

**Heterosupramolekulare Oligometallkatalysatoren:
Synthese und Reaktivitätssteuerung durch
Photoelektronentransfer**

Dissertation

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

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

von Diplomchemiker Matthias Schwalbe
geboren am 05.01.1980 in Halle/Saale

Gutachter:

1. Prof. Dr. Dirk Walther
2. PD Dr. Sven Rau
3. Prof. Dr. Johannes G. Vos

Tag der öffentlichen Verteidigung: 19.09.07

Diese Arbeit entstand auf Anregung und unter Anleitung von Prof. Dr. D. Walther/PD Dr. S. Rau im Zeitraum von September 2004 bis August 2007 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

Den Herren Prof. Dr. D. Walther und PD Dr. S. Rau danke ich ganz herzlich für ihre langjährige und großzügige Unterstützung und Förderung, die interessante Themenstellung und die damit verbundenen, stets aufschlussreichen Diskussionen.

Der „Studienstiftung des deutschen Volkes“ danke ich für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Mein Dank gilt außerdem allen Mitarbeitern des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit stets freundlich unterstützt haben, besonders jedoch:

Dr. H. Görls für die röntgenkristallographischen Untersuchungen,

Frau A. Blayer, Frau B. Rambach und Dr. M. Friedrich für die Aufnahme der NMR-Spektren,

Frau S. Schönau, Frau M. Heineck und Dr. W. Poppitz für die Aufnahme und Diskussion der Massenspektren, sowie die Aufnahme von IR-Spektren,

Frau R. Suxdorf, Frau H. Schönfeld und Frau B. Lentvogt für die Durchführung der Elementaranalysen.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Dr. H. Schreer für die stets sehr interessanten metallorganischen Diskussionen und für das eine oder andere Praktikumspräparat, sowie das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Der Arbeitsgruppe Prof. J. Popp und insbesondere DC S. Tschierlei danke ich für die Aufnahme und Diskussion der Ramanspektren.

Den Professoren F. MacDonnell in Arlington, Texas und G. Hanan in Montreal, Kanada sowie ihren Arbeitsgruppen danke ich recht herzlich für ihre freundliche Aufnahme während der kurzen Zeit, die ich in ihren Gruppen verbringen durfte.

Der Arbeitsgruppe von Prof. G. Kreisel und besonders Dr. S. Meyer und DC S. Kriek danke ich für die Bereitstellung der TiO₂-Schichten sowie die Untersuchung der Photostromeffekte.

Allen anderen Mitarbeitern der Arbeitsgruppen Walther, Rau, Imhof und Westerhausen danke ich für die freundschaftliche und stimulierende Arbeitsatmosphäre und die gute Zusammenarbeit. Wegen der ständig wechselnden Laborbelegungen möchte ich an dieser Stelle nur einige Personen herausheben und hoffe, dass der Rest es mir nicht übel nimmt, wenn ich sie übergehe (es ist nicht böse gemeint): Dr. F. Schramm, Dr. M. Meier, Dr. B. Schäfer, DC S. Losse, DC K. Halbauer, DC C. Koch, DC M. Karnahl, DC M. Auth, N. Rockstroh, K. Schmuck, D. Pilz, A. Miloslavina, S. Seidel.

Der größte Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden, deren Unterstützung und Zuspruch mir viel bedeutet und die zu meiner Motivation und Inspiration beitragen.

Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström
Abb.	Abbildung
Abs	Absorption
ACN	Acetonitril
ATP	Adenosintriphosphat
a. u.	arbitrary units (engl.)
baphen	4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin
baphenS	4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin-disulfonsäure
bdppz	Benzodipyrido-[a:3,2-h:2',3'-j]-phenazin
bdppzO ₂	Dipyrido-[3,2-a:2',3'-c]-benzo-[3,4]-phenazine-11,16-chinon
bpy	2,2'-Bipyridin
bpym	2,2'-Bipyrimidin
BrPhtpy	4'- <i>p</i> -Bromphenyl-[2,2':6',2'']-terpyridin
bzw.	beziehungsweise
°C	Grad Celsius
ca.	circa
cod	Cycloocta-1,5-dien
COSY	Correlation Spectroscopy (engl.)
CT	Charge Transfer (engl.)
d	Dublett
dcbpy	4,4'-Dicarboxy-2,2'-bipyridin
DCM	Dichlormethan
dd	Dublett von Dubletts
DEI	Direkte Elektronenstoßionisierung
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
d. h.	das heißt
dmbpy	4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin
dmcb	4,4'-Dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonucleinsäure
dppz	Dipyrido-[3,2-a:2',3'-c]-phenazin
EA	Elementaranalyse
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
Em	Emission
E _{red} /E _{ox}	Reduktions-/Oxidationspotential
ESI	Electron Spray Ionisation (engl.)
et al.	et alii
Et ₂ O	Diethylether
F	Fluoreszenz
FAB	Fast Atom Bombardment (engl.)
FID	Flammenionisationsdetektor (GC)

