopomere gemäß der Redlich-Teller-Produktregel (siehe Kapitel 3.3.2) näherungsweise simuliert. Für ν_1 und ν_2 wurde die experimentell bestimmte Lage der beiden intensiven Banden verwendet. Die Intensität wurde gemäß der natürlichen Häufigkeit der Isotope gewichtet. Anschließend wurden die Wertepaare $(\tilde{\nu}_i, I_i)$ analog dem in Kapitel 2.4.4 beschriebenen Verfahren mittels Gauss-Lorentz-Profilen in ein kontinuierliches Spektrum umgerechnet. Das resultierende Isotopenspektrum **a** ist in **Abb. 5.4** oben dargestellt.

Demzufolge lassen sich die Banden bei 1264 und 1370 cm^{-1} der Fermi-Resonanz der Isotopomere des Kohlendioxids zuordnen, wogegen das Signal bei 1409 cm^{-1} eine andere Ursache haben muss. Während bei den meisten Molekülen bei Raumtemperatur lediglich der Schwingungsgrundzustand besetzt ist, trifft dies bei Kohlendioxid nicht zu. Dadurch ist neben der Raman-Streuung aus dem Grundzustand auch der Streuprozess an bereits schwingungsangeregten Molekülen möglich. Auch bei diesen sogenannten *Hot Bands* tritt Fermi-Resonanz auf. Daher ist neben dem Raman-Signal bei 1409 cm^{-1} auch die Bande bei 1264 cm^{-1} eine heiße Bande, die zufällig mit der Isotopenbande des Grundzustandsspektrums zusammenfällt.

Im Folgenden werden die Banden bei 1388 und 1284 cm^{-1} zur Detektion von Kohlendioxid verwendet. Die deutlich schwächeren Isotopen- und heißen Banden sind in einem Stoffgemisch meist nicht beobachtbar, können aber geringe Bandenverschiebungen bei anderen Reaktanden hervorrufen.

5.2.1.2 Kohlenstoffdisulfid

Kohlenstoffdisulfid gehört derselben Punktgruppe an wie CO_2 und folgt damit den gleichen Auswahlregeln. Demzufolge wird im Raman-Spektrum nur das Signal der symmetrischen Streckschwingung erwartet. In **Abb. 5.5** tritt aber neben dem starken Signal der symmetrischen Streckschwingung bei 653 cm^{-1} ein weiteres Signal bei 794 cm^{-1} auf. Außerdem ist die Linienbreite größer als bei gasförmigem Kohlendioxid (siehe **Abb. 5.4**), da Kohlenstoffdisulfid unter Normalbedingungen flüssig vorliegt. Daher wurde zur Aufnahme des dargestellten Spektrums anstelle der Druckzelle eine 1 cm -Glasküvette verwendet. Die Anregung erfolgte bei einer Wellenlänge von 632 nm , die Integrationszeit betrug 12 s .

Quantenchemische Rechnungen mit dem B3LYP/6-31G(d)-Modell prognostizieren die Normalschwingungen des Moleküls bei 1497 (ν_{as} , IR-aktiv), 648 (ν_{s} , Raman-aktiv) und 389 cm^{-1} (δ , IR-aktiv). Aufgrund dieser Daten kann davon ausgegangen werden, dass es

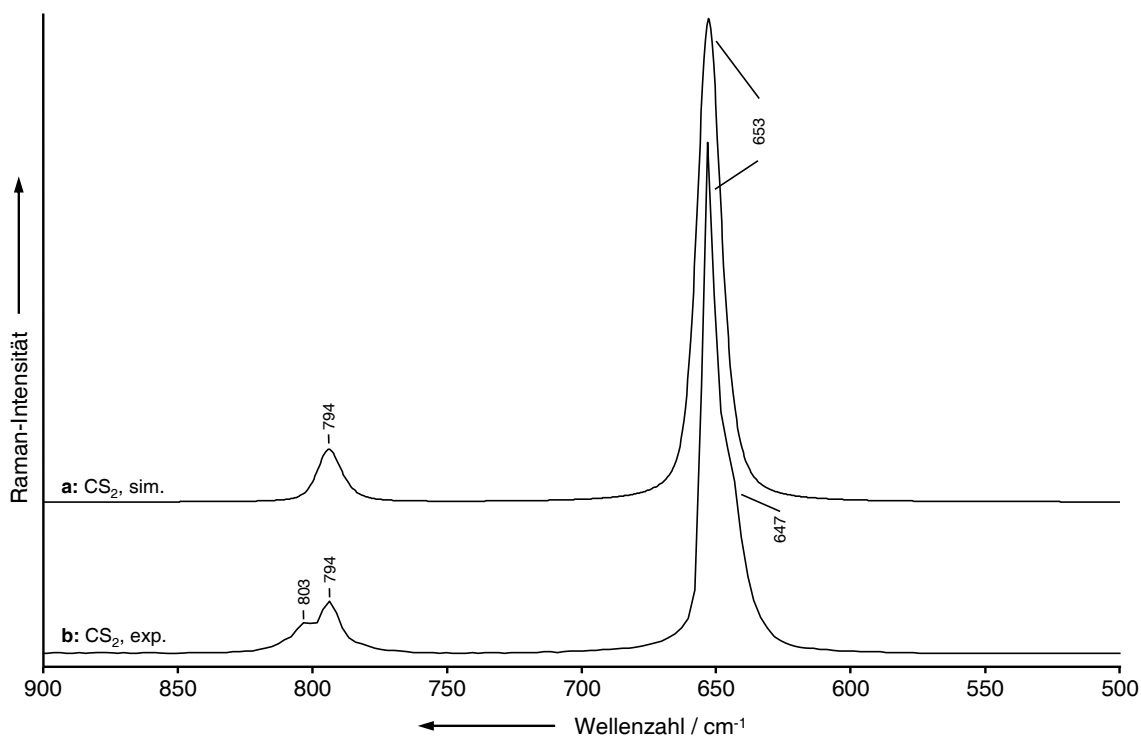


Abbildung 5.5: Raman-Spektren von CS₂. a: nach der Redlich-Teller-Regel simuliertes Isotopen-Spektrum, b: $\lambda_{ex} = 633$ nm, $t = 12$ s, Gitter: 300 Linien/mm.

sich bei der Bande bei 794 cm^{-1} um den ersten Oberton der Deformationsschwingung handelt. Da der Grundton aufgrund der Auswahlregeln nicht im Spektrum auftritt, wird in der Literatur ähnlich wie bei Kohlendioxid Fermi-Resonanz diskutiert. [137] Damit kann zwar die hohe Intensität des Obertones im Vergleich zum Grundton erklärt werden, der große energetische Unterschied zwischen den beiden Moden wird allerdings nicht in Betracht gezogen: Sowohl in den dichtefunktionaltheoretischen Berechnungen als auch im Experiment befindet sich die symmetrische Streckerschwingung bei etwa 650 cm^{-1} und der erste Oberton der Deformationsmode bei 778 (berechnet) bzw. 794 cm^{-1} (gemessen).

Als Folge der Summation über die verschiedenen Isotopomere des Kohlenstoffdisulfids nach der Redlich-Teller-Regel (siehe Kapitel 3.3.2) ergeben sich leicht asymmetrische Bandenformen, da die Signale der Isotopomere aufgrund ihrer höheren Masse zu tieferen Wellenzahlen verschoben liegen. Die Lage und Intensität der durch Isotopomere entstehenden Signale ist in **Tab. 5.1** zusammengefasst. Da Kohlenstoff in zwei, Schwefel jedoch in vier Isotopen vorkommt, ergeben sich 20 verschiedene Isotopomere, von denen allerdings nur vier (CS₂, ³⁴SCS, ³³SCS, ¹³CS₂) das Spektrum prägen. Der Isotopen-Effekt reicht jedoch nicht aus, um das Signal bei 803 cm^{-1} sowie die starke Schulter bei 646 cm^{-1} zu erklären (die Lage des Signals, das die Schulter verursacht, wurde durch Bandenfit bestimmt). Bei diesen beiden Banden handelt es sich wie beim Kohlendioxid um *Hot Bands*, also Banden durch Streuung an schwingungsangeregten Zuständen.

Kohlenstoffdisulfid wird im Reaktionsgemisch anhand seiner Markerbande bei 520 cm^{-1} detektiert. Eine Auswertung kleinerer spektraler Veränderungen um 800 cm^{-1} ist aufgrund der diskutierten Nebenbanden nicht möglich.

5.2.1.3 Kohlenstoffoxidsulfid

Kohlenstoffoxidsulfid gehört im Gegensatz zu CO_2 und CS_2 zur Punktgruppe $\text{C}_{\infty\text{v}}$. Da diese Punktgruppe kein Inversionszentrum besitzt, gilt das Alternativ–Verbot nicht. Die Intensität einer Schwingung im IR–Absorptions– bzw. Raman–Spektrum hängt also nur

Tabelle 5.1: Nach der Redlich–Teller–Regel berechnete Lage und Intensität der Raman–Signale von Kohlenstoffdisulfid. Nicht ausgezeichnete Isotope entsprechen den häufigsten Isotopen ^{12}C bzw. ^{32}S .

^a Lage und relative Intensität des häufigsten Isotopomers dienten als Grundlage der Berechnung.

Isotop	Häufigkeit [%]	Bandenlage [cm^{-1}] (rel. Raman–Intensität)		
		ν_{as}	ν_s	2δ
CS_2^a	89.3	1502 (1.00)	653 (100.00)	794 (11.00)
^{34}SCS	7.9	1489 (0.09)	647 (8.86)	787 (0.97)
^{33}SCS	1.4	1495 (0.02)	650 (1.58)	790 (0.17)
$^{13}\text{CS}_2$	1.0	1477 (0.01)	642 (1.11)	781 (0.12)
C^{34}S_2	0.2	1476 (0.00)	642 (0.20)	780 (0.02)
$^{34}\text{S}^{13}\text{CS}$	0.1	1464 (0.00)	637 (0.10)	774 (0.01)
$^{34}\text{SC}^{33}\text{S}$	0.1	1482 (0.00)	644 (0.07)	784 (0.01)
^{36}SCS	0.0	1477 (0.00)	642 (0.04)	781 (0.00)
$^{33}\text{S}^{13}\text{CS}$	0.0	1470 (0.00)	639 (0.02)	777 (0.00)
C^{33}S_2	0.0	1489 (0.00)	647 (0.01)	787 (0.00)
$^{36}\text{S}^{13}\text{CS}$	0.0	1452 (0.00)	631 (0.00)	768 (0.00)
$^{36}\text{SC}^{33}\text{S}$	0.0	1470 (0.00)	639 (0.00)	777 (0.00)
$^{36}\text{SC}^{34}\text{S}$	0.0	1464 (0.00)	636 (0.00)	774 (0.00)
C^{36}S_2	0.0	1452 (0.00)	631 (0.00)	768 (0.00)
$^{13}\text{C}^{33}\text{S}_2$	0.0	1464 (0.00)	636 (0.00)	774 (0.00)
$^{34}\text{S}^{13}\text{C}^{33}\text{S}$	0.0	1458 (0.00)	634 (0.00)	771 (0.00)
$^{36}\text{S}^{13}\text{C}^{33}\text{S}$	0.0	1446 (0.00)	629 (0.00)	764 (0.00)
$^{13}\text{C}^{34}\text{S}_2$	0.0	1451 (0.00)	631 (0.00)	767 (0.00)
$^{36}\text{S}^{13}\text{C}^{34}\text{S}$	0.0	1439 (0.00)	626 (0.00)	761 (0.00)
$^{13}\text{C}^{36}\text{S}_2$	0.0	1427 (0.00)	621 (0.00)	755 (0.00)

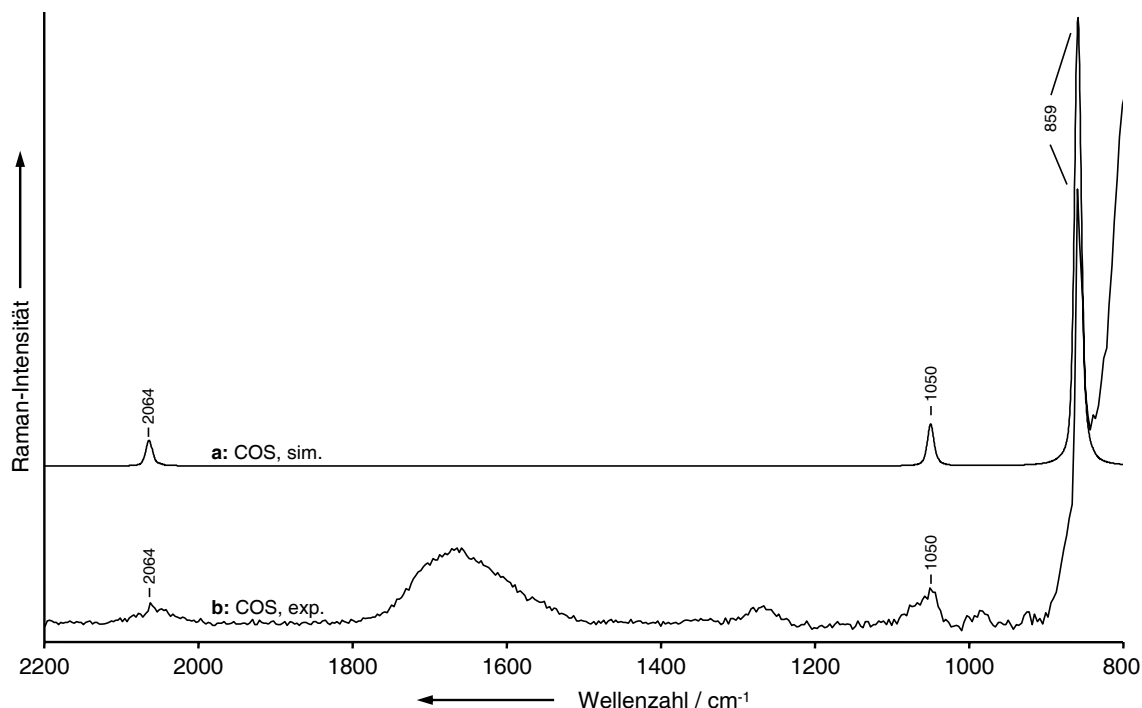


Abbildung 5.6: Raman-Spektren von OCS. a: nach der Redlich-Teller-Regel simuliertes Isotopen-Spektrum, b: $\lambda_{ex} = 532$ nm, $t = 20$ s, Gitter: 300 Linien/mm. (Nicht beschriftete Banden sind schwache Nebenbanden und Obertöne von Titandioxid.)

von der Änderung des Dipolmoments bzw. der Polarisierbarkeit ab. In **Abb. 5.6** ist das Raman-Spektrum von OCS bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm und einer Integrationszeit von 20 s dargestellt.

Da Kohlenstoffoxidsulfid nur unter einem geringen Überdruck vorlag, war es nicht möglich, das Gas mittels des zur Verfügung stehenden Kompressors zu verdichten, weil dieser einen Vordruck von 200 bar benötigt. Bedingt durch den geringen Druck konnte das Raman-Spektrum von OCS nur unter Zugabe einer geringen Menge Titandioxid gemessen werden. Erst durch die Fokussierung des Lasers auf die Oberfläche eines TiO_2 -Partikels wurden die Raman-Signale von Kohlenstoffoxidsulfid aufgrund der höheren Leistungsdichte detektierbar. Da die Titandioxid-Banden wegen ihres hohen Streuquerschnitts deutlich intensiver sind als die des Kohlenstoffoxidsulfids, wurde das Spektrum erst ab 800 cm^{-1} aufgenommen, um die drei Anatas-Hauptbanden bei 634 , 510 und 395 cm^{-1} auszublenken. Bei den in **Abb. 5.6** nicht zugeordneten Banden bei etwa 1250 und 1650 cm^{-1} handelt es sich um schwache Nebenbanden und Obertöne des Titandioxids.

Aufgrund der Beschränkung des Messbereichs kann die Deformationsschwingung bei 520 cm^{-1} [138] nicht direkt beobachtet werden, ihr erster Oberton bei 1050 cm^{-1} ist allerdings sichtbar. Die stärkste Bande des Raman-Spektrums von OCS bei 860 cm^{-1} wird der C=S-Streckschwingung zugeordnet, die Bande bei 2064 cm^{-1} der C=O-Streckschwingung. Beide Schwingungen sind gegenüber den zu erwartenden Spektralbereichen der jeweiligen

funktionellen Gruppe ($\nu(\text{C}=\text{O})$: ca. 1700 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{S})$: ca. 1100 cm^{-1} [70]) verschoben, da sie auch Anteile einer symmetrischen bzw. asymmetrischen Streckung beider Bindungen enthalten. Im ebenfalls dargestellten simulierten Isotopen-Spektrum zeigt sich, dass keine separaten Isotopen-Banden zu erwarten sind.

Kohlenstoffoxidsulfid ist aufgrund des geringen zur Verfügung stehenden Drucks im Reaktionsgemisch meist nicht detektierbar. Es lässt sich am besten anhand der Banden bei 520 und 859 cm^{-1} nachweisen. In geringerem Maße ist dazu auch die Schwingung bei 2064 cm^{-1} geeignet, da sie zwar schwächer ist, aber nicht von anderen Banden überlagert wird.

5.2.2 Raman-Spektren der Zink-Komplexe

Aufgrund der hohen strukturellen Übereinstimmung der untersuchten Komplexe (siehe **Abb. 5.3**) ähneln sich auch ihre Raman-Spektren sehr stark. Daher wird im folgenden Abschnitt exemplarisch das Spektrum von $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ diskutiert. Die Bandenzuordnung erfolgt schrittweise für die einzelnen Komplexbestandteile anhand von Literaturdaten [70, 71, 139] und quantenchemischen Rechnungen. Dazu wurde das B3LYP-Funktional und der 6-31G(d)-Basissatz verwendet. Im Fall von $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ wurde der Basissatz 6-311+G(d) eingesetzt, da die durchgeführte Raman-Frequenzrechnung auf einer mit diesem Basissatz von Dr. S. Schenk erstellten Geometrie-Optimierung aufbaute.

5.2.2.1 Perchlorat-Banden

Wie bereits in Kapitel 5.1 beschrieben, liegt in den Zink-Komplexen ein Perchlorat-Ion als Gegenion vor. Daher wurde zum Vergleich mit dem Raman-Spektrum von $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ das Spektrum von $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ aufgenommen. Magnesium wurde als kationische Komponente ausgewählt, da es wie Zink zweiwertige Kationen bildet und einen ähnlichen Radius aufweist ($r_{\text{Mg}} = 1.60\text{ \AA}$, $r_{\text{Zn}} = 1.33\text{ \AA}$). Die Ähnlichkeit der beiden Ionen äußert sich auch in der häufigen Mischkristallbildung von Magnesium- und Zink-Salzen. [140]

Abb. 5.7 stellt die unter gleichen Bedingungen ($\lambda_{\text{ex}} = 532\text{ nm}$, Gitter: 1800 Linien/mm, 3 Akkumulationen) gemessenen Raman-Spektren von Magnesiumperchlorat und $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ gegenüber. Die Lage der relevanten Signale sowie ihre Zuordnung ist in **Tab. 5.2** zusammengefasst. Dominiert wird das Perchlorat-Spektrum von der symmetrischen Streckenschwingung aller Cl-O-Bindungen bei 935 cm^{-1} . Diese Bande tritt als eines der intensivsten Signale ebenfalls im Raman-Spektrum von $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ bei 930 cm^{-1} auf. Auch die asymmetrischen Streckenschwingungen (1116 cm^{-1}), die Deformations- ($\approx 630\text{ cm}^{-1}$) und die Wiegeschwingungen ($\approx 460\text{ cm}^{-1}$) finden sich an nahezu gleichen Positionen im Spektrum von $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ wieder. Alle drei Banden entstehen

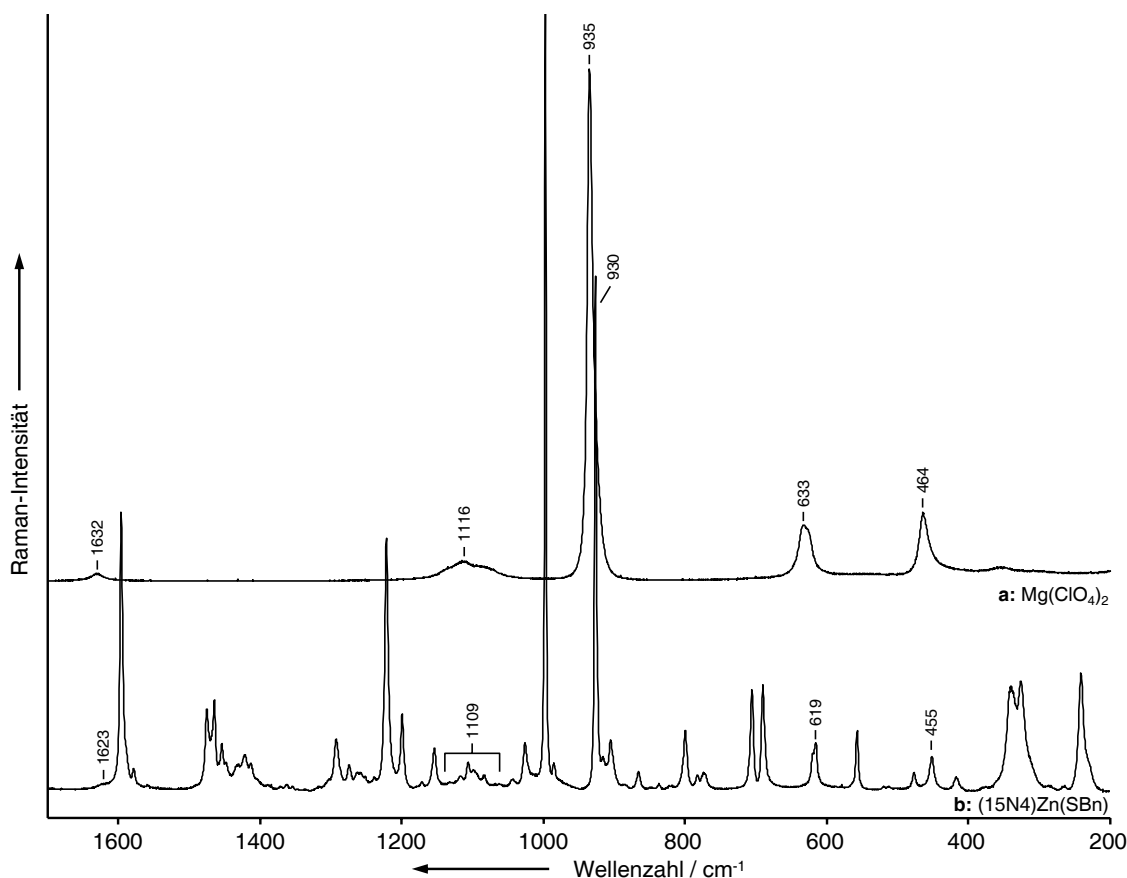


Abbildung 5.7: Zuordnung der Perchlorat-Signale anhand der Raman-Spektren von $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (a: $\lambda_{ex} = 532 \text{ nm}$, Gitter: 1800 Linien/mm, $t = 200 \text{ s}$, 3 Akkumulationen) und $(15\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ (b: $\lambda_{ex} = 532 \text{ nm}$, Gitter: 1800 Linien/mm, $t = 120 \text{ s}$, 3 Akkumulationen).

beim Einzelmolekül durch mehrfach entartete Normalmoden. Infolge der Kristallisierung bzw. Komplexbildung wird diese Entartung gestört, sodass sich im Spektrum jeweils mehrere nahe beieinander liegende Signale zu einer breiten Bande überlagern, die nicht durch ein einzelnes Gauss-Lorentz-Profil beschrieben werden kann. Die schwache Bande bei 1632 cm^{-1} ist vermutlich auf eine Kombinationsschwingung der symmetrischen Streck- und der Deformationsschwingung zurückzuführen.