FF	Füllfaktor
FT	Fourier-Transformation
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
h	Stunde(n)
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation (engl.)
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (engl.)
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography (engl.)
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Correlation (engl.)
Hz	Hertz
IC	Internal Conversion (engl.)
ICP	induktiv gekoppelte Hochfrequenz-Plasmen
ILCT	Intra Ligand Charge Transfer (engl.)
IPCE	Incident Photon to Current Efficiency (engl.)
IR	Infrarot
ISC	Intersystemcrossing (engl.)
ITO	Indium-Tin-Oxide (engl.)
J	Kopplungskonstante
K	Kelvin
Kat.	Katalysator
λ	Wellenlänge
λ_{ex}	Anregungswellenlänge
LED	Licht-emittierende Diode
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (engl.)
m	Multipllett
M	molar
max.	maximal
Max.	Maximum
Me	Methyl
MeOH	Methanol
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minute(n)
MLCT	Metal to Ligand Charge Transfer (engl.)
MS	Massenspektrum
m/z	Masse-Ladungsverhältnis
ν	Valenzschwingung
NADPH	Nicotinsäureamid-Adenosin-Dinucleotid-Phosphat
n. b.	nicht bestimmbar
nm	Nanometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (engl.)
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy (engl.)
norb	Norbornen
OLED	Organic Light Emitting Diod (engl.)

p	para
P	Phosphoreszenz
Ph	Phenyl
phen	1,10-Phenanthrolin
phen(NH ₂) ₂	1,10-Phenanthrolin-5,6-diamin
phenO ₂	1,10-Phenanthrolin-5,6-dion
phen(Ph ₂)	2,9-Diphenyl-1,10-phenanthrolin
ppm	parts per million (engl.)
R	organischer Rest
s	Singulett
sh	Schulter (UV/Vis)
τ	Lebenszeit des angeregten Zustands
tatpp	9,11,20,22-Tetraazatetrapyrido-[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-l:2''',3'''-n]-pentazen
tatpq	Tetraazatetrapyridopentazen-10,21-chinon
tbbpy	4,4'-Di- ^{tert} butyl-2,2'-bipyridin
TCO	Transparent Conducting Oxide (engl.)
TEA	Triethylamin
TEOA	Triethanolamin
<i>tert</i>	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TOF	Turn Over Frequency (engl.)
TON	Turn Over Number (engl.)
tpphz	Tetrapyrido-[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3'''-j]-phenazin
tpt	Tris-(2-pyridyl)-2,4,6-triazin
tpy	2,2':6',2''-Terpyridin
TW	Terawatt
UV/Vis	ultravioletter und sichtbarer Bereich des Lichtes
vs	IR: very strong (engl.)
vs.	versus
z. B.	zum Beispiel
z. T.	zum Teil