Aufgrund der guten Übereinstimmung der beiden Spektren untereinander sowie beider Spektren mit den Literaturdaten [100, 141] zeigt sich, dass die Lage des Anions zum jeweiligen Zink-Komplex kaum Einfluss auf das Spektrum hat. Einerseits ist es am wahrscheinlichsten, dass sich das Anion unterhalb des Azamakrozyklus so anordnet, dass es sowohl nahe am Zink-Kation liegt, als auch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen seinen Sauerstoff-Atomen und den Aminogruppen des Liganden ausbilden kann. Andererseits verändert sich die Position der Signale der schweren Perchlorat-Einheit durch diese Wechselwirkungen nicht. Da sich die untersuchten Komplexe nur in ihrem Azamakrozyklus unterscheiden, dieser aber die Perchlorat-Moden nicht beeinflusst, kann die sym-

metrische Streckschwingung bei 930 cm^{-1} als interner Standard verwendet werden, um Wellenzahl- und Intensitätsschwankungen des Lasers auszugleichen.

5.2.2.2 Benzylthiolat–Banden

Das Benzylthiolat–Anion koordiniert in den untersuchten Komplexen über sein negativ geladenes Schwefel–Atom an das Zink–Kation. Als experimentelle Vergleichssubstanz zu $(15\text{N}4)\text{Zn}(\text{SBn})$ diene Benzylthiol, eine farblose, übelriechende Flüssigkeit, die in einer Mikroküvette² bei $\lambda_{ex} = 532\text{ nm}$ vermessen wurde. Zusätzlich wurden die Raman–Spektren von sowohl Benzylthiol als auch Benzylthiolat mittels des Dichtefunktionals B3LYP und des Basissatzes 6-31G(d) berechnet, um die Zuordnung der Banden in beiden Spektren zu erleichtern. Die Berechnung beider Substanzen zeigt, dass die Abstraktion eines Protons vom neutralen Thiol und damit der Übergang zum anionischen Thiolat teilweise starke Bandenverschiebungen und Intensitätsänderungen zur Folge hat. Somit hilft der Vergleich zwischen beiden Rechnungen in Verbindung mit einer Analyse der Verteilung der potentiellen Energie (*potential energy distribution*, PED, siehe Kapitel 3.3.3) sowohl bei der Bandenzuordnung als auch bei der Abschätzung der Unterschiede zwischen beiden experimentellen Spektren im komplexen *Fingerprint*–Bereich des Raman–Spektrums von $(15\text{N}4)\text{Zn}(\text{SBn})$. Dabei muss beachtet werden, dass im Komplex nicht das freie Benzylthiolat vorliegt, sondern durch die Bindung zum Zink–Ion die Unterschiede zum Benzylthiol kleiner ausfallen, als der Vergleich der Rechnungen erwarten lässt.

Abb. 5.8 stellt die Raman–Spektren von $(15\text{N}4)\text{Zn}(\text{SBn})$ und Benzylthiol gegenüber. Die bereits identifizierten Perchlorat–Banden sind mit einem Stern markiert. Beide Spek-

Tabelle 5.2: Zuordnung der Perchlorat–Banden in $(15\text{N}4)\text{Zn}(\text{SBn})$, Vergleich mit Literaturdaten [100, 141] und experimentellen Werten für $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (Messparameter siehe **Abb. 5.7**).

Bandenzuordnung	$\tilde{\nu}_{lit}$	$\tilde{\nu}_{exp}$	
	[cm^{-1}]	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ [cm^{-1}]	$(15\text{N}4)\text{Zn}(\text{SBn})$ [cm^{-1}]
$\nu_{as}(\text{Cl-O})$	1050 – 1170	1116	1109
$\nu_s(\text{Cl-O})$	928 – 935	935	930
$\delta(\text{O-Cl-O})$	625 – 630	625, 634 ¹	619, 624 ¹
$\omega(\text{O-Cl-O})$	459	452, 464 ¹	455

¹Bandenlage durch Bandenfit ermittelt.

²Als Mikroküvette wurden ein Objektträger und ein Abdeckgläschen verwendet. Schliff–Fett sorgte einerseits für die Höhe der Küvette und diente andererseits als Abdichtmaterial.

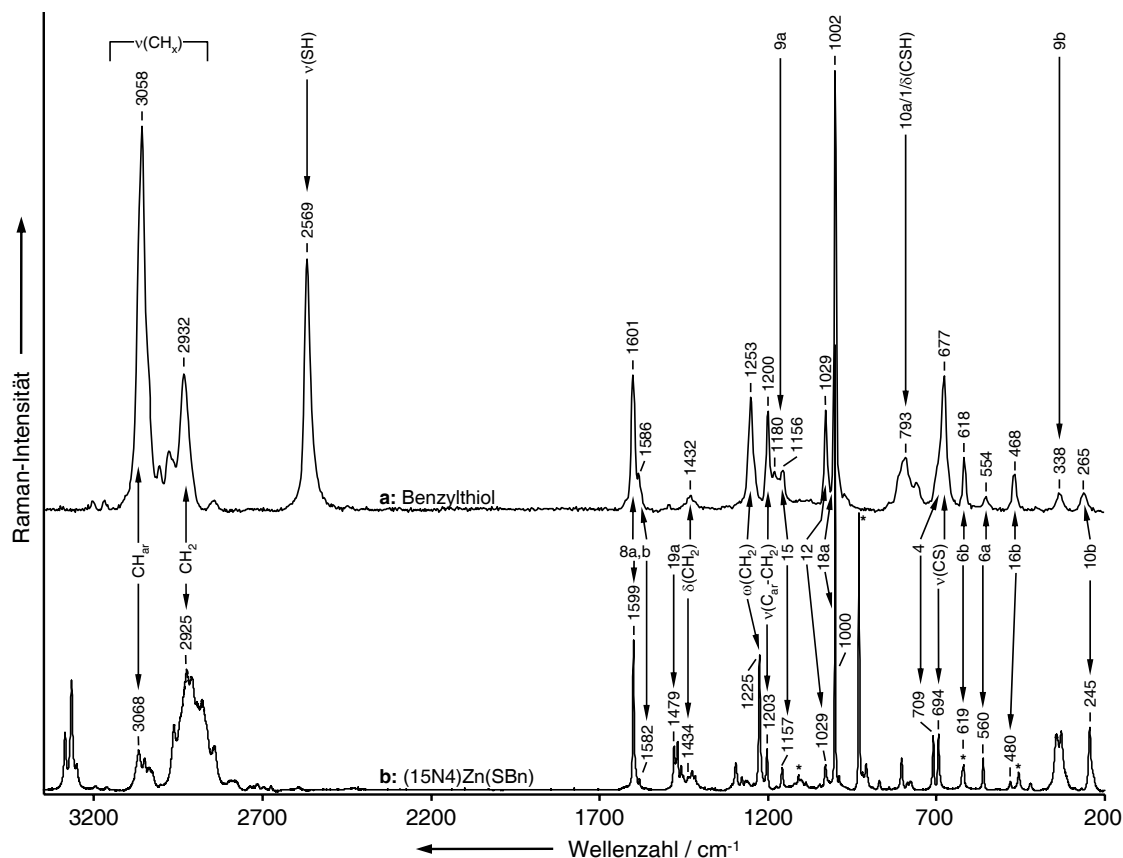


Abbildung 5.8: Raman-Spektren von Benzylthiol (a: $\lambda_{ex} = 532$ nm, Gitter: 300 Linien/mm, $t = 20$ s) und $(15\text{N}4)\text{Zn}(\text{SBn})$ (b: $\lambda_{ex} = 532$ nm, Gitter: 1800 Linien/mm, $t = 120$ s, 3 Akkumulationen). * – ClO_4^- .

tren zeigen zwei Multipletts im CH-Streckschwingungsbereich. Bei 3058 bzw. 3068 cm^{-1} überlagern sich die fünf aromatischen $\nu(\text{CH})$ -Moden. Im Bereich um 2932 cm^{-1} befinden sich in Benzylthiol die Banden der symmetrischen und asymmetrischen Streckung der CH_2 -Gruppe. In $(15\text{N}4)\text{Zn}(\text{SBn})$ überlagern diese mit den Moden der Methylengruppen des Azamakrozyklus³, sodass eine Separation der Signale nicht möglich ist.

Da anstelle des im Komplex vorliegenden Benzylthiolat-Anions Benzylthiol gemessen wurde, tritt bei 2569 cm^{-1} eine SH-Streckschwingung auf, die im Komplex aufgrund des fehlenden Protons nicht vorkommt. Analog zeigt der spektrale Bereich um 793 cm^{-1} aufgrund der $\delta(\text{CSH})$ -Mode in Benzylthiol ein breites Signal, das in $(15\text{N}4)\text{Zn}(\text{SBn})$ fehlt.³

Die meisten und für die Analyse wichtigsten Signale befinden sich im *Fingerprint*-Bereich des Aromatenspektrums. Charakteristisch sind beispielsweise die beiden Quadrant-Streckschwingungen 8a und 8b bei 1601 und 1586 cm^{-1} , die im Raman-Spektrum von $(15\text{N}4)\text{Zn}(\text{SBn})$ mit der gleichen Bandenform an nahezu gleicher Stelle auftreten. Andere Banden des Komplexes wie zum Beispiel 19a bei 1479 cm^{-1} sind in Benzylthiol

³Das Multiplett aus einer mittleren und mehreren schwachen Banden in $(15\text{N}4)\text{Zn}(\text{SBn})$ wird durch den Azamakrozyklus verursacht, siehe Kapitel 5.2.2.3.

zu schwach, um eindeutig identifiziert zu werden, können aber durch quantenchemische Rechnungen in $(15\text{N}4)\text{Zn}(\text{SBn})$ zugeordnet werden.

Neben den Aromatenschwingungen treten auch Signale der Methylengruppe in beiden Spektren auf. Während die Scherschwingung bei 1434 cm^{-1} in $(15\text{N}4)\text{Zn}(\text{SBn})$ (1432 cm^{-1} in Benzylthiol) eher schwach ausgeprägt ist, zeigt die Wiegeschwingung bei 1225 cm^{-1} (bzw. 1253 cm^{-1}) ein starkes Signal. Bei etwa 1200 cm^{-1} tritt in beiden Raman-Spektren die Streckung der CC-Bindung zwischen dem Aromaten und dem Mercaptomethyl-Substituenten als mittelstarke Bande auf.

Aufgrund der höheren Masse des Schwefelatoms im Vergleich zu einem Kohlenstoff-Atom findet sich die CS-Streckschwingung dagegen bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen (677 cm^{-1} in Benzylthiol, 694 cm^{-1} in $(15\text{N}4)\text{Zn}(\text{SBn})$) als $\nu(\text{C}_{\text{ar}}\text{-CH}_2)$. Durch den Austausch des Protons in Benzylthiol gegen das zentrale Zink-Atom im Komplex tritt in guter Übereinstimmung mit den dichtefunktionaltheoretischen Rechnungen eine Verschiebung des Signals um fast 20 cm^{-1} auf. Diese Masse-Änderung ist auch der Grund für die große Abweichung der Lage der CH_2 -Wiegeschwingung von 28 cm^{-1} , da bei dieser Schwingung die Bewegung der Wasserstoff-Atome in Richtung des Zink-Atoms erfolgt, wogegen bei der Scherschwingung der Abstand der beiden Methylen-Protonen zum Zentralatom des Komplexes und damit die Lage der Bande nicht verändert wird. Der Vergleich der berechneten Spektren von $(15\text{N}4)\text{Zn}(\text{SBn})$, Benzylthiolat und Benzylthiol spiegelt diesen Trend wieder und unterstützt die Zuordnung.

Andere Signale, wie zum Beispiel die *In-Plane*-Deformationsmode des Restes gegenüber dem Aromaten (9a) bei 1180 cm^{-1} , verlieren durch den Übergang von Benzylthiol zu $(15\text{N}4)\text{Zn}(\text{SBn})$ an Intensität. Die *In-Plane*-CH-Deformationen 15 und 18a treten in beiden Spektren bei etwa 1157 und 1029 cm^{-1} auf. Ebenso verändert sich die Lage der intensiven Ringdeformation 12 (1000 cm^{-1}) nicht wesentlich.

Im Bereich der bereits erwähnten CSH-Deformation des Benzylthiols liegen zwei weitere schwache Aromatenmoden (die *Out-of-Plane*-CH-Deformation 10a und die aromatische CC-Streckschwingung 1), die aufgrund der Überlagerung mit Moden des Azamakrozyklus in $(15\text{N}4)\text{Zn}(\text{SBn})$ auch unter Zuhilfenahme der berechneten Spektren nicht eindeutig einem isolierten Signal zugeordnet werden können. Weiterhin kann die *Out-of-Plane*-Ringdeformation 4 in Benzylthiol nicht von der CS-Streckschwingung separiert werden, da aufgrund des flüssigen Aggregatzustands breitere Banden auftreten als im Kristall des Zink-Komplexes. Im Raman-Spektrum von $(15\text{N}4)\text{Zn}(\text{SBn})$ liegt das Signal mit der Wilson-Zahl 4 bei 709 cm^{-1} , $\nu(\text{CS})$ dagegen bei 694 cm^{-1} . Beide Signale sind gegenüber Benzylthiol zu höheren Wellenzahlen verschoben, was wiederum auf den Einfluss des Zink-Ions zurückzuführen ist, da die C-S-Bindung in unmittelbarer Nachbarschaft des Zentralatoms liegt und bei der *Out-of-Plane*-Ringdeformation auch der Substituent

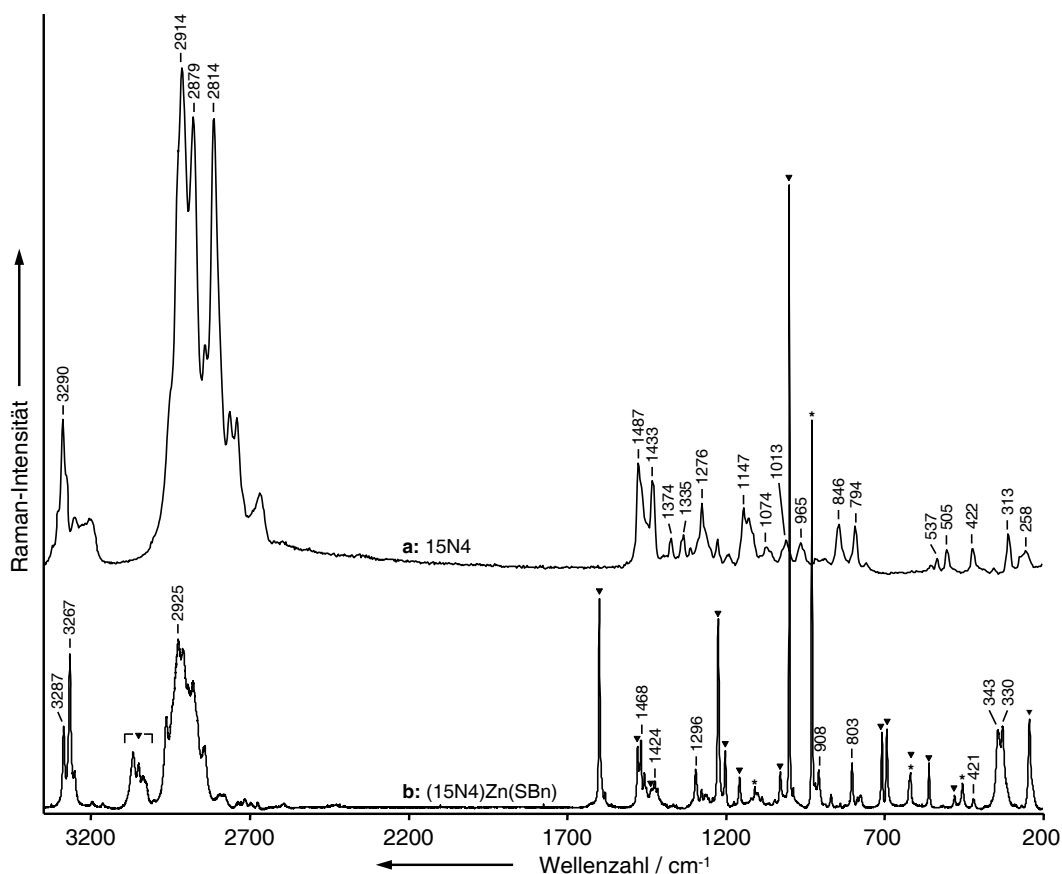


Abbildung 5.9: Raman-Spektren von 15N4 (a: $\lambda_{ex} = 532$ nm, Gitter: 300 Linien/mm, $t = 100$ s) und (15N4)Zn(SBn) (b: $\lambda_{ex} = 532$ nm, Gitter: 1800 Linien/mm, $t = 120$ s, 3 Akkumulationen). * – ClO_4^- , ▼ – SBn^- .

des Ringes an der Schwingung beteiligt ist.

Von den *In-Plane*-Ringdeformationsmoden tritt 6b an nahezu gleicher Stelle in beiden Raman-Spektren auf, allerdings ist das Signal im Zink-Komplex mit der O-Cl-O-Deformation des Perchlorats (siehe Kapitel 5.2.2.1) überlagert. Die Mode 6a ist dagegen von 554 cm^{-1} in Benzylthiol auf 561 cm^{-1} in (15N4)Zn(SBn) verschoben. Auch die *Out-of-Plane*-Ringdeformationsschwingung 16b ist gegenüber Benzylthiol zu höheren Wellenzahlen verschoben und tritt im Komplex bei 480 cm^{-1} auf. Im Gegensatz dazu wird die *Out-of-Plane*-Deformation des Restes gegenüber dem Ring (10b) durch die höhere Masse des Zink-Atoms gegenläufig beeinflusst. Die zugehörige Bande erscheint in Benzylthiol bei 265 , in (15N4)Zn(SBn) dagegen bei 245 cm^{-1} .

Im Bereich des Signals 9b in Benzylthiol erscheint im Komplex ein Dublett, das auf Metall-Ligand-Streckschwingungen zurückzuführen ist (siehe Kapitel 5.2.2.4). Eine Zuordnung der eher schwachen Mode 9b ist daher nicht möglich.

5.2.2.3 Banden des Azamakrozyklus

Der azamakrozyklische Ligand 15N4 lag als reiner Feststoff vor und konnte zum Vergleich untersucht werden. Sein Raman-Spektrum (Anregungswellenlänge: 532 nm) ist in **Abb. 5.9** dem des Zink-Komplexes gegenübergestellt. Da der Ligand nur aus Methylen- und Aminogruppen besteht, ist die Anzahl grundsätzlich verschiedener Schwingungsmoden begrenzt, allerdings liegen alle Signale einer Art eng beieinander, so dass im Spektrum breite Multipletts auftreten. Die strukturellen Änderungen durch die Komplexbildung des Liganden haben zwar oft nur einen geringen Einfluss auf einzelne Moden, allein dadurch kann sich aber die Form eines Multipletts und damit die Lage seines Maximums stark ändern. Es ist somit zu erwarten, dass die Bandenlagen zwischen den Spektren von 15N4 und (15N4)Zn(SBn) weniger gut übereinstimmen, als zwischen den Spektren des Komplexes und des Perchlorat-Ions oder des Benzylthiols.

Die Zuordnung kann daher nur bereichsweise unter Zuhilfenahme von Literaturangaben [71] und berechneten Normalmoden erfolgen. Aufgrund der aliphatischen Struktur des Azamakrozyklus ist eine Vielzahl energetisch nahezu gleicher Konformere zu erwarten, so dass die Berechnung der tatsächlich im Feststoff vorliegenden Konformation nahezu unmöglich ist. Daher wurde auf eine quantenmechanische Untersuchung von 15N4 verzichtet und die in Kapitel 5.1 beschriebene Rechnung des Komplexes zur Zuordnung herangezogen.

Im Bereich von 3200 bis 3300 cm^{-1} liegen in beiden Raman-Spektren die NH-Streckschwingungen. Dabei überlagern die Signale der vier Aminogruppen zu einem Multiplett mit dem Maximum bei 3290 cm^{-1} im freien Liganden. Im Komplex treten die entsprechenden Banden bei 3287 und 3267 cm^{-1} auf.

Unterhalb von 3000 cm^{-1} weisen beide Spektren breite Banden auf, die auf die symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen der Methylengruppen zurückzuführen sind. Dabei bilden sich im freien Liganden drei intensive Signale bei 2914, 2879 und 2814 cm^{-1} heraus, in (15N4)Zn(SBn) dominiert eine Bande bei 2825 cm^{-1} . Aufgrund der Anzahl und Dichte der zugrundeliegenden Normalmoden ist eine Differenzierung von den Signalen der CH_2 -Gruppe des Benzylthiolat-Liganden nicht möglich.

Zwischen 1400 und 1500 cm^{-1} treten im Komplex Banden bei 1468 und 1424 cm^{-1} auf, die $\delta(\text{NH})$ - und $\delta(\text{CH}_2)$ -Moden zugeordnet werden können. Diese beiden Banden entsprechen den Signalen bei 1487 und 1433 cm^{-1} im freien Liganden. Dessen mittelstarke Bande bei 1374 cm^{-1} ist auf Wiegeschwingungen der Methylengruppen zurückzuführen. Im Bereich der Bande bei 1335 cm^{-1} treten weitere Wiegeschwingungen im Verbund mit CH_2 -Torsionsmoden auf. Zwischen 1147 und 1276 cm^{-1} liegt eine Reihe mittlerer und schwacher $\tau(\text{CH}_2)$ -Banden. Von diesen Moden erscheint im Spektrum des Komplexes nur

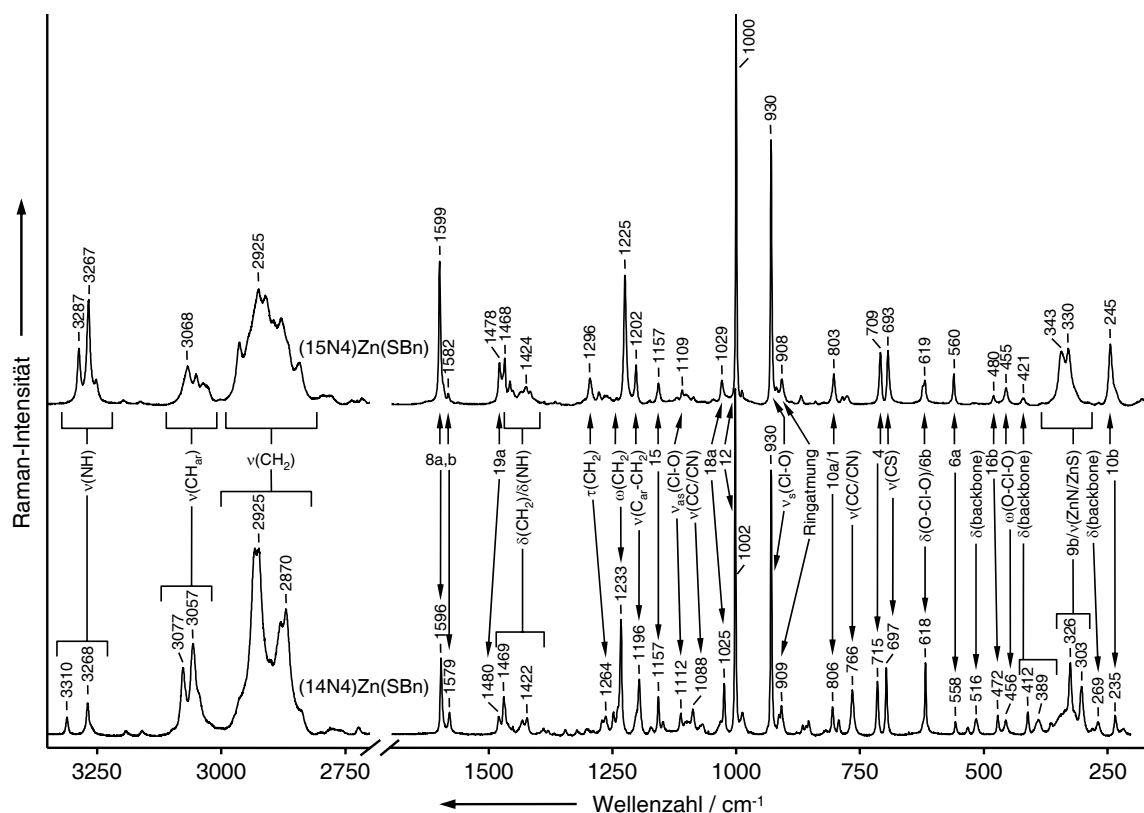


Abbildung 5.10: Raman-Spektren ($\lambda_{ex} = 532$ nm, 3 Akkumulationen) von $(15N_4)Zn(SBn)$ (Gitter: 1800 Linien/mm, $t = 120$ s) und $(14N_4)Zn(SBn)$ (Gitter: 300 Linien/mm, $t = 45$ s).

das $\tau(CH_2)$ -Multipllett bei 1296 cm^{-1} .

Die Signale des freien Liganden bei 1074 , 1013 und 965 cm^{-1} lassen sich CC- und CN-Streckschwingungen zuordnen. Im Zink-Komplex treten in diesem Bereich neben den bereits eindeutig zugeordneten Banden nur sehr schwache Signale auf. Auf der anderen Seite weist das Raman-Spektrum von $(15N_4)Zn(SBn)$ eine Bande mittlerer Intensität bei 908 cm^{-1} auf, während im freien Liganden nur sehr schwache Signale vorliegen. Diese Bande lässt sich Atmungsschwingungen der durch die Komplexbildung gebildeten annelierten 5- und 6-Ringe aus dem Zink-Ion, zwei Aminogruppen und zwei bzw. drei Methylgruppen zuordnen.

Bei 846 und 794 cm^{-1} liegen im Liganden Banden mittlerer Intensität. Diese N-H-Wiegeschwingungen reagieren sensitiv auf die Komplexbildung und sind in $(15N_4)Zn(SBn)$ nicht beobachtbar.

Von den Gerüstschwingungsbanden des Azamakrozyklus zwischen 537 und 258 cm^{-1} kann nur ein Signal bei 421 cm^{-1} im Komplex beobachtet werden.

5.2.2.4 Metall-Ligand-Schwingungen

Betrachtet man das Raman-Spektrum von $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ in **Abb. 5.9** genauer, so zeigt sich, dass lediglich die beiden Banden bei 343 und 330 cm^{-1} bisher nicht zugeordnet wurden. Diese fallen in einen Bereich, in dem neben weiteren schwachen Gerüstbanden des Azamakrozyklus die Metall-Ligand-Streckschwingungen erwartet werden. [142–146] Eine Separierung von Zink-Stickstoff- und Zink-Schwefel-Bindungen ist dabei nicht möglich, da sich die in der Literatur angegebenen Bereiche überlappen und auch die dichtefunktionaltheoretische Rechnung oder der Vergleich aller vier in **Abb. 5.2** und **Abb. 5.3** dargestellten Komplexe keine eindeutige Aussage erlaubt. [39] Anhand der errechneten Raman-Aktivitäten, die für die Metall-Ligand-Moden deutlich höher ist als für die Gerüstschwingungen, erfolgt die Zuordnung der beiden Banden zu $\nu(\text{ZnN})$ oder $\nu(\text{ZnS})$.

5.2.2.5 Zusammenfassung der Bandenzuordnung

Abb. 5.10 und **Tab. 5.3** fassen die Bandenzuordnung für $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ noch einmal zusammen und ergänzen sie um die analog gewonnenen Daten des ebenfalls untersuchten Komplexes $(^{14}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$. Obwohl sich dieser nur im azamakrozyklischen Liganden unterscheidet, weist sein Spektrum charakteristische Unterschiede auf. Diese Unterschiede sind zum Beispiel im Bereich der Metall-Ligand-Streckschwingungen bei etwa 300 bis 400 cm^{-1} besonders deutlich. Aufgrund des Benzylthiolat-Liganden, der beiden Komplexen gemein ist, zeigen andererseits auch beide Raman-Spektren charakteristische Aromatenbanden wie beispielsweise die Quadrant-Streckschwingungen $8a$ und $8b$ oder die *In-Plane*-Ringdeformationsmode 12 .

5.3 Raman-Spektroskopie an Reaktionen zwischen Zink-Komplexen und Heterocumulenen

In den folgenden Abschnitten werden die Reaktionen zwischen Zink-Komplexen und Heterocumulenen untersucht. Da die Komplexe sehr gut mit Kohlenstoffdisulfid reagieren und kein Lösungsmittel erforderlich ist, wird dessen Umsetzung mit $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ an den Anfang gestellt. Im Falle von $(^{14}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ ist es außerdem möglich, die Rückreaktion über eine thermische Zersetzung des Reaktionsprodukts zu verfolgen. Anschließend werden die Ergebnisse der Untersuchungen an $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ und Kohlendioxid zusammengefasst. Abschließend wird auf die Reaktion des Komplexes mit OCS eingegangen. Die für die Untersuchungen an gasförmigen Reaktanden notwendigen Druckzellen sind in Kapitel 3.1.4 beschrieben. Mithilfe der im vorangegangenen Kapitel durchgeführten

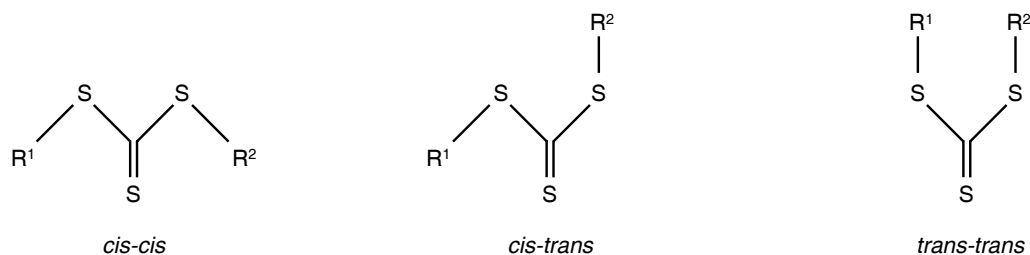


Abbildung 5.11: Mögliche Isomere eines Trithiocarbonates.

ausführlichen Bandenzuordnung können die beobachteten spektralen Veränderungen mit Struktur-Änderungen verknüpft werden und so eine Aussage über den zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus getroffen werden. Anhand der möglichst detaillierten Kenntnis des Reaktionsmechanismus können die untersuchten Komplexe derart modifiziert werden, dass sie als Teil eines Katalyse-Zyklus zur Insertion von C_1 -Bausteinen dienen können (siehe auch **Abb. 5.1**).

5.3.1 Zeitlicher Verlauf der Umsetzung von $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ mit Kohlenstoffdisulfid

Alle betrachteten Zink-Komplexe reagieren gut mit Kohlenstoffdisulfid. Dabei sind drei Reaktionsprodukte denkbar. Diese Isomere sind in **Abb. 5.11** dargestellt, wobei im vorliegenden Fall R^1 dem Komplexfragment bestehend aus dem Azamakrozyklus und dem Zink-Ion und R^2 dem Benzylrest entspricht. Aufgrund der sterischen Wechselwirkung der beiden Reste ist die *trans-trans*-Konformation energetisch benachteiligt und tritt in den vorliegenden Komplexen nicht auf. Röntgen-Strukturanalysen der Reaktionsprodukte von $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ und $(^{14}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ zeigen, dass im Kristall *cis-cis*-Konformere vorliegen. [147] Diese Struktur sollte auch in Lösung die vorherrschende sein, da die Rotation um die C-S-Bindung aufgrund der elektronischen Delokalisierung über die gesamte Trithiocarbonat-Einheit nicht ungehindert stattfinden kann. [148]

Tabelle 5.3: Zuordnung der Banden in $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ und $(^{14}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ (experimentelle Details siehe **Abb. 5.10**).

Bandenzuordnung	$(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ [cm^{-1}]	$(^{14}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ [cm^{-1}]
$\nu(\text{NH})$	3287, 3267	3310, 3268
$\nu(\text{CH}_{ar})$	3068	3077, 3057
$\nu(\text{CH}_2)$	2925	2925, 2870
8a	1599	1596

Bandenzuordnung Zink–Komplexe, Fortsetzung		
Bandenzuordnung	(15N4)Zn(SBn) [cm ⁻¹]	(14N4)Zn(SBn) [cm ⁻¹]
8b	1582	1579
19a	1478	1480
$\delta(\text{NH})$, $\delta(\text{CH}_2)$	1468, 1424	1469, 1422
$\tau(\text{CH}_2)$	1296	1264
$\omega(\text{CH}_2)$ Benzylthiolat	1225	1233
$\nu(\text{C}_{ar}\text{-CH}_2)$	1203	1196
9a, 15	1157	1157
$\nu_{as}(\text{Cl-O})$	1109	1112
$\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{CN})$	–	1088
18a	1029	1025
12	1000	1002
$\nu_s(\text{Cl-O})$	930	930
$\delta(\text{NH})$	908	909
10a/1	803	806
$\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{CN})$	–	766
4	709	715
$\nu(\text{CS})$	694	697
$\delta(\text{O-Cl-O})$, 6b	619	618
6a	560	558
16b	480	472
$\omega(\text{O-Cl-O})$	455	456
$\delta(\text{CCC})$, $\delta(\text{CCN})$	421	516, 412, 398, 269
$\nu(\text{ZnN})$, $\nu(\text{ZnS})$, 9b	343, 330	326, 303
10b	245	235

Die Bildung des Produkts kann prinzipiell über zwei Mechanismen erfolgen, die in **Abb. 5.12** dargestellt sind. Dabei wird das Produkt im dissoziativen Reaktionsmechanismus durch Abspaltung des Thiolats, Bildung des Trithiocarbonats und anschließende Rekomplexierung geformt, während es im assoziativen Reaktionsmechanismus über einen instabilen Begegnungskomplex entsteht. [147] Im Folgenden wird mittels zeitaufgelöster Raman–Spektroskopie untersucht, welcher der beiden Reaktionsmechanismen zutrifft.

Exemplarisch wurde die Bildung des Trithiocarbonats aus (15N4)Zn(SBn) mittels Raman–Spektroskopie verfolgt. Dabei wurde besonders auf die Bildung neuer Signa-

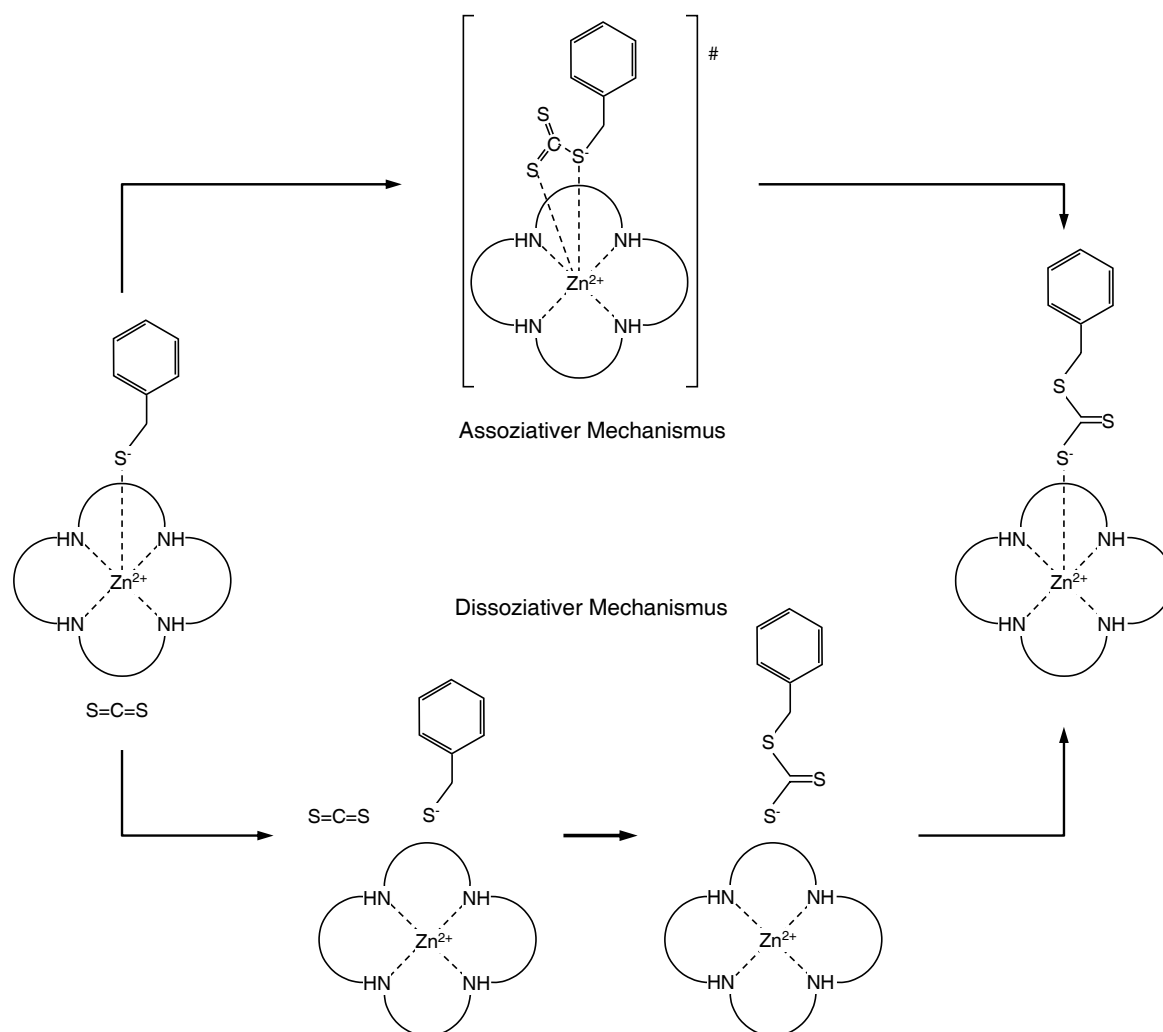


Abbildung 5.12: Mögliche Reaktionsmechanismen der Reaktion eines Zink-Thiolat-Komplexes mit CS_2 .

le durch Kohlenstoff-Schwefel-Bindungen und die Bildung intermediärer Signale eines möglichen Zwischenprodukts geachtet. In **Abb. 5.13** sind einige Spektren aus einer solchen zeitlich aufgelösten Messung aufgetragen. Die Reaktion wurde in einer 1 cm- Glasküvette durchgeführt, die auf den Mikroskopisch gelegt wurde. In der mit einem Septum verschlossenen Küvette befand sich der feste Ausgangsstoff $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$, über eine Kanüle wurde CS_2 im Überschuss eingespritzt. Durch diese Vorgehensweise konnte die Messung sofort nach Zugabe des Kohlenstoffdisulfids ohne Totzeit gestartet werden.