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Solarzellen.....	4
1.1.1. Die Halbleitersolarzelle.....	5
1.1.2. Die organische oder Polymersolarzelle.....	6
1.1.3. Die Farbstoffsolarzelle (Grätzel-Zelle).....	7
1.1.4. Grundlagen der Photostrommessungen.....	10
1.2. Photophysikalische Grundlagen der Ruthenium-Komplexverbindungen.....	12
1.2.1. Elektronentransferprozesse allgemein.....	12
1.2.2. Neuere Ergebnisse bei Komplexverbindungen mit Ankerfunktionen.....	17
1.3. Übersicht über photokatalysierte Reaktionen.....	20
1.3.1. Das natürliche Vorbild – Die Photosynthese.....	20
1.3.2. Systeme zur katalytischen CO ₂ -Reduktion.....	21
1.3.3. Systeme zur katalytischen Alkoholorxidation.....	23
1.4. Stand der Forschung zur lichtgetriebenen Wasserstoffproduktion.....	24
1.4.1. heterogene Multikomponenten-Systeme.....	25
1.4.2. Homogene multinukleare Komplexverbindungen.....	26
1.4.2.1. Der Brückenligand.....	26
1.4.2.2. Beispiele für die photokatalytische Wasserstoffproduktion in intramolekularen Systemen.....	30
1.5. Ziele der Arbeit.....	35
2. Spezieller Teil	36
2.1. Synthese und Struktur der verwendeten Liganden.....	36
2.1.1. Synthese von 4,4'-Dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridin (dmcb).....	36
2.1.2. Synthese von 1,10-Phenanthrolin-5,6-derivaten.....	37
2.1.3. Synthese von 1,10-Phenanthrolin-2,9-derivaten.....	38
2.2. Synthese mononuklearer Modellkomplexe.....	41
2.2.1. Synthese von Komplexen mit Dimethoxycarbonyl- und Di- ^{tert} butylbipyridin-Liganden.....	41
2.2.2. Synthese von Komplexen mit dmcb- und Dipyridophenazin-Liganden.....	58
2.2.3. Synthese eines Komplexes mit Sulfonat-Ankerfunktionen.....	64
2.2.4. Synthese eines Komplexes mit einem Benzodipyridophenazin-Liganden und dessen lichtgetriebene Oxidation.....	70
2.3. Synthese mononuklearer Komplexe mit Brückenliganden.....	77
2.3.1. Synthese von Bis(4,4'-dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridyl)-(phenanthrolin-5,6-dion)-rutheniumdihexafluorophosphat.....	79
2.3.2. Synthese von Bis(4,4'-dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridyl)-(tetrapyrindophenazin)-rutheniumdihexafluorophosphat.....	80
2.3.3. Synthese von Bis(4,4'-dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridyl)-(2,2'-bipyrimidin)-rutheniumdihexafluorophosphat.....	83

2.3.4. Synthese von <i>Tris(2-pyridyl)triazin-bis(2,2'-bipyridyl)-rutheniumdihexafluorophosphat</i>	86
2.3.5. Synthese von <i>(Bromphenylterpyridin)-(tris(2-pyridyl)triazin)-ruthenium-dihexafluorophosphat</i>	88
2.4. Synthese neuer Palladium-Komplexe	92
2.4.1. Synthese von hochreaktiven Palladium(0)-verbindungen	92
2.4.2. Synthese eines 2,9-Diphenylphenanthrolin-Palladium(II)-komplexes	93
2.5. Synthese von heterobinuklearen Komplexen	97
2.5.1. Synthese von Ruthenium-Palladium-Komplexen mit Carboxy-Ankerfunktionen ..	97
2.5.2. Synthese von Ruthenium-Palladium-Komplexen ohne Carboxy-Ankerfunktionen	102
2.5.3. Synthese von Ruthenium-Ruthenium-Komplexen	105
2.6. Fixierung ausgewählter Komplexe an Titandioxid	112
2.7. Katalytische Reaktionen mit Ru-Pd-Komplexen	121
2.8. Katalytische Reaktionen mit Ru-Ru-Komplexen	124
2.9. Katalytische Reaktionen an Titandioxid-Schichten	128
2.10. Ausblick	129
3. Zusammenfassung	130
4. Experimenteller Teil	136
4.1. Arbeitstechnik	136
4.2. verwendete Reagenzien	136
4.3. Analysenmethoden	137
4.4. Synthese der Liganden	141
4.4.1. Synthese von <i>Tris-(2-pyridyl)-2,4,6-triazin (tpt)</i>	141
4.4.2. Synthese von <i>2,2-Dimethyl-1,3-dioxolo[4,5-f]-1,10-phenanthrolin</i>	141
4.5. Synthese der Palladium-Komplexverbindungen	142
4.5.1. Synthese von <i>Trinorbornen-palladium(0)</i>	142
4.5.2. Synthese von <i>Dichloro-(2,9-diphenylphenanthrolin)-palladium(II)</i>	143
4.5.3. Synthese von <i>Chloro-(2,9-diphenylphenanthrolin-κC)-palladium(II)</i>	143
4.6. Synthese der mononuklearen Ruthenium-Komplexverbindungen	144
4.6.1. Synthese von <i>Dichloro-bis(4,4'-dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridyl)-ruthenium</i>	144
4.6.2. Synthese von <i>Tris(4,4'-dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridyl)-ruthenium-dihexafluorophosphat</i>	145
4.6.3. Synthese von <i>Bis(4,4'-dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridyl)-(4,4'-di-^{tert}butyl-2,2'-bipyridyl)-ruthenium-dihexafluorophosphat</i>	146
4.6.4. Synthese von <i>Bis(4,4'-di-^{tert}butyl-2,2'-bipyridyl)-(4,4'-dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridyl)-ruthenium-dihexafluorophosphat</i>	147
4.6.5. Synthese von <i>Tetranatrium-tris(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridyl)-ruthenium</i>	148
4.6.6. Synthese von <i>Bis(4,4'-dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridyl)-(dipyridophenazin)-ruthenium-dihexafluorophosphat</i>	148
4.6.7. Synthese von <i>Dinatrium-bis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridyl)-(dipyridophenazin)-ruthenium</i>	149

4.6.8. Synthese von Bis(4,4'-dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridyl)- (2,2'-bipyrimidin)-ruthenium-dihexafluorophosphat	150
4.6.9. Synthese von Bis(4,4'-dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridyl)- (phenanthrolin-5,6-dion)-ruthenium-dihexafluorophosphat	151
4.6.10. Synthese von Bis(4,4'-dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridyl)- (tetrapyridophenazin)-ruthenium-dihexafluorophosphat	152
4.6.11. Synthese von Bis(4,4'-di- ^{tert} butyl-2,2'-bipyridyl)-(bathophenanthrolin)- ruthenium-dihexafluorophosphat	153
4.6.12. Synthese von Bis(4,4'-di- ^{tert} butyl-2,2'-bipyridyl)- (bathophenanthrolindisulfonat)-ruthenium	154
4.6.13. Synthese von Bis(4,4'-di- ^{tert} butyl-2,2'-bipyridyl)- (benzodipyridophenazin)-ruthenium-dihexafluorophosphat	155
4.6.14. Synthese von Bis(4,4'-di- ^{tert} butyl-2,2'-bipyridyl)- (dipyridobenzophenazinchinon)-ruthenium-dihexafluorophosphat	156
4.6.15. Synthese von Chloro-(2,2'-bipyrimidin)-(cymol)-ruthenium- monohexafluorophosphat	157
4.6.16. Synthese von Bis(2,2'-bipyridyl)-(tris(2-pyridyl)triazin)-ruthenium- dihexafluorophosphat	158
4.6.17. Synthese von (Bromphenylterpyridin)-(tris(2-pyridyl)triazin)-ruthenium- dihexafluorophosphat	159
4.7. Synthese der Ruthenium-Palladium-Komplexverbindungen	160
4.7.1. Synthese von Ruthenium-bis(4,4'-dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridyl)- (μ -2,2'-bipyrimidin)-(dichloropalladium)-dihexafluorophosphat	160
4.7.2. Synthese von Ruthenium-bis(4,4'-dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridyl)- (μ -tetrapyridophenazin)-(dichloropalladium)-dihexafluorophosphat	161
4.7.3. Synthese von Ruthenium-(bromphenylterpyridin)-(μ -tris(2-pyridyl)triazin)- (dichloropalladium)-dihexafluorophosphat	162
4.8. Synthese der Ruthenium-Ruthenium-Komplexverbindungen	163
4.8.1. Synthese von Ruthenium-bis(4,4'-di- ^{tert} butyl-2,2'-bipyridyl)- (μ -2,2'-bipyrimidin)-(chloro-(cymol)-ruthenium)-trihexafluorophosphat	163
4.8.2. Synthese von Ruthenium-bis(4,4'-dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridyl)- (μ -2,2'-bipyrimidin)-(chloro-(cymol)-ruthenium)-trihexafluorophosphat	164
4.9. Fixierung der Rutheniumkomplexe an SOLECTRO-Schichten	165
4.10. Katalytische Reaktionen	166
4.10.1. Allgemeine Vorschrift für Experimente zur Akoholoxidation	166
4.10.2. Allgemeine Vorschrift für Experimente zur Wasserstoffproduktion	166
5. Literaturverzeichnis	167
Anhang	
Lebenslauf	
Selbständigkeitserklärung	