Bei den in **Abb. 5.13** dargestellten Spektren wurde mit $\lambda_{ex} = 532 \text{ nm}$ angeregt und jeweils über 15 s integriert. Da nicht der gesamte Spektralbereich von etwa 150 bis 3350 cm^{-1} in einem Messfenster abgebildet werden kann (siehe Kapitel 3.1.3), wurde die Messung auf den *Fingerprint*-Bereich beschränkt. Wie in Kapitel 5.2.2.1 beschrieben, wurden die Messungen zum Ausgleich von Laser-Fluktuationen auf die Bande der symmetrischen Chlor-Sauerstoff-Streckschwingung des Perchlorat-Gegenions von $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ bei 930 cm^{-1}

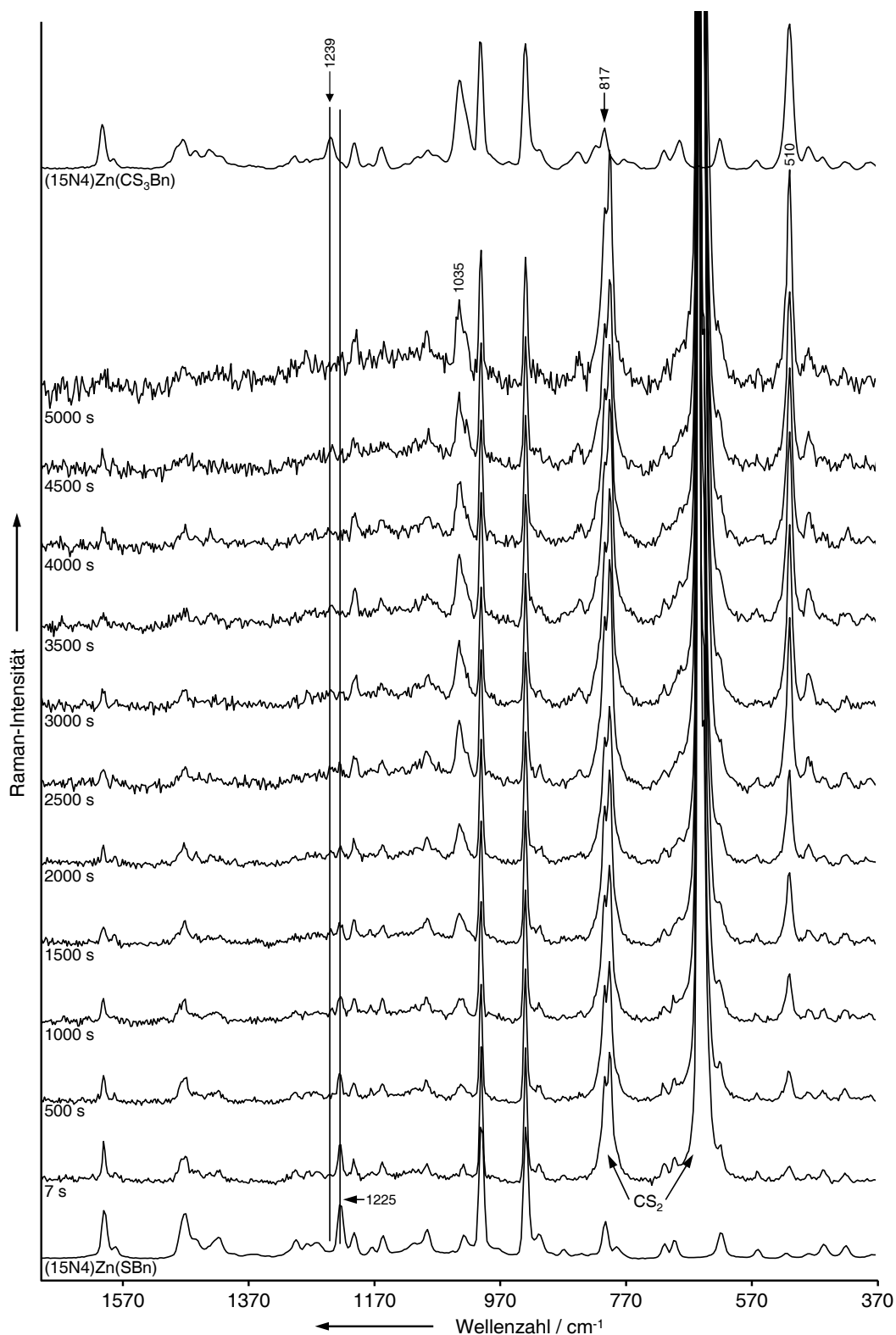


Abbildung 5.13: Ausgewählte Spektren einer zeitaufgelösten Messung ($\lambda_{ex} = 532 \text{ nm}$, $t = 15 \text{ s}$, Gitter: 300 Linien/mm) der Reaktion von $(15\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ und CS_2 . Markiert sind die Banden der Trithiocarbonat-Gruppe (510, 817 und 1035 cm^{-1}) und die Wiegeschwingung der benachbarten Methylengruppe ($\approx 1230 \text{ cm}^{-1}$).

normiert. Zum Vergleich sind außerdem die Raman-Spektren des reinen Edukts sowie des reinen Produkts in **Abb. 5.13** dargestellt.

Während der Messung lag CS_2 im Laserfokus stets im Überschuss vor, sodass die symmetrische $\text{S}=\text{C}=\text{S}$ -Streckschwingung mit sehr hoher Intensität auftritt. Die ebenfalls sehr intensive asymmetrische Streckschwingung überdeckt die schwache Deformationsbande der Trithiocarbonat-Gruppe bei 817 cm^{-1} , die daher nicht ausgewertet werden kann. Die Streckschwingungen der Trithiocarbonat-Gruppe treten in guter Übereinstimmung mit Literaturangaben [71] bei 1035 und 510 cm^{-1} intensiv hervor.

Weiterhin verändern sich die Intensitätsverhältnisse und Positionen einiger schwächerer Banden, wie beispielsweise der Methylen-Wiegeschwingung des Benzylthiolat-Liganden. Diese Methylengruppe liegt benachbart zur neu entstehenden Trithiocarbonat-Funktion und wird daher stark von den strukturellen Änderungen beeinflusst. Das Signal wandert von 1225 cm^{-1} im Edukt zu 1239 cm^{-1} im Trithiocarbonat und wird dabei schwächer. Im Laufe der Reaktion kam es zu keiner Verschiebung der Perchlorat-Referenzbande bei 930 cm^{-1} , so dass die Verschiebung der $\omega(\text{CH}_2)$ -Bande des Benzylthiolat-Liganden tatsächlich auf die Veränderung ihrer chemischen Umgebung zurückgeführt werden muss. Da im Rahmen der Zeitauflösung in den Spektren keine Signale eines Zwischenprodukts auftreten (also Banden oder *Shifts*, die erscheinen und mit dem Ende der Reaktion wieder verschwinden), wird auf einen assoziativen Reaktionsmechanismus geschlossen. Dessen Übergangszustand ist so kurzlebig, dass er mit konventioneller Raman-Spektroskopie nicht erfasst werden kann.

Um den Reaktionsverlauf detaillierter analysieren zu können, wurden die Spektren der gemessenen Zeitreihen angefitet. Dabei wurde für jedes einzelne Spektrum der Reihe die Summe der Spektren von $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$, $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{CS}_3\text{Bn})$ und CS_2 so gebildet, dass die Abweichungen minimal wurden.

Da vorher alle Spektren (außer das von CS_2) auf die Referenzbande normiert worden waren, wurde erwartet, dass die Fit-Ergebnisse zwischen 0 und 1 liegen und dass sich die Anteile von $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ und $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{CS}_3\text{Bn})$ zu 1 ergänzen. Tatsächlich konnte bei allen untersuchten Zeitreihen festgestellt werden, dass die Summe der beiden Komplex-Anteile meist etwa 1 ergab, allerdings wurde der Anteil des Edukts oft negativ, während der Anteil des Produkts entsprechend größer als 1 wurde. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die Umsetzung der Zink-Komplexe mit Kohlenstoffdisulfid auch bei einem Überschuss an Reaktanden nicht quantitativ erfolgt, sondern im Produkt stets ein Rest $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ verbleibt, der die Auswertung verfälscht. Aufgrund der hohen strukturellen Ähnlichkeit bilden sich Mischkristalle, die durch Umkristallisation nicht zu trennen sind. [149] Führt man die Nicht-Negativität des Anteils an $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ im Gleichgewicht (ab ca. 3000 s) als Nebenbedingung in Fit ein, ergibt sich eine Null-Linie,

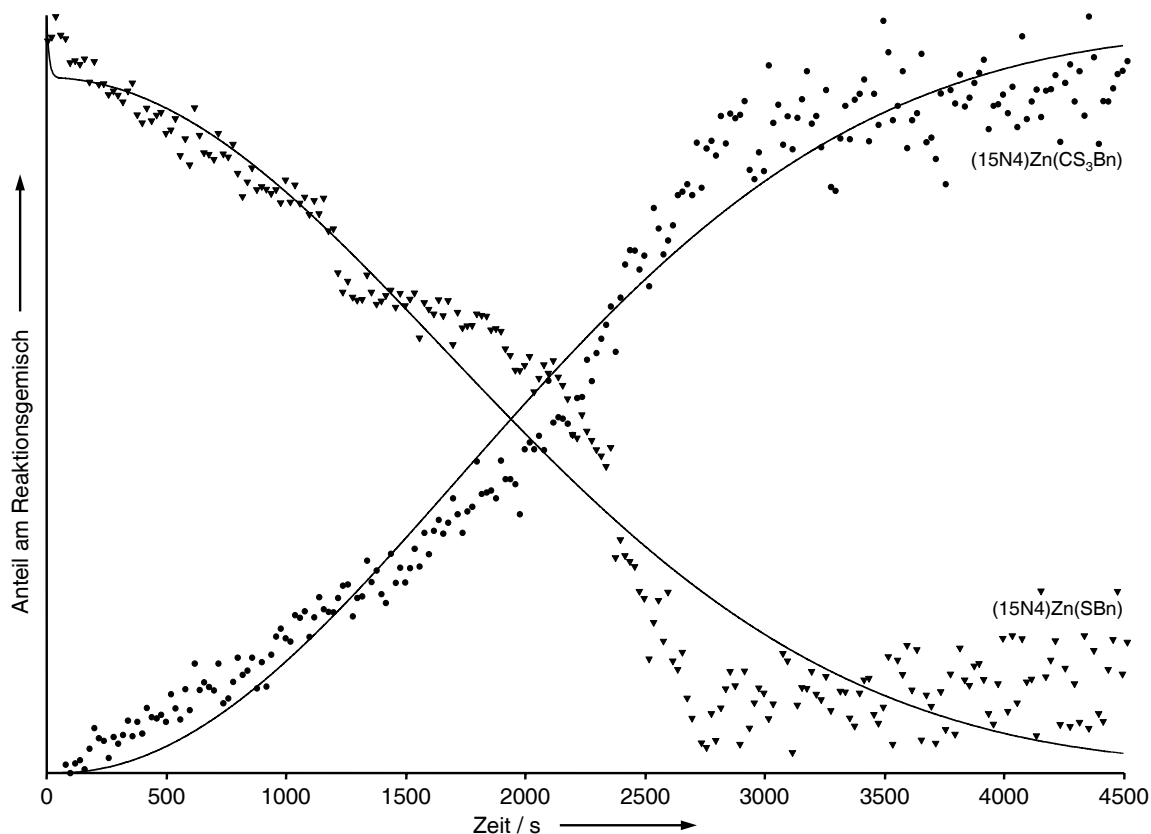


Abbildung 5.14: Zeitlicher Verlauf der Reaktion von $(15\text{N}4)\text{Zn}(\text{SBn})$ und CS_2 . \blacktriangledown : Anteil von $(15\text{N}4)\text{Zn}(\text{CS}_3\text{Bn})$ am Reaktionsgemisch, \bullet : Anteil von $(15\text{N}4)\text{Zn}(\text{SBn})$ am Reaktionsgemisch. Werte basieren auf den in **Abb. 5.13** dargestellten Spektren.

während der Anteil von $(15\text{N}4)\text{Zn}(\text{CS}_3\text{Bn})$ um 1 schwankt. Die Abweichungen zwischen Fit und gemessenen Spektrum steigen jedoch kaum verglichen mit der Rechnung ohne Nebenbedingungen.

Da CS_2 im Überschuss vorlag und nicht auf die Referenzbande normiert werden konnte, ist sein Konzentrationsverlauf in jeder Messung unterschiedlich. Bei schwachem Überschuss verhält sich der Anteil an Kohlenstoffdisulfid ähnlich wie $(15\text{N}4)\text{Zn}(\text{SBn})$, bei hohem Überschuss kann er aber auch mit der Zeit ansteigen. Hier spielt die Diffusion des CS_2 in der Zelle eine Rolle, aber auch seine Verdampfung durch den Energie-Eintrag des Lasers sowie der Verbrauch durch die Reaktion. Für einen qualitativ guten Fit ist es zwar notwendig, Kohlenstoffdisulfid in die Rechnung mit einzubeziehen, die resultierenden $c(t)$ -Kurven werden jedoch nicht weiter ausgewertet, da sie zu stark von äußeren Einflüssen bestimmt werden.

In **Abb. 5.14** wurden die wie oben beschrieben ermittelten spektralen Anteile der an der Reaktion beteiligten Zink–Komplexe über die Zeit aufgetragen. Da die Raman-Streuquerschnitte der einzelnen Reaktanden nicht bekannt sind, ist es nicht ohne Weiteres möglich, eine quantitative Aussage über die Reaktionsgeschwindigkeit zu treffen, ein qua-

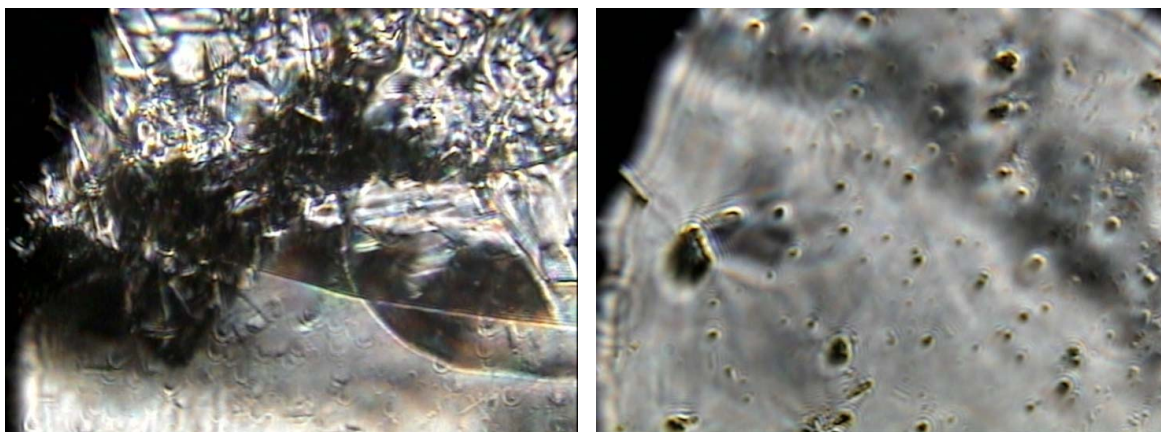
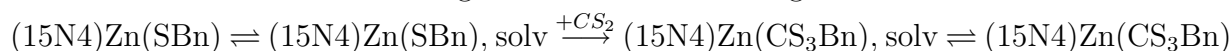


Abbildung 5.15: Mikroskopbild der $(15N4)Zn(SBn)$ -Kristalle in der Druckzelle vor (links) und nach (rechts) der Umsetzung mit CS_2 . Da sich der Kristall im Laserfokus im Laufe der Reaktion komplett aufgelöst hat, sank die Signal-Intensität auf nahezu Null ab, sodass in diesem Fall eine Auswertung der Messung nicht möglich war.

litativer Fit der Messpunkte mit einem kinetischen Modell und damit eine Aussage über den Reaktionsmechanismus ist aber möglich.

Es fällt auf, dass sich die Kurven nicht mittels eines Zeitgesetzes 2. Ordnung beschreiben lassen, wie bei einer Reaktion nach dem assoziativen Mechanismus zu erwarten gewesen wäre. Die Ursache dieses Verhaltens ist im Aggregatzustand der Reaktanden zu suchen. Die betrachtete Reaktion läuft nicht im Feststoff ab, wie bereits in Vorversuchen gezeigt werden konnte, sondern erfordert die Zugabe eines Lösungsmittels. Im Falle der Reaktion mit Kohlenstoffdisulfid dient der Reaktionspartner gleichzeitig als Lösungsmittel. Somit müssen in der kinetischen Betrachtung Lösungsgleichgewichte für das Edukt und Produkt vor und nach der eigentlichen Reaktion berücksichtigt werden. Weiterhin wird davon ausgegangen, dass der Großteil des Raman-Spektrums durch den Kristall entsteht, auf den der Laser fokussiert ist. Fehlt ein solcher Fokus-Kristall, sind Raman-Signale aufgrund der geringeren Leistungsdichte oft nur schwach detektierbar. Zur Simulation der erhaltenen Anteile am Reaktionsgemisch wurde daher folgender Ansatz verwendet:



Es zeigte sich auch, dass das Verfolgen der Reaktion durch die Notwendigkeit des Lösungsmittels erschwert wurde, da sich der beobachtete Kristall durch den Lösevorgang im Lauf der Reaktion verändert. Beispielsweise kann der Kristall vom Lösemittel aus dem Fokus geschwemmt oder soweit aufgelöst werden, dass die Intensität sehr stark abnimmt (wie in **Abb. 5.15** zu sehen). Andererseits können andere Kristalle in den Fokus hineinrutschen, wodurch es zu einem sprunghaften Intensitätsanstieg kommt. Durch die hohe Flüchtigkeit des Kohlenstoffdisulfids kann es auch zu einem lokalen Überschuss kommen, der die Reaktion verlangsamt, bis ein neuer Tropfen Reaktand in den Fokus läuft. Während die Schwankungen durch die Menge an Zink-Komplex durch die Fit-Prozedur

nur wenig Einfluss auf das Ergebnis haben, können Schwankungen der Geschwindigkeit durch Änderung der lokalen CS_2 -Konzentration nicht eliminiert werden. Bei der vorliegenden Reaktion zeigte etwa die Hälfte der aufgenommenen Zeitreihen solche Geschwindigkeitsschwankungen.

Zusätzlich zu den bereits gemachten Annahmen ist es notwendig, die Geschwindigkeitskonstante der Insertionsreaktion mit der Zeit ansteigen zu lassen, da anders die schwach ansteigenden Kurvenverläufe zu Beginn der Reaktion nicht erklärt werden können. Dieses Verhalten ist apparativ bedingt, da der Laser lokal eine Temperaturerhöhung verursacht⁴, die Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Die temperaturbedingte Veränderung der Löslichkeit der Stoffe wurde nicht berücksichtigt, da diese lokalen Überschüsse durch Diffusion an andere kühlere Bereiche der Messanordnung ausgeglichen werden.

Zusammenfassend lassen die durchgeführten Messungen im Rahmen der Zeitauflösung und der gewählten Parameter darauf schließen, dass die Reaktion einem assoziativen Mechanismus unterliegt und ausschließlich in Lösung abläuft. Für die Einbindung in einen katalytischen Zyklus bietet der assoziative Mechanismus den Vorteil, die Zahl der möglichen Nebenprodukte zu reduzieren, während ein dissoziativer Prozess, wie in **Abb. 5.12** unten gezeigt, keine Katalyse im eigentlichen Sinn darstellt, da der Komplex an der Bildung des Produkts nicht beteiligt ist, sondern lediglich die deprotonierte Form des Substrats erzeugt.

5.3.2 Rückreaktion von $(14\text{N}4)\text{Zn}(\text{CS}_3\text{Bn})$

Ergänzend zu den im letzten Abschnitt gewonnenen Erkenntnissen wird im Folgenden untersucht, ob die Rückreaktion eines Insertionsproduktes zum Edukt und Kohlenstoffdisulfid nach den gleichen mechanistischen Details erfolgt wie die Hinreaktion. Wäre dies nicht der Fall, sondern würde in diesem Fall ein dissoziativer Mechanismus ablaufen, so bestünde in einem katalytischen Prozess die Gefahr, dass sich parallel zur katalytischen Bildung das Produkt wieder zersetzt und, da es nicht fest an den Komplex gebunden bleibt, im Reaktionsmedium Nebenreaktionen verursacht.

Da das aus $(15\text{N}4)\text{Zn}(\text{SBn})$ gebildete CS_2 -Addukt sehr stabil ist, wurde zur Untersuchung der Rückreaktion $(14\text{N}4)\text{Zn}(\text{CS}_3\text{Bn})$ eingesetzt, dessen gelbe Kristalle sich bei erhöhter Temperatur zersetzen. Die Reaktion wurde in der in Kapitel 3.1.4 vorgestellten beheizbaren Druckzelle durchgeführt, wobei die angegebene Temperatur der Temperatur des Zellenkörpers entspricht. Von dieser Temperatur weicht die tatsächliche Proben­temperatur systematisch ab. Die Haupteinflussfaktoren für den Temperaturgradienten sind

⁴Die Erhöhung der Temperatur kommt durch Absorption des Lasers durch das gelbe Reaktionsprodukt zustande.