1. Einleitung

Die größte technologische Herausforderung aller Länder der Erde dürfte in Zukunft in der Entwicklung von erneuerbaren Energien liegen. Die Aufrechterhaltung des hohen Lebensstandards ist nur möglich, wenn genug Energie zur Verfügung steht.^[1] Durch gesteigerte Bevölkerungszahlen und einen einsetzenden Industrialisierungsprozess wird auch der Energiehunger der sogenannten Schwellenländer, wie Indien oder China, immer größer, was zu globalen Engpässen bei den derzeitigen Energiequellen führen dürfte. Zur Zeit wird die Energie hauptsächlich in Verbrennungskraftwerken gewonnen, die fossile Kohlenstoffträger (Kohle, Erdöl, Erdgas) einsetzen (Abbildung 1.1). Diese nicht erneuerbaren Energieträger decken über 90 % des Welt-Primärenergiebedarfs.^[2] Dadurch kommt es auch zu einem vermehrten CO₂-Ausstoß, der sehr wahrscheinlich für einen Klimawandel sorgen wird, wenn er nicht entsprechend reduziert wird. Die Kernenergie mit dem umstrittenen radioaktiven Brennmaterial Uran hat ebenfalls einen wesentlichen Anteil an der Energieerzeugung, wobei sie als CO₂-neutral gilt. Entscheidende Nachteile liegen in der ungelösten Problematik der Endlagerung des radioaktiven Abfalls und den Risiken eines nuklearen Unfalls wie in Tschernobyl.



Abbildung 1.1: Verbrennung fossiler Energieträger vs. Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie in der Photosynthese

In der Literatur werden unterschiedliche Zahlen für die gesicherte Rohstoffversorgung mit diesen Energieträgern angegeben. Wahrscheinlich wird Erdöl als erstes ausgehen (in ca. 40 Jahren), gefolgt von Erdgas (in ca. 60 Jahren) und Kohle (in ca. 200 Jahren). Auch Uran wird schon in absehbarer Zeit (ca. 50 Jahren) zur Neige gehen.^[2] Diese Werte sind aber keine festen Größen, sondern recht flexibel, da durch das Auffinden von neuen Lagerstätten und einer verbesserten Ausbeutungstechnik die Gewinnung der Rohstoffe verlängert werden kann.

Die Suche nach neuen alternativen Energiequellen ist somit das wichtigste wissenschaftliche und politische Ziel der heutigen Gesellschaft und zukünftiger Generationen. Sollte es tatsächlich zu einer dramatischen Ressourcenverknappung kommen, dürften die Auswirkungen für die Menschheit zu existentiellen Problemen führen.

Die bisher durchgeführten Anstrengungen, fossile Energieträger zu ersetzen, reichen bei weitem noch nicht aus, um den gesamten Energiebedarf der Menschheit zu decken. So ist z. B. die Ausnutzung der Windenergie eine Alternative. Es müssten aber sehr viele Windkraftanlagen gebaut werden, um die gesamte Bevölkerung eines Landes mit Energie zu versorgen. Eine Nutzung der Wasserkraft ist nur dort sinnvoll, wo Wasser im Überfluss vorhanden ist. Allerdings haben Wasserkraftwerke den Nachteil, für eine starke ökologische Belastung zu sorgen. Flüsse werden in ihrem natürlichen Lauf behindert, und Fische in ihrem Lebensraum eingeschränkt. Gezeitenkraftwerke und geothermische Anlagen sind gegenwärtig noch nicht ausgereift, um als großtechnische Energiequelle zu dienen.

Auch die Biomasse, aus der durch biologische und chemische Prozesse Energieträger wie Biodiesel oder Bioethanol gewonnen werden, kann den Energiebedarf eines Landes nicht decken, da nicht genügend Anbauflächen zur Verfügung stehen, und sich das großflächige Abholzen von Wäldern aus anderen Gründen (Wasserhaushalt, Luftreinigung, Überschwemmungsgefahr) verbietet. Außerdem sind auch weitere ökologische Probleme zu beachten, die bei Monokulturen, Überdüngung, Pestizidnutzung usw. auftreten. Am Beispiel des ansteigenden Maispreises in Amerika, der dort in großen Mengen für die Gewinnung von Bioethanol verwendet wird, sieht man auch deutliche ökonomische Auswirkungen. Durch die Konkurrenz zwischen Nahrungsmittel-, Futtermittel- und Energieindustrie dürfte der Preis auch weiterhin steigen, obwohl die Anbauflächen vergrößert werden.^[3] Die Abhängigkeit biologischer Anbauprodukte von Wetter- und Umwelteinflüssen kann zu großen Schwankungen in der Wirtschaftskraft eines Landes führen, wenn dessen Wirtschaftszweige zu stark auf diese Anbauprodukte angewiesen sind.

Die Verbrennung von nachwachsenden Rohstoffen, wie Holz, ist zwar nahezu CO₂-neutral, kann aber auch nur in Ländern durchgeführt werden, die über größere Waldflächen verfügen. Das langsame Nachwachsen dieses Stoffes erfordert die Nutzung größerer Flächen, um einerseits immer genug Rohstoff für die Verbrennung zu haben und andererseits keine ökologischen Probleme zu verursachen.

Die Biomasse kann also offensichtlich nur einen geringen Anteil an der Energiegewinnung haben, da nicht genügend Anbaufläche auf der Welt vorhanden ist.

Neben den hier diskutierten Verfahren der Generierung von elektrischer Energie aus erneuerbaren Rohstoffen, nehmen die bekannten Möglichkeiten der Nutzung von Solarenergie (Photovoltaik, -thermie) bisher einen verschwindend kleinen Platz ein (unter

2 % der Welt-Energiegewinnung). Das Potential einer verbesserten Ausnutzung von Solarenergie wird deutlich, wenn man sich die von der Sonne auf die Erde abgestrahlte Energiemenge betrachtet (Abbildung 1.2). Jährlich gelangt eine Energie von $3 \cdot 10^{24}$ Joule von der Sonne zur Erde ($\sim 120'000$ Terawatt (TW)), das ist mehr als genug, um den totalen Primärenergieverbrauch (Total Primary Energy Supply, TPES) der Erde von $4,3 \cdot 10^{20}$ Joule (für 2002; ~ 13 TW) zu decken.^[4] In der Tat bedeutet das, dass in einer Stunde mehr Energie von der Sonne auf die Erde gelangt, als die Menschheit in einem ganzen Jahr verbraucht. Wenn diese Energiequelle besser erschlossen werden könnte, ließe sich ein großer Teil an fossilen Energieträgern einsparen, und das Energieproblem könnte sich zu einem wesentlichen Teil lösen lassen.

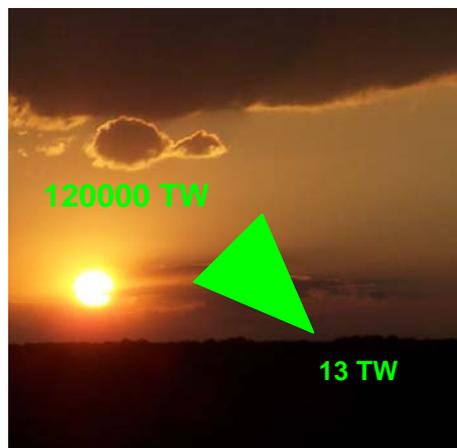


Abbildung 1.2: Jährliche Energieabstrahlung der Sonne und der Gesamtverbrauch der Erdbevölkerung