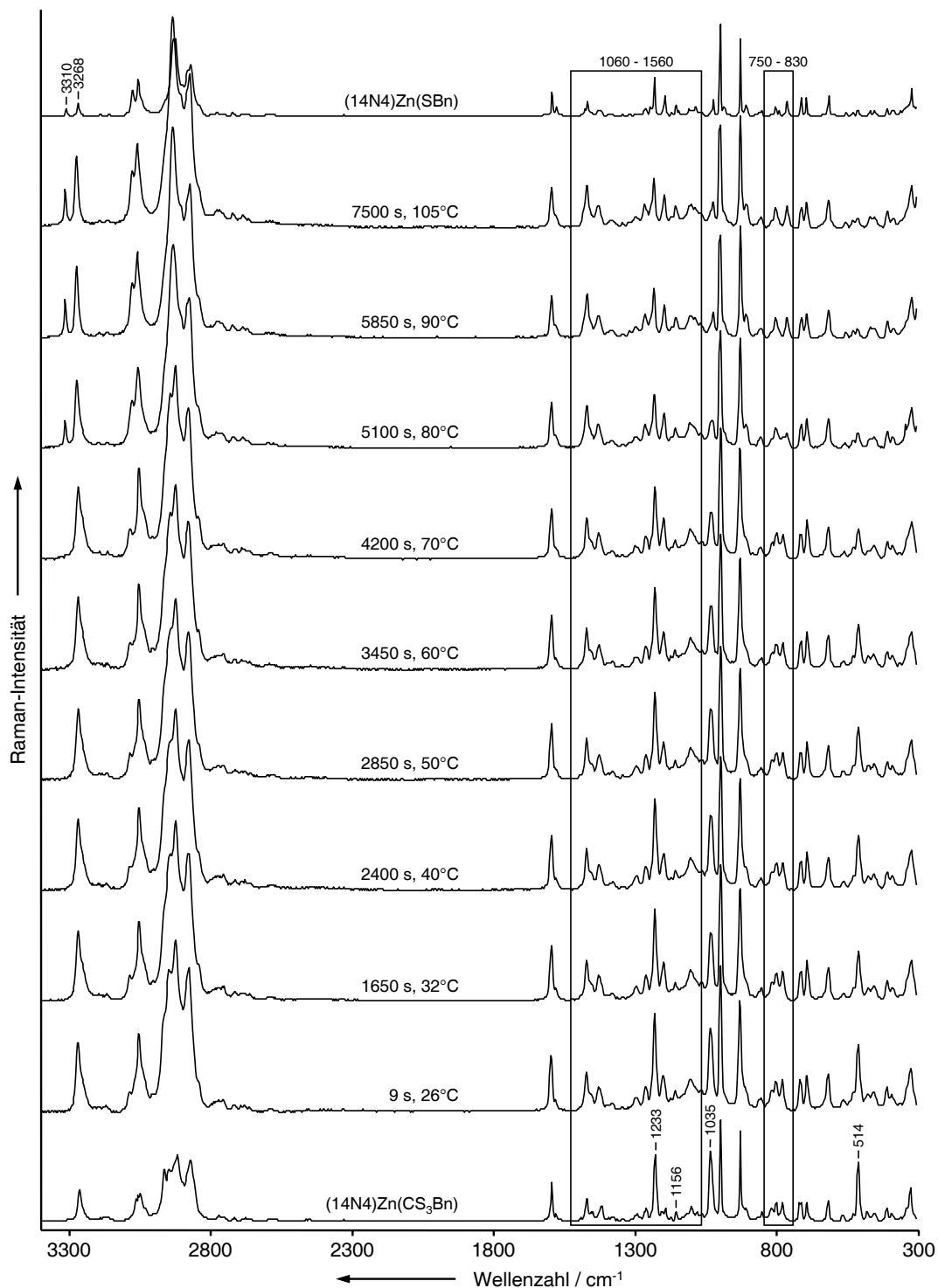


Abbildung 5.16: Ausgewählte Spektren ($\lambda_{ex} = 532$ nm, Gitter: 300 Linien/mm, $t = 60$ s) der thermischen Rückreaktion von (14N4)Zn(CS₃Bn) (siehe **Abb. 5.12**).

die schlechtere Wärmeleitfähigkeit des Glases und des Probenraumes im Vergleich mit der Bronze des Zellenkörpers und der zusätzliche Energie-Eintrag auf der Probe durch den Anregungslaser. Da keine Möglichkeit bestand, die Temperatur direkt im Probenraum

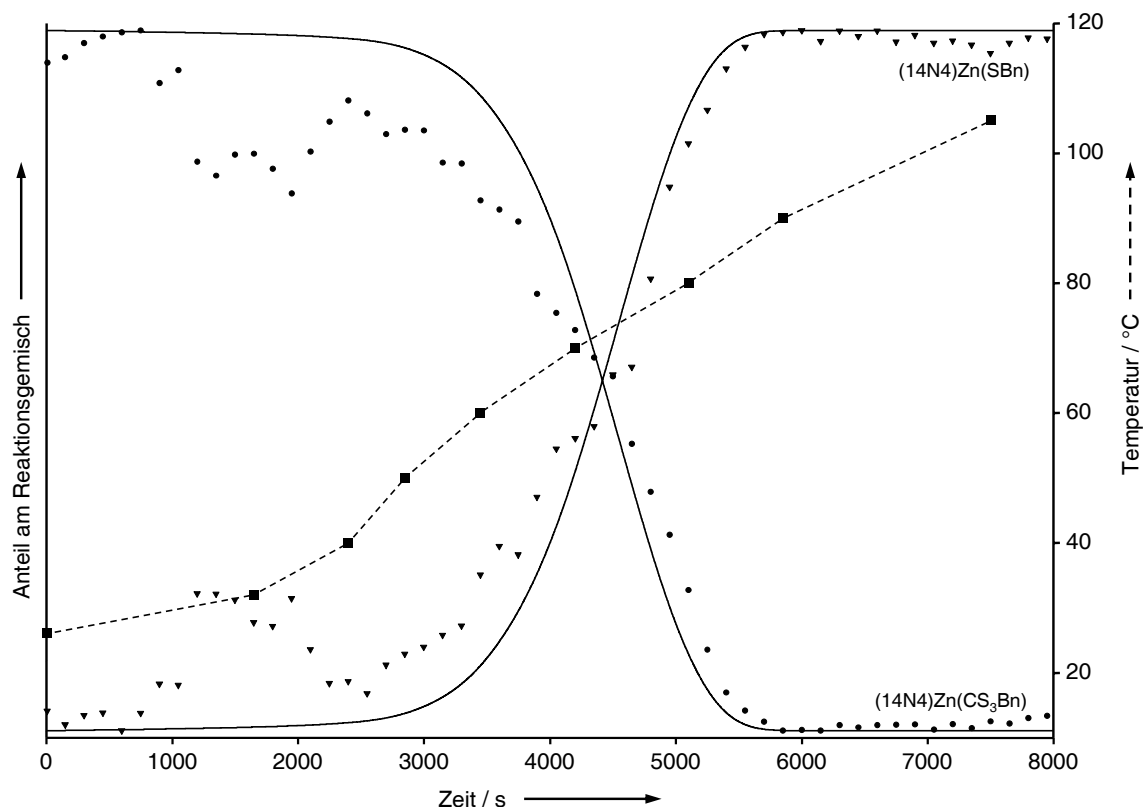


Abbildung 5.17: Zeitlicher Verlauf der thermischen Rückreaktion von $(14N4)Zn(CS_3Bn)$. ●: Anteil von $(14N4)Zn(CS_3Bn)$ am Reaktionsgemisch, ▼: Anteil von $(14N4)Zn(SBn)$ am Reaktionsgemisch, ■: Verlauf der Temperatur (aufgetragen auf rechter Achse). Werte basieren auf den in **Abb. 5.16** dargestellten Spektren.

zu messen, kann über die Höhe der Abweichung keine Aussage getroffen werden. Eine Auswertung des Reaktionsverlaufs ist jedoch dennoch möglich.

Abb. 5.16 zeigt ausgewählte Spektren einer zeitaufgelösten Studie ($\lambda_{ex} = 532$ nm, $t_{\text{Fenster}} = 60$ s, 2 Messfenster, insgesamt $t = 150$ s pro Messung) zusammen mit der gemessenen Temperatur. [39] Etwa bei einer Temperatur von 70°C wird die Zersetzung von $(14N4)Zn(CS_3Bn)$ sichtbar. Dabei treten eine Reihe von Veränderungen im Spektrum auf. Besonders deutlich ist die Abnahme der C-S- und C=S-Streckschwingungen bei 514 und 1035 cm^{-1} . Deutliche Bandenverschiebungen treten aber auch im Bereich zwischen 750 und 830 cm^{-1} auf. In diesem Bereich liegen neben den aromatischen Moden 1 und 10a hauptsächlich CN- und CC-Streckschwingungen des Azamakrozyklus. Dessen Banden verändern sich auch im Bereich zwischen 1060 und 1560 cm^{-1} , wogegen die Aromatenbande 15 bei 1156 cm^{-1} nahezu konstant bleibt. Im Gegensatz zur Reaktion zwischen $(15N4)Zn(SBn)$ und CS_2 ändert sich die Lage der $\omega(\text{CH}_2)$ -Mode der Methylengruppe des Benzylthiolat-Liganden bei 1233 cm^{-1} nicht signifikant. Im Bereich der NH-Streckschwingungen um 3300 cm^{-1} entsteht im Verlauf der Reaktion eine zweite Bande. Insgesamt ist also die Mehrzahl der spektralen Veränderungen auf den Azamakrozyklus

zurückzuführen, der im Lauf der Reaktion seine Konformation ändert. Die charakteristische Bande von Kohlenstoffdisulfid ist aufgrund der geringen Mengen nicht detektierbar, insbesondere, da CS₂ bei den angewendeten Temperaturen gasförmig vorliegt.

Wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, wurden alle Spektren der Kinetik als Summe der Spektren von Edukten und Produkten angenähert. Die sich ergebenden Fit-Parameter sind in **Abb. 5.17** gemeinsam mit der Temperaturentwicklung während der Messung dargestellt, die näherungsweise⁵ mithilfe des Temperatursensors der Druckzelle bestimmt wurde. Zwischen etwa 1000 und 2000 s tritt eine Schwankung im Reaktionsverlauf auf, die auf eine Verschiebung der Kristalle im Laser-Fokus zurückzuführen ist, ansonsten zeigen die Daten einen sigmoiden Verlauf. Gemäß den in **Abb. 5.12** dargestellten Reaktionsmechanismen sollten die Kurvenverläufe einer Reaktion 1. Ordnung entsprechen. Durch die allmähliche Erhöhung der Temperatur läuft die Reaktion zu Beginn jedoch nur sehr langsam ab. Für die kinetische Berechnung muss daher die Temperatur-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante nach der Arrhenius-Gleichung

$$k(T) = A \cdot e^{\frac{E_A}{RT}} \quad (5.1)$$

berücksichtigt werden. Somit läuft die Reaktion erst ab etwa 50 bis 60°C Zellentemperatur so schnell ab, dass spektrale Veränderungen beobachtet werden können. Nach etwa 100 min ist die Umsetzung abgeschlossen. Da innerhalb der Zeitauflösung kein Zwischenprodukt detektierbar ist, wird auch der Rückreaktion der assoziative Reaktionsweg zugeordnet. Somit sind Nebenreaktionen durch sich dissoziativ zersetzendes Reaktionsprodukt in einem hypothetischen Katalyse-Zyklus unwahrscheinlich.

5.3.3 Zeitlicher Verlauf der Umsetzung von (15N4)Zn(SBn) mit Kohlendioxid

Wie schon in Kapitel 5.3.1 beschrieben, läuft eine Reaktion des Komplexes mit einem Heterocumulenen nicht im Feststoff ab, sondern erfordert ein Lösungsmittel. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher eine Reihe von Lösungsmitteln auf ihre Eignung untersucht. An erster Stelle stand dabei wieder die Verwendung des Reaktanden Kohlendioxid als Solvens, um zu vermeiden, dass Lösungsmittelbanden die für die Auswertung interessanten Bereiche überlagern. Neben flüssigem Kohlendioxid wurde dazu auch superkritisches CO₂ verwendet, welches durch Erhitzen des Reaktionsgemisches bei Drücken über 70 bar erzeugt wurde. Sowohl bei Anwendung von hohen Drücken bis 3000 bar als auch bei Erhitzen der Mischung bis auf etwa 50 °C bei einem Druck von bis zu 300 bar konnte keine Reaktion zwischen (15N4)Zn(SBn) und CO₂ festgestellt werden. Weiterhin wurde die

⁵Der Sensor misst die Temperatur des Zellenkörpers.

Reaktion bei einem Druck von 50 bar (gasförmiges CO_2) unter Verwendung weniger Mikroliter Chloroform, Methylenchlorid, Benzol, Nitromethan sowie Acetonitril untersucht. Trotz der Anwendung einer großen Vielfalt von Reaktionsparametern gelang es nicht, das gewünschte Reaktionsprodukt zu beobachten. [39] Quantenmechanische Studien der Arbeitsgruppe Anders zu diesem Thema zeigen keinen wesentlichen Unterschied in der Energie von $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{CS}_3\text{Bn})$ und $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{CO}_2\text{SBn})$ [150–152], der Unterschied in der Reaktivität könnte daher auf eine deutlich höhere Aktivierungsenergie für die Umsetzung mit Kohlendioxid zurückzuführen sein.

5.3.4 Zeitlicher Verlauf der Umsetzung von $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ mit Kohlenstoffoxidsulfid

Analog zur Umsetzung mit CS_2 ist bei der Umsetzung mit OCS die *cis-cis*-Konfiguration energetisch bevorzugt. Weiterhin ist bei Dithiocarbonaten die Ausbildung einer Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung begünstigt. Zusätzlich wird diese Konfiguration durch die höhere Affinität des Zinks zum Schwefel befördert. Entsprechend wird erwartet, dass statt der $\text{C}=\text{S}$ -Streckschwingung bei 1035 cm^{-1} eine Carbonylbande bei etwa 1700 cm^{-1} auftritt. Auch die Deformationsmoden der Dithiocarbonat-Gruppe sollten von denen des Trithiocarbonats abweichen.

Betrachtet man jedoch den in **Abb. 5.18** dargestellten Ausschnitt aus einer zeitaufgelösten Messung der Reaktion mit $20\ \mu\text{l}$ Methylenchlorid als Lösungsmittel, stellt man eine starke Ähnlichkeit zu den Spektren des Trithiocarbonats (siehe **Abb. 5.13**) fest. Die Streckschwingung der Kohlenstoff-Schwefel-Doppelbindung bei 1035 cm^{-1} tritt sowohl in den zeitaufgelösten Raman-Spektren als auch im Spektrum des von Dr. J. Notni synthetisierten Produktes [133] auf. Da selbst die Ausbildung einer Zink-Sauerstoff-Bindung, also eines Isomeren, eine Verschiebung der beobachteten Signale zur Folge hätte, muss darauf geschlossen werden, dass das Dithiocarbonat mit Trithiocarbonat verunreinigt ist.

Sowohl in der Druckzelle als auch bei der Synthese wurde käuflich erworbenes OCS ohne weitere Aufbereitung verwendet. In diesem OCS sind bereits ab Werk geringe Anteile CS_2 und H_2S enthalten. Aus der Literatur ist weiterhin bekannt, dass sich OCS mit Wasser in Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff umlagern kann. Diese Reaktion wird in natürlichen Systemen von Carboanhydrase katalysiert. [134, 153, 154] Spuren von Wasser im Reaktionsgemisch würden daher möglicherweise zu einer stärkeren Zersetzung von Kohlenstoffoxidsulfid und damit einer relativen Zunahme des Kohlenstoffdisulfid-Gehalts führen. Zusätzlich wären aber auch eine Reaktion von OCS mit Schwefelwasserstoff zu Wasser und CS_2 oder eine Disproportionierung in Kohlendioxid und Kohlenstoffdisulfid denkbar, insbesondere, wenn CS_2 durch die Umsetzung mit $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ kontinuier-

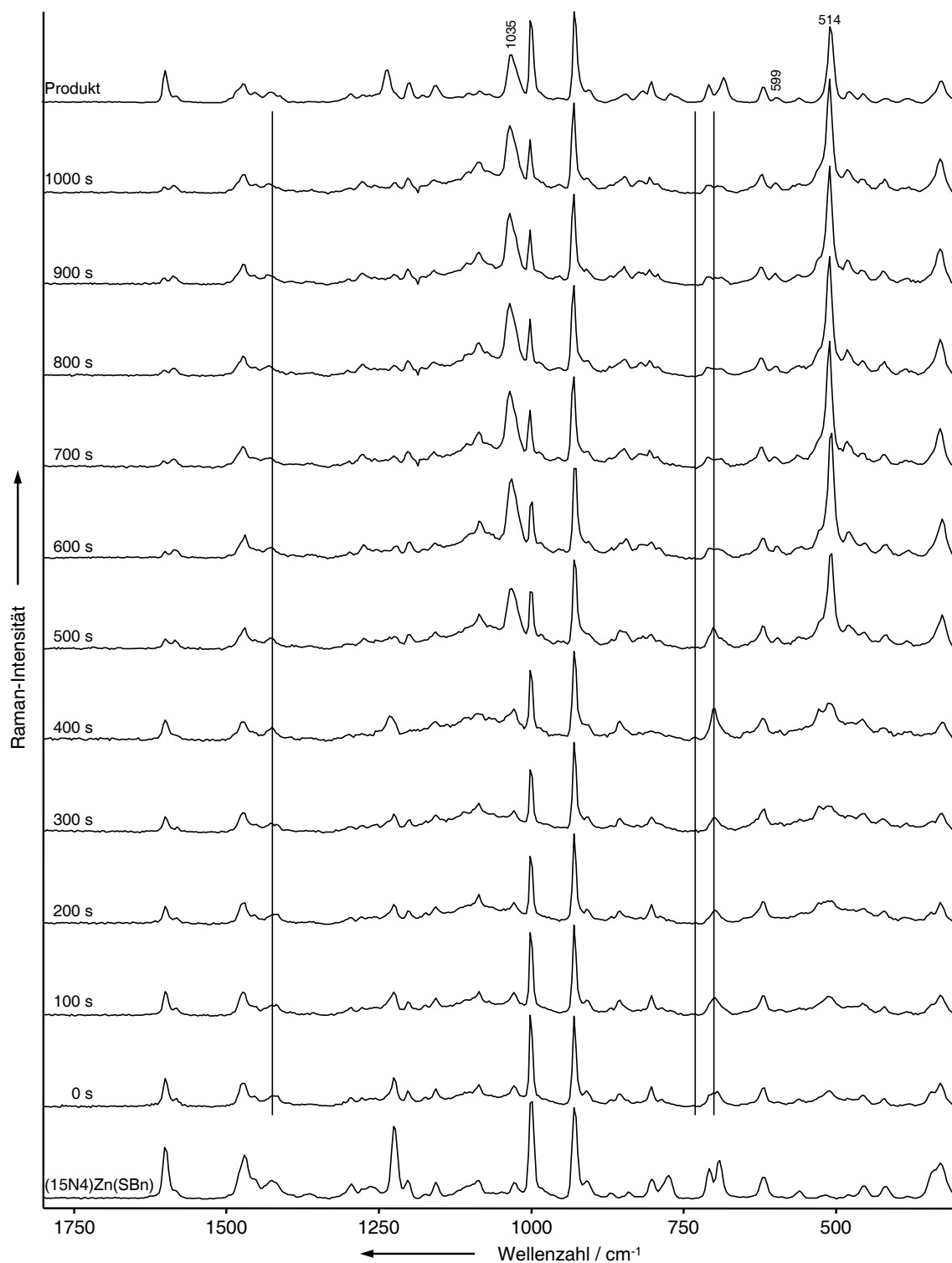


Abbildung 5.18: Ausgewählte Spektren ($\lambda_{ex} = 532$ nm, Gitter: 300 Linien/mm, $t = 15$ s) der Reaktion von $(15N_4)Zn(SBn)$ und OCS . Die Linien bezeichnen Banden durch das verwendete Lösungsmittel Methylchlorid.

lich aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird. Dieser Verdacht wird erhärtet, da es nicht gelang, OCS aus der Gasflasche durch fraktioniertes Kondensieren vor der Umsetzung

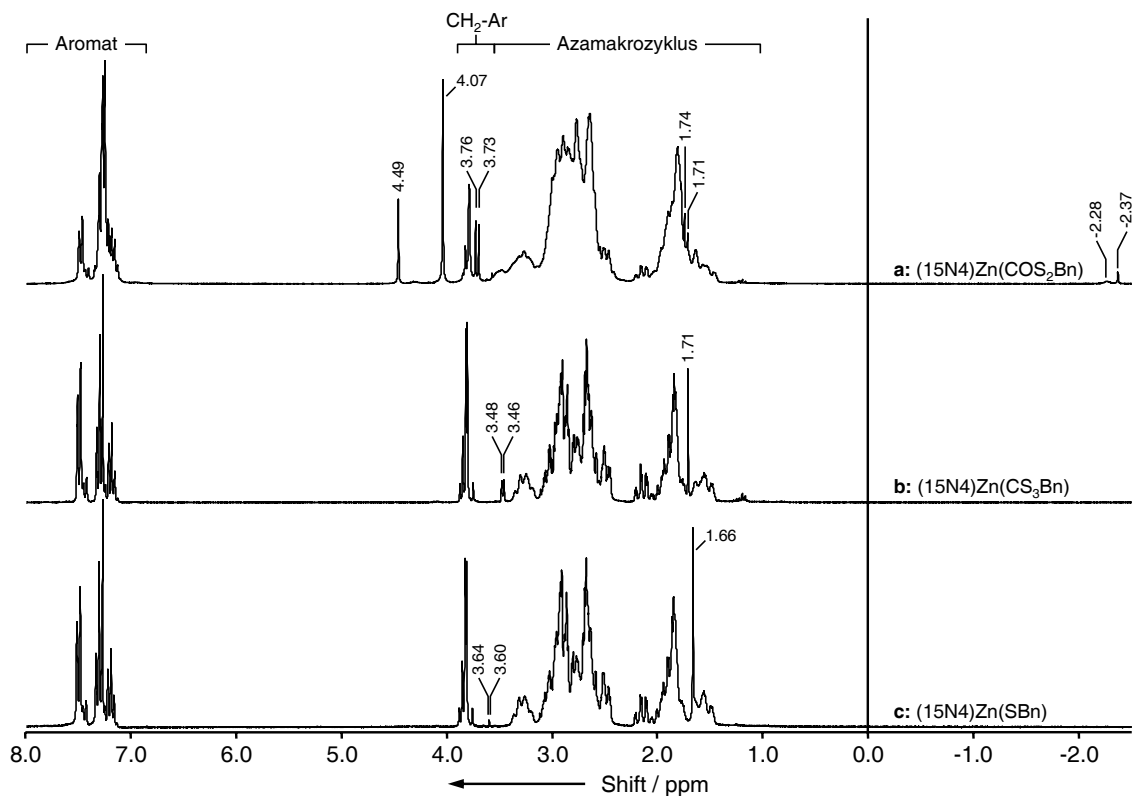


Abbildung 5.19: NMR-Spektren von $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{COS}_2\text{Bn})$ (a), $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{CS}_3\text{Bn})$ (b) und $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ (c).

zu reinigen. Vielmehr war auch das im Labor hergestellte $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{COS}_2\text{Bn})$ stets mit $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{CS}_3\text{Bn})$ verunreinigt.

Um das Verhältnis von $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{CS}_3\text{Bn})$ und $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{COS}_2\text{Bn})$ abschätzen zu können, werden die ^1H -NMR-Spektren der beiden Komplexe sowie $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ verglichen. Diese NMR-Spektren werden im Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie routinemäßig zur Substanz-Identifizierung angefertigt (siehe auch Kapitel 3.6).

Abb. 5.19 zeigt NMR-Spektren der drei obengenannten Komplexe. Vergleicht man zuerst die Spektren von $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ und $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{CS}_3\text{Bn})$, so gleichen sich die NMR-Spektren in ihren Bandenformen und Lagen sehr stark. Im Bereich zwischen 1 und 3.7 ppm überlagern die Signale der Methylen- und Aminogruppen des Azamakrozyklus zu breiten Multipletts. Aufgrund der Vielzahl der koppelnden Protonen und der Ähnlichkeit ihrer chemischen Verschiebungen ist es nicht möglich, diese Multipletts in die zu einzelnen Methylengruppen gehörige Signale zu unterteilen.

Die beiden Spektren unterscheiden sich hier hauptsächlich in der Lage eines einzelnen scharfen Signals, das in c bei 1.66 und in b bei 1.71 ppm liegt. Wahrscheinlich kann dieses Signal dem nach oben gerichteten Amino-Proton zugeordnet werden, da dieses durch Wechselwirkung mit der C=S-Gruppe im Produkt eine Veränderung der chemi-

sehen Umgebung erfährt, [155] während der Rest des Azamakrozyklus durch die Reaktion kaum beeinflusst wird.

Ein zweiter Unterschied tritt in Lage und Intensität des Dubletts auf, das sich im Spektrum von c bei 3.60 und 3.64 ppm zeigt. In b ist es zu 3.46 und 3.48 ppm verschoben und verstärkt. Es kann jedoch nicht eindeutig einer bestimmten Methylengruppe zugeordnet werden.

Zwischen 3.7 und 4 ppm erscheint in beiden Spektren ein Multiplett, das der Methylengruppe des Benzylthiolat-Liganden zugeordnet werden kann. Aus dem Aufspaltungsmuster kann man die Existenz von zwei Konformeren ableiten, was durch Röntgen-Strukturanalyse bestätigt wurde. [134] Die beiden intensivsten Signale und die beiden äußersten Signale des Multipletts bilden ein AB-Spinsystem. Die beiden Protonen der Methylengruppe sind somit in diesem Konformer nicht chemisch identisch, sondern wechselwirken in unterschiedlicher Weise mit dem Azamakrozyklus. Das verbleibende Singulett lässt sich dem zweiten Konformer zuordnen. Hier haben beide Protonen die gleiche chemische Umgebung. Da die Methylen-Gruppe keine benachbarten Protonen aufweist (das nächste aromatische Proton ist vier Bindungen entfernt, das nächste Proton des Azamakrozyklus sogar fünf), tritt keine weitere Signalaufspaltung auf.

Zwischen 7 und 8 ppm zeigen beide Komplexe die Signale der fünf aromatischen Protonen des Benzylrestes, welche durch das Auftreten von zwei Konformeren in Verbindung mit AB- und ABC-Spinsystemen ebenfalls ein komplexes Multiplett bilden.

Im Vergleich mit den beiden diskutierten NMR-Spektren zeigt das Spektrum von $(^{15}\text{N}4)\text{Zn}(\text{COS}_2\text{Bn})$ stärkere Abweichungen. Die beiden Signale bei -2.37 und -2.28 ppm treten nur in diesem Spektrum auf und sind auf eine SH-Gruppe zurückzuführen. Das Vorhandensein dieser Signale deutet auf eine teilweise Zersetzung des Komplexes während der Reaktion hin. Im Gegensatz zur Reaktion mit CS_2 läuft die Reaktion hier also möglicherweise über einen dissoziativen Mechanismus ab (siehe auch **Abb. 5.12**).

Im Bereich der Methylengruppe des Benzylthiolat-Liganden sind die bereits bekannten fünf Signale erkennbar. Die Linienbreite ist gegenüber dem Edukt und dem CS_2 -Addukt erhöht. Zusätzlich treten vier neue Signale bei 3.73, 3.76, 4.07 und 4.49 ppm auf. Das Dublett bei 3.73 und 3.76 ppm ist kein Signal der Methylengruppe des Benzylthiolats, sondern entspricht dem Dublett, das in b bei 3.46 und 3.48 ppm auftritt. Die beiden anderen Signale bei 4.07 und 4.49 ppm entsprechen wie im Edukt zwei Konformeren. In $(^{15}\text{N}4)\text{Zn}(\text{COS}_2\text{Bn})$ tritt allerdings keine Aufspaltung der Signale der Benzyl-Methylengruppe auf, da die vorher aufgetretene schwache Wechselwirkung eines Protons mit dem Azamakrozyklus durch die entstehende C=O-Gruppe unterbrochen wird, die zu beiden Protonen gleichermaßen eine Wasserstoffbrückenbindung aufbaut.

In den Bereichen des NMR-Spektrums, in denen die Signale des Azamakrozyklus und

des Aromaten liegen, sind die Signale ebenfalls breiter als in b oder c. Bei 1.71 ppm tritt das scharfe Signal aus dem Multiplett heraus, das für $(^{15}\text{N}4)\text{Zn}(\text{CS}_3\text{Bn})$ charakteristisch ist. Ein weiteres scharfes Signal bei 1.74 ppm ist typisch für das OCS-Addukt. Das charakteristische Signal für $(^{15}\text{N}4)\text{Zn}(\text{SBn})$ bei 1.66 ppm ist dagegen im NMR-Spektrum nicht sichtbar.

Aus den in **Abb. 5.19** dargestellten NMR-Spektren lässt sich also bestätigen, dass das OCS-Addukt mit $(^{15}\text{N}4)\text{Zn}(\text{CS}_3\text{Bn})$ verunreinigt ist. Eine etwaige Kontamination der Produkte mit $(^{15}\text{N}4)\text{Zn}(\text{SBn})$ ist nicht nachweisbar. Aufgrund der Ergebnisse des Fits der zeitaufgelösten Raman-Spektren liegt eine Verunreinigung mit dem Edukt nahe, diese ist aber so gering⁶, dass das charakteristische NMR-Signal von $(^{15}\text{N}4)\text{Zn}(\text{SBn})$ bei 1.61 ppm in den ^1H -NMR-Spektren der Produkte nicht hervortritt.

Um den Anteil des Trithiocarbonats am Reaktionsgemisch abzuschätzen, wurde die Fläche seines charakteristischen Signals herangezogen. Bezieht man die Fläche des NMR-Signals bei 1.71 ppm auf das Gesamtintegral des Spektrums b, so erhält man einen Wert, der (unter Vernachlässigung einer eventuellen Verunreinigung mit Edukt) einem Gehalt von 100% Trithiocarbonat entspricht. Führt man die gleiche Rechnung am NMR-Spektrum von $(^{15}\text{N}4)\text{Zn}(\text{COS}_2\text{Bn})$ durch, so erhält man einen Verunreinigungsgrad von 49.6%, das heisst, der Anteil an Dithiocarbonat im Reaktionsgemisch beträgt nur etwa 50.4%. Da der Verunreinigungsgrad des OCS ab Werk unter 1% liegt, muss eine Zersetzung des OCS eingetreten sein, da bei den verwendeten geringen Drücken der Überschuss des Gases allein nicht ausreicht, um selbst bei drastisch verschiedenen Reaktivitäten eine derart hohe Verunreinigung zu erklären. Der Anteil von dissoziiertem Komplex kann anhand der SH-Signale berechnet werden und beträgt 4%, wobei nicht unterschieden werden kann, ob es sich hierbei um $(^{15}\text{N}4)\text{Zn}(\text{SH})$, Benzylthiol oder Benzyltrithiocarbonsäure handelt. Ursache dieser Reaktionsprodukte kann entweder ein dissoziativer Reaktionsmechanismus oder eine Nebenreaktion mit H_2S sein.

Da sich das gewünschte Dithiocarbonat und $(^{15}\text{N}4)\text{Zn}(\text{CS}_3\text{Bn})$ in etwa gleicher Menge im Reaktionsgemisch befanden, wurden die durch den Fit der zeitaufgelösten Messreihen durch die Spektren der Reinsubstanzen erhaltenen Verläufe in **Abb. 5.20** auf ein Maximum von 0.5 skaliert. Anderenfalls würde die Menge an $(^{15}\text{N}4)\text{Zn}(\text{COS}_2\text{Bn})$ im Gemisch unterschätzt werden, da nur die schwache C-S-Streckschwingungsbande bei 599 cm^{-1} allein diesem Reaktionsprodukt zugeordnet werden kann.

Die Abbildung zeigt, dass die Produktbildung mit CS_2 schneller verläuft. Bereits zu

⁶Da die NMR-Spektren von $(^{15}\text{N}4)\text{Zn}(\text{SBn})$ und $(^{15}\text{N}4)\text{Zn}(\text{COS}_2\text{Bn})$ sehr ähnlich sind, kann man das Spektrum des Edukts mit einer Intensität von 9% vom Spektrum des Produkts abziehen, ohne dass negative Signale auftreten. Eine Verunreinigung in dieser Größenordnung kann folglich nicht ausgeschlossen werden.

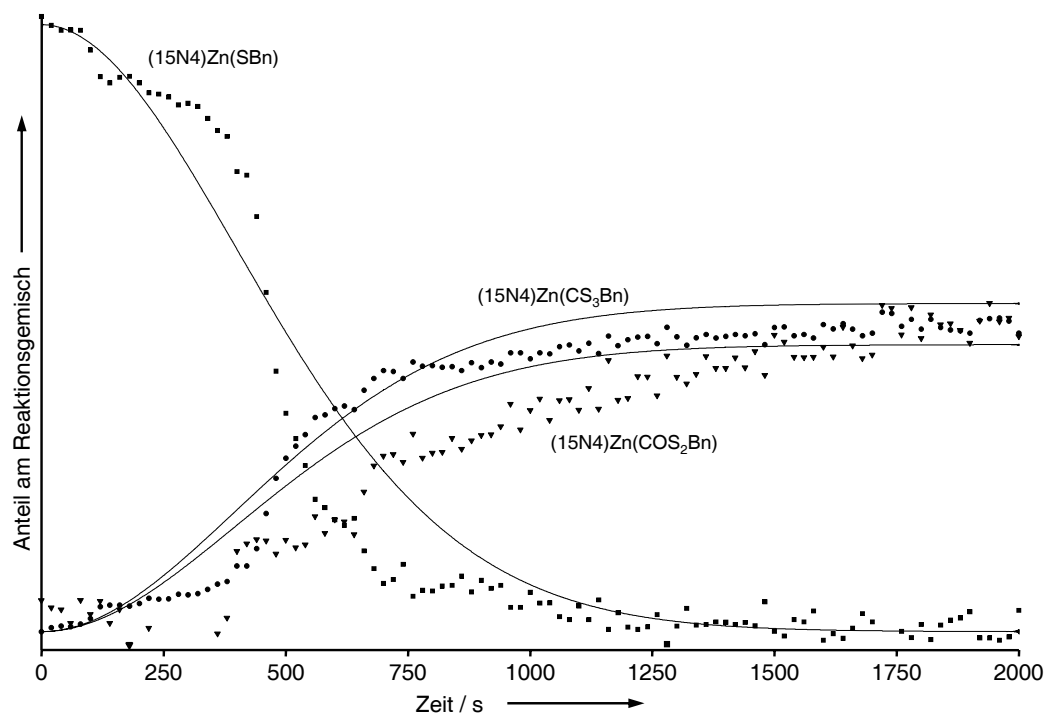
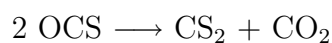


Abbildung 5.20: Zeitlicher Verlauf der Reaktion von $(15\text{N}4)\text{Zn}(\text{SBn})$ und OCS .

Beginn bildet sich langsam $(15\text{N}4)\text{Zn}(\text{CS}_3\text{Bn})$, später steigt die Geschwindigkeit durch die Erwärmung aufgrund des Lasers⁷ weiter an. Insgesamt ist die Übereinstimmung mit den in Kapitel 5.3.1 vorgestellten Ergebnissen gut. Dagegen findet mit OCS zu Beginn keine nennenswerte Produktbildung statt. Erst mit steigender Temperatur setzt die Insertion zu $(15\text{N}4)\text{Zn}(\text{COS}_2\text{Bn})$ ein, bleibt aber langsamer als mit CS_2 . Insofern ist ein Teil des Missverhältnisses im Produkt auf den Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeiten zurückzuführen. Da dieser Effekt allein aber keine Nebenreaktion in dieser Größenordnung erlauben würde, trat offensichtlich Zersetzung von OCS in CS_2 auf. Dabei erscheint eine Disproportionierung nach



am wahrscheinlichsten. Möglicherweise wird die Zersetzung durch die Anwesenheit der Zink-Komplexe unterstützt.

Da auch bei der vorliegenden Reaktion keine Zwischenprodukte detektiert werden konnten, wird darauf geschlossen, dass die Insertion ebenfalls nach einem assoziativen Mechanismus abläuft, dessen kurzlebiger Übergangszustand aufgrund der Zeitauflösung im Sekundenbereich nicht spektroskopiert werden kann. Obwohl der Anteil des Produktes am Spektrum gering ist, sollte die Dekomplexierung des Thiolat-Liganden vom Edukt im Raman-Spektrum in Form von *Shifts* und Intensitätsverlusten der intensiven Aromatenbanden detektierbar sein. Die im NMR-Spektrum beobachteten SH-Signale könnten auf

⁷Die gelben Reaktionsprodukte absorbieren einen geringen Teil der Strahlung.

die Verunreinigung des OCS mit Schwefelwasserstoff zurückgeführt werden.

5.4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden dem Enzym Carboanhydrase nachempfundene Zink–Komplexe untersucht. Es sollte geklärt werden, ob die Komplexe Heterocumulene in ein Substrat einbauen können. Im Hinblick auf eine mögliche zukünftige katalytische Anwendung sollte der Mechanismus der Reaktion aufgeklärt werden. Dabei standen ein dissoziativer Weg, bei dem das Substrat dekomplexiert, mit dem Heterocumulen reagiert und anschließend rekomplexiert, und ein assoziativer Weg, bei dem die Insertion unter Einbeziehung des Metallzentrums erfolgt, zur Debatte. Als Messmethode wurde aufgrund ihrer hohen Struktursensitivität die Raman–Spektroskopie gewählt. Zur Realisierung der Messung gasförmiger Reaktanden unter verschiedenen Bedingungen wurden mehrere Druckzellen entwickelt.

Es wurde gezeigt, dass die untersuchten Komplexe sehr schnell mit Kohlenstoffdisulfid reagieren. Da CS_2 bei Raumtemperatur flüssig ist, konnte es gleichzeitig als Lösungsmittel dienen. Es wurde im Rahmen der Zeitauflösung kein Zwischenprodukt detektiert. Die Kinetik deutet auf den assoziativen Reaktionsweg unter Voraussetzung eines Lösungsgleichgewichtes und unter Berücksichtigung einer leichten Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante hin. Dies war durch die lokale Erhöhung der Temperatur im Laserfokus notwendig, die durch Absorption des gelben Produkts $(\text{XNY})\text{Zn}(\text{CS}_3\text{Bn})$ zustande kam. Ein ähnliches Bild bot sich bei der Untersuchung der thermischen Zersetzung von $(^{14}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{CS}_3\text{Bn})$, sodass Nebenreaktionen des Produktes über den dissoziativen Reaktionspfad unwahrscheinlich sind.

Mit Kohlendioxid liegt aufgrund der geringeren Affinität zwischen Zink und Sauerstoff die Aktivierungsenergie offenbar so hoch, dass eine Umsetzung unter den zur Verfügung stehenden Druck-, Temperatur- und Solvens-Bedingungen nicht erreicht wurde.

Dagegen konnte mit OCS eine Umsetzung verfolgt werden. Da Kohlenstoffoxidsulfid als Gas vorlag, musste Methylenchlorid als Lösungsmittel zugesetzt werden. Die Raman–Spektren der zeitaufgelösten Untersuchung zeigen jedoch eine deutliche Verunreinigung des Dithiocarbonats mit $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{CS}_3\text{Bn})$. Mittels ^1H –NMR–Spektroskopie konnte der Gehalt des gewünschten Produktes zu etwa 50% bestimmt werden. Basierend auf diesem Ergebnis konnte ein ähnliches kinetisches Verhalten wie für die Umsetzung mit CS_2 festgestellt werden, die Reaktion lief jedoch langsamer ab.

Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass die Raman–Spektroskopie in Verbindung mit einer Druckzelle geeignet ist, auch gasförmige Stoffe bzw. Reaktionsgemische mit gasförmigen Reaktanden zu untersuchen. Die Insertion eines Heterocumulens in die untersuchten azamakrozyklischen Zink–Komplexe läuft in allen beobachtbaren Fällen

wahrscheinlich über einen assoziativen Weg. Da dieser Weg weniger anfällig für Nebenreaktionen ist als ein dissoziativer Mechanismus, sind die betrachteten Zink-Komplexe grundsätzlich für einen katalytischen Prozess geeignet. In weiteren Untersuchungen muss nun die Struktur des Komplexes und des Substrates so abgewandelt werden, dass ein katalytischer Zyklus möglich wird.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Enzymatische Prozesse sind in der Natur ubiquitär. Ihre Selektivität und Ausbeute liegt oft deutlich über dem, was in der organischen Synthese möglich ist. Ein detailliertes Verständnis der Struktur–Eigenschafts– und Struktur–Dynamik–Beziehungen in enzymatischen Prozessen wie der Photosynthese kann helfen, neuartige Materialien zu entwickeln und chemische Prozesse effizienter zu gestalten.

In der vorliegenden Arbeit wurden einerseits Ruthenium–Komplexe untersucht, die ähnlich wie Chlorophyll als Lichtsammelkomplexe dienen können. Derartige Komplexe haben das Potential, in farbstoffsensibilisierten Solarzellen, OLEDs oder als schaltbare Katalysatoren eingesetzt zu werden. Andererseits wurden Zink–Komplexe untersucht, deren Struktur dem Enzym Carboanhydrase nachempfunden ist. In katalytischen Prozessen könnten derartige Komplexe Heterocumulene als C₁–Bausteine verarbeiten.

Auf dem Weg zu effizienten Ruthenium–Lichtsammelkomplexen für farbstoffsensibilisierte Solarzellen oder lichtgesteuerte Katalyse ist es notwendig, die durch eine elektronische Anregung ablaufenden Struktur–Dynamik–Prozesse zu verstehen, um erwünschte Relaxationskanäle gezielt ansprechen zu können. Ein erster Schritt ist dabei die Untersuchung der Franck–Condon–Region mittels Resonanz–Raman–Spektroskopie. Mit dieser Messmethode wurde daher der hetero–oligonukleare Ruthenium–Palladium–Komplex [(tbbpy)₂Ru(tmbi)]₂[Pd(allyl)]₂ untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Anregung in der längstwelligen Absorptionsbande einem ¹MLCT–Übergang vom Ruthenium zu einem der Bipyridin–Liganden des Systems entspricht. Dr. B. Dietzek (AK Kiefer, Universität Würzburg) konnte in ultrakurzzeit aufgelösten Messungen den weiteren Verlauf der Relaxation über die verbrückenden Liganden zu den Palladium–Zentren aufklären. In weiteren Untersuchungen muss nun geklärt werden, wie sich die übertragene Energie in einem katalytischen Prozess einsetzen lässt.

Für die spätere Anwendbarkeit der Ruthenium–Komplexe ist es wünschenswert, sie zu immobilisieren, da sie so leichter aus einem Reaktionsgemisch entfernt beziehungs-

weise auf die Elektrode einer Solarzelle aufgebracht werden können. Daher wurde untersucht, wie der Modell-Komplex $(tbbpy)_2Ru(dcb)$ über Säuregruppen an eine Titandioxid-Oberfläche auf einem Metallträger gebunden wird. In einem ersten Schritt wurden TiO_2 -Plättchen vor der Beschichtung mit dem Komplex verschiedenen pH-Werten ausgesetzt. Es konnte mittel ATR-IR-Absorptions-Spektroskopie gezeigt werden, dass die derart modifizierten Oberflächen unterschiedliche Bindungsmotive mit den Komplexen ausbilden. Während sauer vorbehandelte Schichten monodentate Verknüpfungen mit den Säurefunktionen ausprägen, liegt bei unbehandelten oder basisch vorbehandelten Schichten eine bidentat verbrückende Bindung vor. Mit der UV/Vis-Absorptions-Spektroskopie wurde eine Methode gefunden, die zur routinemäßigen Prüfung des Bindungsmotivs in einem Produktionsprozess eingesetzt werden könnte.