Die Sonnenenergie kann dabei entweder direkt oder indirekt genutzt werden. Die direkte Anwendung liegt in der Umwandlung von Sonnenlicht in elektrische Energie (Solarzelle), die im folgenden Kapitel näher erläutert werden soll. Ein großes Problem stellt zur Zeit aber noch die Speicherung der so gewonnenen elektrischen Energie dar, bis der Endverbraucher sie benötigt (z. B. in der Nacht). Ohne eine kosteneffiziente Speichermethode kann die Solarenergie nicht zur Primärenergiequelle der Menschheit aufsteigen. Die Batterietechnologie ist noch nicht so weit fortgeschritten, um für die gesamte Bevölkerung eine Speicherung so großer Energiemengen sicherzustellen.^[5] Eine indirekte Nutzung der Sonnenenergie besteht in der chemischen Umwandlung von Ausgangsstoffen in Reaktionsprodukte unter Einwirkung von Sonnenlicht, also der Speicherung solarer Energie in chemischen Bindungen. Dabei sollen vor allem alternative Energieträger hergestellt werden, wie das auch bei der Photosynthese der Pflanzen geschieht. Deshalb werden solche Umsetzungen auch allgemein unter der Bezeichnung „Reaktionen nach dem Vorbild der Natur“ zusammengefasst und sollen in Kapitel 1.3 näher erläutert werden.

Ein weiterer großer Hoffnungsträger für eine umweltfreundliche Energiegewinnung stellt die Nutzung von Wasserstoff dar. Bei der Reaktion von Sauerstoff und Wasserstoff entstehen in einer Brennstoffzelle elektrische Energie und Wasser - formal eine sehr saubere Reaktion. Allerdings gibt es noch einige Schwierigkeiten, die eine großtechnische und kommerzielle Anwendung der Wasserstoffbrennstoffzelle verhindern. So ist z. B. eine sichere Lagerung des „Brennmaterials“, z. B. flüssiger Wasserstoff, ein großes Problem. Eine alternative Lagerung mit geeigneten Feststoffspeichern (z. B. MOFs = metal organic frameworks) steckt noch in den Kinderschuhen.^[6,7] Außerdem sind das Elektrodenmaterial der Brennstoffzelle, die Nutzung eines langlebigen Elektrolyten und eine geeignete Membran Komponenten, die einer weiteren Optimierung durch Entwicklungen in der Materialforschung bedürfen.

Das wichtigste Problem besteht aber in der Gewinnung des nötigen Wasserstoffs. In der Natur kommt er elementar nur in einer großen räumlichen Verteilung vor. Die einfachste denkbare Reaktion, um Wasserstoff herzustellen, ist die Rückreaktion der Brennstoffzelle, also die Wasserzersetzung. Diese lässt sich bisher allerdings nicht effizient durchführen, da die lichtgetriebene Spaltung von Wasser nur in geringen Ausbeuten gelingt, und die Wasserspaltung mit elektrischer Energie sehr energieaufwändig ist. Ein derartiges Verfahren ist ohnehin nicht sinnvoll, wenn zur Erzeugung von Elektroenergie nicht erneuerbare Energiequellen verwendet werden. Einen Überblick über den aktuellen Forschungsstand zur chemischen Wasserstoffbildung soll in Kapitel 1.4 vermittelt werden.

Zusammenfassend lässt sich schlussfolgern, dass an einem bestimmten Ort der Erde immer die Energiegewinnung angewendet werden sollte, die auch kostengünstig vor Ort durchgeführt werden kann, um dem Anspruch der klimaschonenden Energiegewinnung zu genügen. Lange Transportwege für Verbrennungsmaterialien sind sowohl ökologisch als auch ökonomisch nicht Erfolg versprechend. Außerdem ist zu empfehlen, eine Mischung aus unterschiedlichen Energiequellen zu benutzen, um eine dauerhafte Versorgung mit Energie zu gewährleisten.

1.1. Solarzellen

Die allgemeine Funktionsweise einer Solarzelle besteht darin, eingestrahktes Sonnenlicht zu absorbieren und dadurch einen ladungstrennten Zustand zu erzeugen. Dieser ladungstrennte Zustand kann dann für die Erzeugung von elektrischer Energie genutzt werden. In der Praxis gibt es verschiedene Ansatzpunkte, Solarzellen aufzubauen. Auf die wichtigsten soll im Folgenden kurz eingegangen werden.