Es wurde ebenfalls untersucht, inwieweit sich Komplexe mit verschiedenen Polypyridyl-Liganden in ihrer Photochemie unterscheiden und ob sie durch die Komplexierung auf einer Oberfläche beeinflusst werden. Aus dem Ziel-Liganden des 1MLCT -Übergangs sollten Vorschläge für eine geeignete Anwendung oder eine günstige Modifizierung der Komplexe erarbeitet werden. Die verwendeten *Wash Coats* auf Glasträgern erlaubten dabei den Einsatz der Resonanz-Raman-Spektroskopie an den Komplex-beladenen Titandioxid-Schichten. Es zeigte sich, dass aufgrund der Beschichtung oft weniger Fluoreszenz zu beobachten war als in Komplex-Kristallen. Ausserdem konnte gezeigt werden, dass es mittels Resonanz-Raman-Spektroskopie möglich ist, Monolagen zu untersuchen.

In den Komplexen $(dmcb)_2Ru(bpm)$, $(dmcb)_2Ru(phenO_2)$ und $(dcb)_2Ru(dppz)$ endet die elektronische Anregung über den gesamten beobachteten Spektralbereich von 458 bis 630 nm weitestgehend auf dem $dmcb$ -Ankerliganden. Damit kämen diese Komplexe prinzipiell als Lichtsammel-moleküle in farbstoffsensibilisierten Solarzellen in Betracht, da der Abstand zur Elektrode geringer ist als zu einem (hypothetischen) zweiten, katalytisch aktiven Metallzentrum. In weiteren Untersuchungen müssen jedoch noch Fragen bezüglich der Effizienz des Ladungstransfers, der sterischen Hinderung des Reduktionsschritts und der Kompatibilität mit verschiedenen Redox-Systemen geklärt werden.

Eine zusätzliche Komplexierung mit Palladium wie in $[(dmcb)_2Ru(bpm)][PdCl_2]$ verschiebt das Zentrum der Anregung des freien Komplexes zum bpm -Liganden, sodass eine Einsatz als schaltbarer Katalysator denkbar wäre. Es zeigt sich jedoch, dass das Immobilisieren des Komplexes auf einer Titandioxid-Schicht die Anregung auf die Ankerliganden zurück lenkt. Daher sollte der bpm -Ligand so variiert werden, dass dieser Effekt unterdrückt wird. Dabei können die an $(dmcb)_2Ru(tpphz)$ gefundenen Erkenntnisse hilfreich sein. In diesem Komplex erfolgt bereits ohne zusätzliches Palladium-Zentrum ein großer Teil der Anregung auf den $tpphz$ -Liganden, möglicherweise aufgrund seines ausgedehnteren π -Systems und der damit verbundenen veränderten Redox-Potentiale im Komplex.

Eine Substitution des bpm-Liganden mit weiteren aromatischen Resten könnte also zu dem gewünschten Effekt der Stabilisierung des Ladungstransfers zum Brückenliganden führen.

An $(\text{dmcb})_2\text{Ru}(\text{tpphz})$ konnte außerdem gezeigt werden, dass in günstigen Fällen auch die Resonanz-Raman-Spektroskopie das Bindungsmotiv auf einer Titandioxid-Schicht aufklären kann. In Übereinstimmung mit den für $(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{dcb})$ gefundenen Ergebnissen für pH-neutrale TiO_2 -Schichten wurde für den auf einer unbehandelten Schicht aufbrachten Komplex eine bidentat verbrückende Bindung festgestellt.

Im zweiten Teil der Arbeit konnte gezeigt werden, dass die untersuchten azamakrozyklischen Zink-Komplexe sehr gut mit Kohlenstoffdisulfid reagieren, wobei ein assoziativer Reaktionsmechanismus naheliegt. Dabei dient CS_2 gleichzeitig als Lösungsmittel und Reaktand. Unter thermischer Belastung erfolgt bei $(14\text{N}4)\text{Zn}(\text{CS}_3\text{Bn})$ die Rückreaktion zu den Edukten über den gleichen Mechanismus. Die Untersuchungen mit Kohlenstoffoxidsulfid zeigten, dass die Verwendung eines Lösungsmittels (z. B. Methylenchlorid) für die Reaktion erforderlich war. In diesem Zusammenhang wurden verschiedene Druckzellen entwickelt, um die Untersuchung von Reaktionen mit gasförmigen Reaktanden zu erlauben. Weil sich OCS in CS_2 und CO_2 umlagern kann, war das verwendete Gas stets mit CS_2 verunreinigt, wodurch sich ein Produktgemisch ergab. Da kein Zwischenprodukt detektiert werden konnte, wurde auch bei der Umsetzung mit OCS auf einen assoziativen Reaktionsmechanismus geschlossen. Mit Kohlendioxid reagierten die untersuchten Komplexe nicht. In weiteren Untersuchungen können die verwendeten Komplexe und Substrate derartig angepasst werden, dass ein katalytischer Zyklus zur Insertion von C_1 -Bausteinen beispielsweise in Thiole ermöglicht wird.

Die erzielten Ergebnisse bei der Untersuchung von Zink-Komplexen nach dem Vorbild der Carboanhydrase und Ruthenium-Komplexen als Lichtsammelmoleküle zeigen, dass schwingungsspektroskopische Methoden in Verbindung mit quantenchemischen Rechnungen vielseitige und mächtige Werkzeuge bei der Aufklärung fundamentaler Prozesse, wie zum Beispiel der Photosynthese, sind.

Anhang A

Relaxationsdynamik von $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{tmbi})]_2[\text{Pd}(\text{allyl})]_2$

In Kapitel 4.2 konnte mittels Resonanz-Raman-Spektroskopie gezeigt werden, dass die Anregung des hetero-oligonuklearen Ruthenium-Palladium-Komplexes mit Wellenlängen von 458 und 488 nm zu einer Elektronendichte-Verschiebung von den Ruthenium-Zentren zu den Bipyridyl-Liganden führt. Im Folgenden werden die von Dr. B. Dietzek gewonnenen Erkenntnisse [33] über das weitere Schicksal des angeregten Zustands kurz zusammengefasst (siehe **Abb. A.1**).

In den durchgeführten ultrakurzzeit aufgelösten Experimenten (transiente Gitterspektroskopie) konnten verschiedene Zeitkonstanten gefunden werden. Durch gezieltes Abfra-

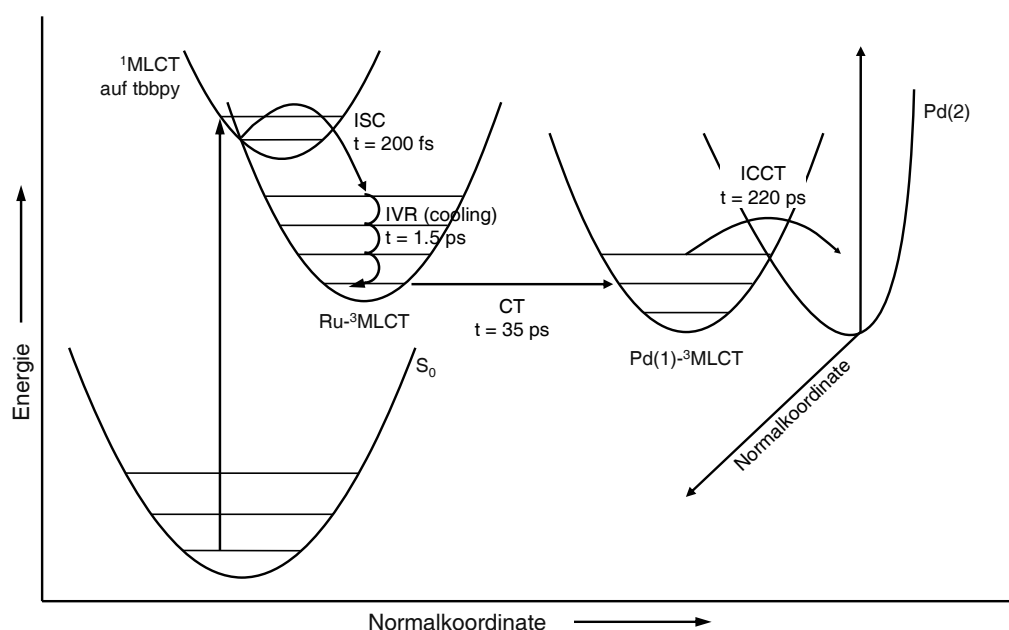


Abbildung A.1: Relaxationsdynamik von $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{tmbi})]_2[\text{Pd}(\text{allyl})]_2$ nach elektronischer Anregung.

gen im spektralen Bereich eines *Ground State Bleach* und im Bereich der transienten Absorption unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel konnten den Zeitkonstanten kinetische Prozesse zugeordnet werden. In $(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{tmbi})$ tritt demzufolge nach etwa 200 fs ein *Inter System Crossing* des $^1\text{MLCT}$ -Zustands zu einem $^3\text{MLCT}$ -Zustand auf. Innerhalb von etwa 1 ps relaxiert das System in den zugehörigen Schwingungsgrundzustand. Mittels Nanosekunden-zeitaufgelöster Fluoreszenz-Spektroskopie konnte der Rückfall in den elektronischen Grundzustand nach 260 ns beobachtet werden.

Der hetero-oligonukleare Komplex $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{tmbi})]_2[\text{Pd}(\text{allyl})]_2$ weist neben den eben beschriebenen Zeitkonstanten, die die gleiche Größenordnung haben, weitere Zeitkonstanten auf. Der komplette Relaxationsprozess ist in **Abb. A.1** dargestellt. Nach dem *Inter System Crossing* tritt auch hier Schwingungsrelaxation auf. Nach etwa 50 ps findet ein *Charge-Transfer*-Übergang zu einem der Palladium-Zentren statt. Mit einer Zeitkonstante von 220 ps schließt sich eine Wanderung der Anregung zwischen den beiden Palladium-Atomen an. Letztlich verteilt sich die Anregung gleichmäßig auf beide Zentren, bevor nach 244 ns der Rückfall in den elektronischen Grundzustand stattfindet.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Ψ und ρ im harmonischen Oszillator	10
2.2	Resonanz-Raman-Streuung	14
2.3	Schwingungen der CH ₂ -Gruppe	23
2.4	Experimentelles und berechnetes Raman-Spektrum von Toluol	24
2.5	CC-Schwingungen von Toluol	27
2.6	CH-Schwingungen von Toluol	28
3.1	Aufbau der Mikro-Raman-Apparatur	32
3.2	Aufbau der Resonanz-Raman-Apparatur	33
3.3	Umsetzung von Ferrocen mit Kohlenmonoxid	35
3.4	Aufbau der Hochdruckzelle	36
3.5	Raman-Spektren von Diamant und Saphir	37
3.6	Aufbau der beheizbaren Druckzelle	39
4.1	Strukturformel von (tbbpy) ₂ Ru(dcb)	50
4.2	Bindungsmotive einer Carbonsäure auf Titandioxid	51
4.3	ATR-IR-Spektren der verschieden vorbehandelten TiO ₂ -Schichten	52
4.4	ATR-IR-Absorptions-Spektren von (tbbpy) ₂ Ru(dcb)-Monolagen auf verschieden vorbehandelten TiO ₂ -Schichten	53
4.5	UV/Vis-Absorptions-Spektren von (tbbpy) ₂ Ru(dcb)-Monolagen auf verschieden vorbehandelten TiO ₂ -Schichten	55
4.6	Strukturformeln von (tbbpy) ₃ Ru, (tbbpy) ₂ Ru(tm _{bi}) und [(tbbpy) ₂ Ru(tm _{bi})] ₂ [Pd(allyl)] ₂	57
4.7	UV/Vis-Absorptions-Spektren von (tbbpy) ₃ Ru, (tbbpy) ₂ Ru(tm _{bi}) und [(tbbpy) ₂ Ru(tm _{bi})] ₂ [Pd(allyl)] ₂	58
4.8	Raman-Spektren von (tbbpy) ₃ Ru, (tbbpy) ₂ Ru(tm _{bi}) und [(tbbpy) ₂ Ru(tm _{bi})] ₂ [Pd(allyl)] ₂	59
4.9	Raman-Spektren von (tbbpy) ₃ Ru bei verschiedenen Anregungswellenlängen	62
4.10	Raman-Spektren [(tbbpy) ₂ Ru(tm _{bi})] ₂ [Pd(allyl)] ₂	64

4.11	Resonanz–Raman–Spektren ($\lambda_{ex} = 458 \text{ nm}$) von $(\text{tbbpy})_3\text{Ru}$, $(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{tmbi})$ und $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{tmbi})]_2[\text{Pd}(\text{allyl})]_2$	65
4.12	Verteilung von Anatas und Rutil in einer TiO_2 –Schicht	67
4.13	Strukturformeln der verwendeten Ruthenium–Komplexe	68
4.14	UV/Vis–Absorptions–Spektren von $(\text{dmcb})_2\text{Ru}(\text{tpphz})$	70
4.15	Raman–Spektren von $(\text{dmcb})_2\text{Ru}(\text{phenO}_2)$	72
4.16	Resonanz–Raman–Spektren von $(\text{dmcb})_2\text{Ru}(\text{tpphz})$	76
4.17	Resonanz–Raman–Spektren von $[(\text{dmcb})_2\text{Ru}(\text{bpm})][\text{PdCl}_2]$	78
5.1	Hypothetischer Katalyse–Zyklus der Zink–Komplexe	82
5.2	Strukturformel von $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$	83
5.3	Strukturformeln von $(^{14}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$, $(^{12}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ und $(^{12}\text{N}_3)\text{Zn}(\text{SBn})$	84
5.4	Gemessenes und simuliertes Raman–Spektrum von CO_2	85
5.5	Gemessenes und simuliertes Raman–Spektrum von CS_2	87
5.6	Gemessenes und simuliertes Raman–Spektrum von OCS	89
5.7	Raman–Spektren von $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ und $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	91
5.8	Raman–Spektren von $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ und Benzylthiol	93
5.9	Raman–Spektren von $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ und $^{15}\text{N}_4$	95
5.10	Raman–Spektren von $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ und $(^{14}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$	97
5.11	Isomere der Trithiocarbonat–Gruppe	99
5.12	Mögliche Reaktionsmechanismen eines Zink–Komplexes mit CS_2	101
5.13	Ausgewählte Spektren der Reaktion von $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ und CS_2	102
5.14	Zeitlicher Verlauf der Reaktion von $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ und CS_2	104
5.15	Mikroskopbild der $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ –Kristalle in der Druckzelle vor und nach der Umsetzung mit CS_2	105
5.16	Ausgewählte Spektren der thermischen Rückreaktion von $(^{14}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{CS}_3\text{Bn})$	107
5.17	Zeitlicher Verlauf der thermischen Rückreaktion von $(^{14}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{CS}_3\text{Bn})$	108
5.18	Ausgewählte Spektren der Reaktion von $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ und OCS	111
5.19	NMR–Spektren von $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$, $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{CS}_3\text{Bn})$ und $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{COS}_2\text{Bn})$	112
5.20	Zeitlicher Verlauf der Reaktion von $(^{15}\text{N}_4)\text{Zn}(\text{SBn})$ und OCS	115
A.1	Relaxationsprozesse in $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{tmbi})]_2[\text{Pd}(\text{allyl})]_2$	123

Tabellenverzeichnis

3.1	Isotope von Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel	42
4.1	Bandenzuordnung der Ruthenium-Komplexe	61
4.2	Nomenklatur der verwendeten Ruthenium-Komplexe	69
5.1	Berechnete Raman-Signale der Isotopomere von CS ₂	88
5.2	Bandenzuordnung Perchlorat	92
5.3	Bandenzuordnung Zink-Komplexe	99

Literaturverzeichnis

- [1] S. Diekmann, J. Weston, E. Anders, W. Boland, B. Schönecker, T. Hettmann, J. von Langen, S. Erhardt, M. Mauksch, M. Bräuer, C. Beckmann, M. Rost, P. Sperling, E. Heinz, *Journal of Biotechnology*, **2002**: 90(2), 73.
- [2] H. Petzold, S. Bräutigam, H. Görls, W. Weigand, U. Uhlemann, R. Geßner, W. Kiefer, J. Popp, A. Majchrzak, G. Mloston, *Inorganica Chimica Acta*, **2004**: 357(6), 1897.
- [3] M. Baranska, H. Schulz, S. Reitzenstein, U. Uhlemann, M. A. Strehle, H. Krüger, R. Quilitzsch, W. Foley, J. Popp, *Biopolymers*, **2005**: 78(5), 237.
- [4] <http://de.wikipedia.org/Solarzelle>, **26.03.2007**.
- [5] G. L. Araujo, A. Marti, *Limits of efficiency of solar cells under AMO-spectrum illumination: comparison between silicon and gallium arsenide cells*, Technischer Bericht, Instituto de Energía Solar, Universidad Politécnica de Madrid, Spain, **1989**.
- [6] R. M. Swanson, in *Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Band 31, **2005**, 889.
- [7] W. Palz, H. Zibetta, *International journal of solar energy*, **1991**: 10(3-4), 211.
- [8] M. M. Littler, D. S. Littler, S. M. Blair, J. N. Norris, *Science*, **1985**: 227(4682), 57.
- [9] K. Szacilowski, W. Macyk, A. Drzewiecka-Matuszek, M. Brindell, G. Stochel, *Chemical Reviews*, **2005**: 105(6), 2647.
- [10] T. S. Balaban, G. Buth, *Biomimetic light harvesting*, Technischer Bericht, Forschungszentrum Karlsruhe, **2005**.
- [11] T. S. Balaban, *Accounts of Chemical Research*, **2005**: 38(8), 612.
- [12] H. Imahori, *Journal of Physical Chemistry B*, **2004**: 108(20), 6130.

- [13] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, Wiley-VCH, Weinheim, **1995**.
- [14] A. A. Vlcek, J. Heyrovsky, in *Electron Transfer in Chemistry*, Band 2, V. Balzani, Hrsg., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, 1002.
- [15] F. Scandola, C. Chiorboli, M. T. Indelli, M. A. Rampi, in *Electron Transfer in Chemistry*, Band 3, V. Balzani, Hrsg., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, 714.
- [16] S. Campagna, S. Serron, F. Puntoriero, C. Di Pietro, V. Ricevuto, in *Electron Transfer in Chemistry*, Band 5, V. Balzani, Hrsg., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, 800.
- [17] C. A. Bignozzi, J. R. Schoonover, F. Scandola, in *Molecular Level Artificial Photosynthetic Materials, Progress in Inorganic Chemistry*, Band 44, G. J. Meyer, Hrsg., John Wiley & Sons, Chichester, **1996**, 1.
- [18] T. J. Meyer, *Accounts of Chemical Research*, **1989**: 22(5), 163.
- [19] A. S. Polo, M. K. Itokazu, N. Y. Murakami Iha, *Coordination Chemistry Reviews*, **2004**: 248(13-14), 1343.
- [20] H. Dürr, S. Bossmann, *Accounts of Chemical Research*, **2001**: 34(11), 905.
- [21] F. Scandola, in *Photocatalytic Production of Energy-Rich Compounds*, D. O. Hall, G. Grassi, Hrsg., Elsevier Applied Science, London, **1988** S. 41–50.
- [22] E. Krausz, J. Ferguson, *Progress in Inorganic Chemistry*, Band 37, Wiley, **1989**.
- [23] J. F. Endicott, J. M. Uddin, B. H. Schlegel, *Research on Chemical Intermediates*, **2002**: 28(7-9), 761.
- [24] P. Wang, C. Klein, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, N.-L. Cevy-Ha, R. Charvet, P. Comte, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Journal of Physical Chemistry B*, **2004**: 108(45), 17553.
- [25] S. Lochbrunner, A. Szeghalmi, K. Stock, M. Schmitt, *Journal of Chemical Physics*, **2005**: 122(24), 244315/1.
- [26] D. A. Skoog, J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik: Grundlagen – Geräte – Anwendungen*, Springer-Verlag, Berlin, **1996**, 4. Auflage.
- [27] S. Rau, B. Schäfer, D. Gleich, E. Anders, M. Rudolph, M. Friedrich, H. Görls, W. Henry, J. G. Vos, *Angewandte Chemie, International Edition*, **2006**: 45(37), 6215.

- [28] M. D. Morris, D. J. Wallan, *Analytical Chemistry*, **1979**: 51(2), 182A.
- [29] B. Dietzek, *Ultrafast linear and non-linear spectroscopy: from biological light-receptors to artificial light-harvesting systems*, Dissertation, Julius–Maximilians–Universität Würzburg, **2005**.
- [30] J. K. McCusker, *Accounts of Chemical Research*, **2003**: 36(12), 876.
- [31] J. R. Schoonover, C. A. Bigozzi, T. J. Meyer, *Coordination Chemistry Reviews*, **1997**: 165, 239.
- [32] G. Pourtois, D. Beljonne, C. Moucheron, S. Schumm, A. Kirsch-De Mesmaeker, R. Lazzaroni, J.-L. Bredas, *Journal of the American Chemical Society*, **2004**: 126(2), 683.
- [33] B. Dietzek, W. Kiefer, J. Blumhoff, L. Böttcher, S. Rau, D. Walther, U. Uhlemann, M. Schmitt, J. Popp, *Chemistry – A European Journal*, **2006**: 12(19), 5105.
- [34] M. Grätzel, *Nature*, **2001**: 414, 338.
- [35] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **1991**: 353(6346), 737.
- [36] J. H. Alstrum-Acevedo, M. K. Brennaman, T. J. Meyer, *Inorganic Chemistry*, **2005**: 44(20), 6802.
- [37] N. U. Meldrum, F. J. W. Roughton, *Journal of Physiology*, **1933**: 80, 113.
- [38] U. Uhlemann, M. Schmitt, K.-L. Oehme, J. Notni, E. Anders, J. Popp, *Journal of Raman Spectroscopy*, **2006**: 37(1-3), 442.
- [39] A. Walter, *Untersuchung von Heterocumulen-Insertionsreaktionen in Zink-Komplexe mittels Schwingungsspektroskopischer Methoden in Kombination mit DFT-Rechnungen*, Diplomarbeit, Friedrich–Schiller–Universität Jena, **2006**.
- [40] A. Anderson, *Trends in Chemical Physics*, **2002**: 10, 225.
- [41] I. S. Butler, in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Band 2, Elsevier, **2004**, 113.
- [42] M. I. Eremets, *Journal of Raman Spectroscopy*, **2003**: 34(7-8), 515.
- [43] E. Zouboulis, D. Rensch, M. Grimsditch, *Applied Physics Letters*, **1998**: 72(1), 1.
- [44] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley–VCH, Weinheim, **2002**, 2. Auflage.

- [45] E. Schrödinger, *Annalen der Physik*, **1926**: 79(4), 361.
- [46] V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni, *Chemical Reviews*, **1996**: 96(2), 759.
- [47] F. Alary, J. L. Heully, L. Bijeire, P. Vicendo, *Inorganic Chemistry*, **2007**: 46(8), 3154.
- [48] M. J. Lundqvist, E. Galoppini, G. J. Meyer, P. Persson, *Journal of Physical Chemistry A*, **2007**: 111(8), 1487.
- [49] C. Herrmann, J. Neugebauer, M. Presselt, U. Uhlemann, M. Schmitt, S. Rau, J. Popp, M. Reiher, *Journal of Physical Chemistry B*, **2007**: 111(21), 6078.
- [50] P. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, **2002**.
- [51] B. Schrader, W. Meier, *Raman/Infrared Atlas of Organic Compounds*, VCH, Weinheim, **1975**.
- [52] C. V. Raman, K. S. Krishnan, *Nature*, **1928**: 121(3027), 501.
- [53] J. Popp, W. Kiefer, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R. A. Meyers, Hrsg., Wiley & Sons, Chichester, **2000**, 13104.
- [54] B. Schrader (Hrsg.), *Infrared and Raman Spectroscopy*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [55] J. M. Chalmers, P. R. Griffiths (Hrsg.), *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Band 1-5, Wiley & Sons, Chichester, **2002**.
- [56] R. J. H. Clark, R. E. Hester (Hrsg.), *Biomolecular Spectroscopy, Part A*, Advances in Spectroscopy, Chichester, UK, **1993**.
- [57] A. B. Myers, R. A. Mathies, in *Biological Applications of Raman Spectroscopy*, Band 2: Resonance Raman Spectra of Polyenes and Aromatics, T. G. Spiro, Hrsg., Wiley, New York, **1987**, 367.
- [58] H. Lohninger, J. Fröhlich, B. Mizaikoff, E. Rosenberg, *Teach/Me – Instrumentelle Analytik*, Software, Springer-Verlag, Berlin, **2003**.
- [59] J. C. Slater, *Physical Review*, **1951**: 81, 385.
- [60] J. B. Foresman, A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, **1993**.

- [61] W. Kohn, L. J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*, Technischer Bericht, University of California, La Jolla, **1965**.
- [62] A. D. Becke, *Journal of Chemical Physics*, **1993**: 98(7), 5648.
- [63] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *Journal of Physical Chemistry*, **1994**: 98(45), 11623.
- [64] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, J. A. Pople, *Journal of Chemical Physics*, **1997**: 106(3), 1063.
- [65] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *Journal of Chemical Physics*, **1969**: 51(6), 2657.
- [66] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *Journal of Chemical Physics*, **1984**: 80(7), 3265.
- [67] A. Frisch, M. J. Frisch, G. W. Trucks, *Gaussian 98 User's Reference*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, **1999**, 2. Auflage.
- [68] W. Demtröder, *Laserspektroskopie*, Springer-Verlag, Berlin, **1993**, 3. Auflage.
- [69] J. Wilson, E. Bright, *Physical Review*, **1934**: 45(10), 706.
- [70] F. R. Dollish, W. G. Fateley, F. F. Bentley, *Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1973**.
- [71] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grassetti, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristics Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, San Diego, **1991**.
- [72] G. Varsanyi, *Vibrational Spectra of Benzene Derivatives*, Academic Press, San Diego, **1969**.
- [73] T. Meyer, *Aufbau und Erprobung eines Raman-Differenz-Spektrometers*, Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, **2007**.
- [74] W. Kiefer, *Applied Spectroscopy*, **1973**: 27(4), 253.
- [75] S. A. Solin, A. K. Ramdas, *Physical Review B*, **1970**: 1(4), 1687.
- [76] J. E. Griffiths, K. Nassau, *Applied Spectroscopy*, **1980**: 34(4), 395.
- [77] K. R. Beebe, R. J. Pell, M. B. Seasholtz, *Chemometrics: A Practical Guide*, Wiley & Sons, New York, **1998**.

- [78] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. J. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, C. Nanayakkara, A. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian98*, Software, Gaussian Inc., Pittsburgh, **1998**.
- [79] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. J. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian03*, Software, Gaussian Inc., Pittsburgh, **2004**.
- [80] G. Schaftenaar, J. H. Noordik, *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, **2000**: 14, 123.
- [81] L. Laaksonen, *Journal of Molecular Graphics*, **1992**: 10(1), 33.
- [82] D. L. Bergman, L. Laaksonen, A. Laaksonen, *Journal of Molecular Graphics & Modelling*, **1997**: 15(5), 301.
- [83] T. H. Dunning jr., *Journal of Chemical Physics*, **1970**: 53(7), 2823.
- [84] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theoretica Chimica Acta*, **1990**: 77(2), 123.

- [85] A. P. Scott, L. Radom, *Journal of Physical Chemistry*, **1996**: 100, 16502.
- [86] A. A. El-Azhary, A. A. Al-Kahtani, *Theochem*, **2001**: 572, 81.
- [87] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie, Eine Einführung*, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, **1988**, 2. Auflage.
- [88] J. M. L. Martin, C. Van Alsenoy, *GAR2PED*, Software, University of Antwerp, **1995**.
- [89] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian94*, Software, Gaussian Inc., Pittsburgh, **1995**.
- [90] *g77 Fortran-Compiler*, Software, Free Software Foundation, Boston, **1985**.
- [91] J. Wilson, E. Bright, J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, Courier Dover Publications, **1955**.
- [92] J. C. Cobas, F. J. Sardina, *Concepts in Magnetic Resonance, Part A*, **2003**: 19A(2), 80.
- [93] S. Rau, M. Schwalbe, M. Schmitt, J. Popp, *Nachrichten aus der Chemie*, **2007**: 55(10), 970.
- [94] G. Palmisano, V. Augugliaro, M. Pagliaro, L. Palmisano, *Chemical Communications*, **2007**: (33), 3425.
- [95] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Accounts of Chemical Research*, **2000**: 33(5), 269.
- [96] D. Reinhardt, S. Krieck, S. Meyer, *Electrochimica Acta*, **2006**: 52(3), 825.
- [97] S. Meyer, R. Gorges, G. Kreisel, *Electrochimica Acta*, **2004**: 49(20), 3319.
- [98] S. Meyer, R. Gorges, G. Kreisel, *Thin Solid Films*, **2004**: 450(2), 276.
- [99] R. Urlaub, U. Posset, R. Thull, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2000**: 265(3), 276.

- [100] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, **1978**, 3. Auflage.
- [101] A. I. Trokhimets, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **1986**: 30(2), 321.
- [102] S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez, J. Livage, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1987**: 89(1-2), 206.
- [103] K. H. Thiele, M. Panse, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **1978**: 441(1), 23.
- [104] M. A. Schöller, A. Hauck, R. Thull, R. Steinmeyer, R. Hedrich, W. Kiefer, J. Popp, *Biopolymers*, **2002**: 67(4-5), 344.
- [105] M. A. Strehle, M. Gerunda, V. Deckert, A. Hauck, R. Thull, J. Popp, *Asian Chemistry Letters*, **2003**: 7, 221.
- [106] M. A. Strehle, P. Rösch, R. Petry, A. Hauck, R. Thull, W. Kiefer, J. Popp, *Physical Chemistry, Chemical Physics*, **2004**: 6(22), 5232.
- [107] D. E. Bugay, W. P. Findlay, *Pharmaceutical Excipients: Characterization by IR, Raman, and NMR Spectroscopy*, Informa Health Care, London, **1999**.
- [108] V. C. Farmer (Hrsg.), *Mineralogical Society Monograph 4: The Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, **1974**.
- [109] S. Meyer, T. Fidler, R. Gorges, G. Kreisel, U. Uhlemann, M. Schmitt, J. Popp, B. Schäfer, S. Rau, *Journal of Materials Chemistry*, angenommen.
- [110] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *ChemPhysChem*, **2003**: 4(1), 49.
- [111] C. N. Fleming, K. A. Maxwell, J. M. DeSimone, T. J. Meyer, J. M. Papanikolas, *Journal of the American Chemical Society*, **2001**: 123(42), 10336.
- [112] H. Torieda, K. Nozaki, A. Yoshimura, T. Ohno, *Journal of Physical Chemistry A*, **2004**: 108(22), 4819.
- [113] F. Barigelletti, S. Dellonte, G. Orlandi, G. Bartocci, F. Masetti, U. Mazzucato, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, **1984**: 80(5), 1123.
- [114] J.-S. Hsiao, B. P. Krueger, R. W. Wagner, T. E. Johnson, J. K. Delaney, D. C. Mauzerall, G. R. Fleming, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, R. J. Donohoe, *Journal of the American Chemical Society*, **1996**: 118(45), 11181.

- [115] V. A. Durante, P. C. Ford, *Journal of the American Chemical Society*, **1975**: 97(23), 6898.
- [116] L. Flamigni, S. Encinas, F. Barigelletti, F. M. MacDonnell, K.-J. Kim, F. Puntoriero, S. Campagna, *Chemical Communications*, **2000**: 13, 1185.
- [117] D. Walther, L. Böttcher, J. Blumhoff, S. Schebesta, H. Görls, K. Schmuck, S. Rau, M. Rudolph, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2006**: 12, 2385.
- [118] S. Rau, L. Böttcher, S. Schebesta, M. Stollenz, H. Görls, D. Walther, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2002**: 11, 2800.
- [119] S. Rau, B. Schäfer, A. Grüssing, S. Schebesta, K. Lamm, J. Vieth, H. Görls, D. Walther, M. Rudolph, U. W. Grummt, E. Birkner, *Inorganica Chimica Acta*, **2004**: 357(15), 4496.
- [120] B. Henc, P. W. Jolly, R. Salz, G. Wilke, R. Benn, E. G. Hoffmann, R. Mynott, G. Schroth, K. Seevogel, J. C. Sekutowski, C. Krüger, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1980**: 191(2), 425.
- [121] Y. Lei, L. D. Zhang, J. C. Fan, *Chemical Physics Letters*, **2001**: 338(4-6), 231.
- [122] G. Hyett, M. Green, I. P. Parkin, *Journal of the American Chemical Society*, **2006**: 128(37), 12147.
- [123] G. Busca, G. Ramis, M. G. Amores Jose, V. S. Escribano, P. Piaggio, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **1994**: 90(20), 3181.
- [124] H. Rensmo, S. Lunell, H. Siegbahn, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, **1998**: 114(2), 117.
- [125] R. Argazzi, C. A. Bignozzi, T. A. Heimer, F. N. Castellano, G. J. Meyer, *Inorganic Chemistry*, **1994**: 33(25), 5741.
- [126] R. Eichberger, F. Willig, *Chemical Physics*, **1990**: 141(1), 159.
- [127] F. Willig, R. Eichberger, N. S. Sundaresan, B. A. Parkinson, *Journal of the American Chemical Society*, **1990**: 112(7), 2702.
- [128] B. Liu, W. Zhu, W. Wu, K. M. Ri, H. Tian, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, **2008**: 194(2-3), 268.
- [129] U. Uhlemann, S. Tschierlei, M. Schmitt, M. Schwalbe, S. Rau, J. Popp, in Vorbereitung.

- [130] T. Fidler, *Photoelektrochemische Charakterisierung von auf TiO₂-Oberflächen gebundenen Metallkomplexen*, Dissertation, Friedrich–Schiller–Universität Jena, **2006**.
- [131] M. Rombach, H. Brombacher, H. Vahrenkamp, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2002**: 2002(1), 153.
- [132] S. Schenk, J. Notni, U. Koehn, K. Wermann, E. Anders, *Dalton Transactions*, **2006**: (35), 4191.
- [133] J. Notni, *Zinc thiolate and hydrosulfide complexes with azamacrocyclic ligands as versatile enzyme models*, Dissertation, Friedrich–Schiller–Universität Jena, **2007**.
- [134] J. Notni, H. Görls, E. Anders, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2006**: 2006(7), 1444.
- [135] S. Schenk, *Quantenchemische Untersuchung von Carboanhydrase-analogen Modellsystemen*, Dissertation, Friedrich–Schiller–Universität Jena, **2006**.
- [136] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Krieger Publishing Company, Melbourne, USA, **1954**.
- [137] L. Giulotto, P. Caldirola, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **1941**: B49, 34.
- [138] A. Foord, J. G. Smith, D. H. Whiffen, *Molecular Physics*, **1975**: 29(6), 1685.
- [139] R. A. Nyquist, *Interpreting Infrared, Raman, and Nuclear Magnetic Resonance Spectra*, Band 1-2, Academic Press, San Diego, **2001**.
- [140] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [141] N. Toupry-Krauzman, H. Poulet, *Journal of Raman Spectroscopy*, **1978**: 7(1), 1.
- [142] J. M. Burke, J. P. Fackler Jr., *Inorganic Chemistry*, **1972**: 11(12), 3000.
- [143] C. W. Frank, L. B. Rogers, *Inorganic Chemistry*, **1966**: 5(4), 615.
- [144] C. Postmus, J. R. Ferraro, W. Woznicz, *Inorganic Chemistry*, **1967**: 6(11), 2030.
- [145] R. J. H. Clark, C. S. Williams, *Inorganic Chemistry*, **1965**: 4(3), 350.
- [146] T. Iwamoto, D. F. Shriver, *Inorganic Chemistry*, **1971**: 10(11), 2428.

- [147] J. Notni, S. Schenk, A. Roth, W. Plass, H. Görls, U. Uhlemann, A. Walter, M. Schmitt, J. Popp, S. Chatzipapadopoulou, T. Emmeler, H. Breitzke, J. Leppert, G. Buntkowsky, K. Kempe, E. Anders, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2006**: 14, 2783.
- [148] K. Herzog, E. Steger, P. Rosmus, S. Scheithauer, R. Mayer, *Journal of Molecular Structure*, **1969**: 3(4-5), 339.
- [149] J. Notni, Gespräch, **03.11.2006**.
- [150] S. Schenk, Gespräch, **27.11.2006**.
- [151] D. Schröder, H. Schwarz, S. Schenk, E. Anders, *Angewandte Chemie, International Edition*, **2003**: 42(41), 5087.
- [152] M. Bräuer, J. L. Perez-Lustres, J. Weston, E. Anders, *Inorganic Chemistry*, **2002**: 41(6), 1454.
- [153] S. Schenk, J. Kesselmeier, E. Anders, *Chemistry – A European Journal*, **2004**: 10(12), 3091.
- [154] W. Abouchami, N. Beyer, R. Boehler, C. Brenninkmeijer, J. Brückner, J. Crowley, P. J. Crutzen, H. Fischer, H. Gimm, J. J. Goldammer, G. Helas, F. Helleis, A. W. Hofmann, K. P. Jochum, J. Kesselmeier, F. Meixner, G. Moortgart, U. Ott, D. Perner, T. Peter, R. Sander, B. Sarbas, A. Zimmer, J. Zipfel, *Faszination Forschung*, Technischer Bericht, Max-Planck-Institut für Chemie Mainz, **2000**.
- [155] M. M. Morlok, K. E. Janak, G. Zhu, D. A. Quarless, G. Parkin, *Journal of the American Chemical Society*, **2005**: 127(40), 14039.

Danksagung

Zuvörderst möchte ich mich ganz besonders bei Herrn Prof. Popp für die Möglichkeit der Arbeit innerhalb des SFB 436 mit seiner Vielzahl interessanter Fragestellungen und bei Jürgen für seine Geduld in allen und insbesondere den anderen Umständen bedanken. Bitte erschrick nicht, wenn ich immer noch lieber Saft als Sekt trinke... 😊

Herrn Dr. Michael „Schmidli“ Schmitt danke ich für die vielen konstruktiven Gespräche trotz stets akuten Zeitmangels und all die lustigen, spannenden, interessanten und kuriosen Mittagessensdiskussionen.

Für die gute Kooperation im SFB und darüber hinaus danke ich meinen Schulfreunden „Dr. No“ (alias Johannes Notni) und Herrn Dr. Stephan Schenk, beide ehemals Mitglieder der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Anders. Weiterhin danke ich in diesem Zusammenhang Frau Dr. Susann Meyer aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Kreisel, sowie Herrn Dr. Schäfer und Herrn Dr. Matthias Schwalbe aus der Gruppe von Herrn Dr. Sven Rau. Für die Femtosekunden–zeitaufgelösten Messungen bedanke ich mich bei Herrn Dr. Benjamin Dietzek, ehemals Mitglied des Arbeitskreises von Herrn Prof. Kiefer an der Julius–Maximilians–Universität Würzburg, jetzt aber einer von uns.

Ganz besonders danke ich Angela Walter alias Gela, die im Rahmen ihrer Diplomarbeit viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat, und mit der ich in Freundschaft verbunden bleibe. Stefanie Tschierlei möchte ich noch einmal für die Messungen danken, die sie während meiner Schwangerschaft für mich angefertigt hat. Für die Hilfe bei der Anfertigung der IR–Spektren danke ich Herrn Dr. Mayerhöfer und Marion Ludwig. Die praktische Umsetzung der Druckzellen wäre ohne die Hilfe der Werkstatt nicht möglich gewesen, danke.

Der gesamten Arbeitsgruppe, insbesondere aber meinen Zimmergenossinnen Petra und Katrin, danke ich für das gute Klima und die vielen Gespräche. Marion, Susanne, Mario, Claudiu, Gerd und alle anderen jungen Eltern möchte ich nicht ungedankt lassen als lebenden Beweis, dass man Familie und Beruf verbinden kann. Zusammen mit den seither hinzugekommenen sollte es jetzt eigentlich schon für eine Fußballmannschaft oder eine Kindergartengruppe reichen, oder?

Natürlich muss ich auch meinem Mann Roland und meiner Tochter Fiona an dieser

Stelle danken, denn sie sind ein großartiger Rückhalt, die besten, die man sich vorstellen kann, und ich habe *mit* ihnen viel glücklicher meine Promotion beendet, obwohl ich *ohne* sie wahrscheinlich schneller gewesen wäre. In diesem Zusammenhang bedanke ich mich auch bei meiner Mutter, die sich, so oft sie konnte, als Babysitter zur Verfügung gestellt hat, und meinem Bruder für seine moralische Unterstützung und das Zuhören in Frustphasen.

Nicht zuletzt möchte ich auch meinen Freunden danken, auch denen, die ständig gefragt haben, wann ich denn nun fertig werde. 😊 Selbst die, die ich wie Max, Mikael und Christoph noch recht regelmäßig gesehen habe, habe ich zu selten gesehen und alle anderen, wie Catharina, Ina, Martin, Roman oder Sebastian erst recht. Ich habe auch viel zu viele Geburtstage vertrödelt, insofern bedanke ich mich bei allen meinen Freunden nicht zuletzt auch dafür, dass sie es mit mir noch nicht aufgegeben haben.

Danke auch an die fleissigen Schreiber und Verfilmer von Fantasy-Romanen, die einen für kurze Zeit mal in ein völlig anderes Universum entführt haben und Petra für die schnelle Bereitstellung von neuem Harry-Potter-Material.

Phantasie ist wichtiger als Wissen, denn Wissen ist begrenzt.

Albert Einstein

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, den

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Geburtsort: Jena
Geburtstag: 23. April 1980
Familienstand: verheiratet, 1 Kind

Schulbildung

Sept. 1986 – Aug. 1991 Polytechnische Oberschule „Heinrich Heine“ Jena
Sept. 1991 – Dez. 1991 Clara-Zetkin-Gymnasium Jena
Dez. 1991 – Aug. 1993 Gymnasium Kahla
Sept. 1993 – Juli 1998 Carl-Zeiss-Gymnasium Jena, technisch-naturwissenschaftliche Spezialklassen, Abitur (Note: 1.0)

Ausbildung

Okt. 1998 – Juli 2003 Chemie-Studium an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
Abschluss: Diplom-Chemiker (Note: 1.7)
Thema: „Interpretation von Raman-Spektren biologisch relevanter Moleküle mit Hilfe Dichtefunktional-theoretischer Simulation“ (Note: 1.3)

seit Aug. 2003 Promotion an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
Thema: „Aufklärung von Struktur-Eigenschafts- und Struktur-Dynamikbeziehungen von Metallkomplexen und metallaktivierten Reaktionen durch schwingungsspektroskopische Methoden in Kombination mit quantenchemischen Rechnungen“