1.1.1. Die Halbleitersolarzelle

Herkömmliche Solarzellen bestehen aus anorganischen Halbleitermaterialien, wobei fast ausschließlich Silizium zur Anwendung kommt. Das Silizium wird mit anderen Metallen dotiert, um unterschiedlich aktive Schichten zu erzeugen. Einerseits werden dabei Fremdatome eingebaut, die ein Elektron mehr haben als für die Bindung im Halbleiterkristall nötig ist, wodurch ein Donor entsteht (n-dotierter Halbleiter). Und andererseits können Fremdatome eingebaut werden, die ein Elektron weniger als der ursprüngliche Halbleiter besitzen, wodurch ein Akzeptor entsteht (p-dotierter Halbleiter). Die "Löcher" im Valenzband, die in diesen p-dotierten Halbleitern enthalten sind, sorgen genauso für eine elektrische Leitfähigkeit, wie die überschüssigen Elektronen im n-dotierten Halbleiter. Der Aufbau einer Halbleitersolarzelle ist in Abbildung 1.3 skizziert. Durch die Einstrahlung von Licht werden durch den Photoeffekt Elektronen im n-Halbleiter in das Leitungsband angehoben. Damit diese jedoch auch in Form von Strom abgeführt werden können, muss ein elektrisches Feld existieren. Dieses wird durch die Kombination einer n- und einer p-dotierten Halbleiterschicht realisiert. Die Grenzfläche zwischen diesen beiden Schichten ist die sogenannte Raumladungszone, in der durch Photonenabsorption Elektronen-Loch-Paare getrennt und in Bewegung gesetzt werden. Die Elektronen werden zum n-Kontakt auf der "Sonnenseite" der Solarzelle beschleunigt, die Löcher in die entgegengesetzte Richtung zum p-Kontakt. So kann über den Kontakten ein elektrischer Strom abgegriffen werden. Ein Teil der Ladungsträger kann durch Rekombination in der Raumladungszone verloren gehen, wobei die Energie in Wärme umgesetzt wird.

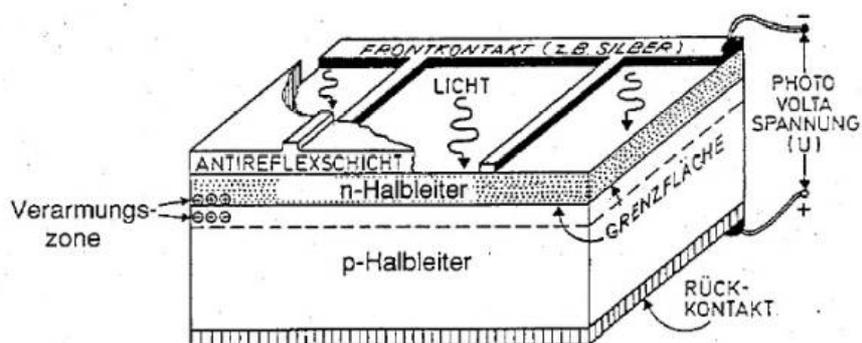


Abbildung 1.3: Aufbau einer Halbleitersolarzelle

Ein Nachteil dieses Aufbaus ist, dass das verwendete Material zwei wesentliche Aufgaben auf einmal übernehmen muss, nämlich die Absorption von Licht und die Ladungstrennung bzw. den Ladungsträgertransport. Bei der Herstellung muss also auf eine Optimierung beider Eigenschaften Rücksicht genommen werden. Weitere Nachteile sind die sehr

energieaufwändige Produktion von reinem Silizium und der gestiegene Siliziumpreis, da auch die Halbleiterindustrie viel von diesem Material benötigt.

Nur Solarzellen, die aus reinem Silizium bestehen, können Wirkungsgrade von bis zu 25 % erreichen.^[8-12] Diese Solarzellen sind aber mechanisch sehr empfindlich, sehr teuer und lassen sich nicht auf gekrümmten Flächen aufbringen. Um eine kostengünstige Produktion zu ermöglichen, wurde in neuester Zeit dazu übergegangen, amorphes oder „dreieckiges“ Silizium (mit Fremdatomen versetztes Si) zu verwenden, welches deutlich schneller und weniger energieintensiv herzustellen ist. Allerdings sinkt dabei der Wirkungsgrad deutlich ab.^[12-15]

1.1.2. Die organische oder Polymersolarzelle

Flexibilität und billige Produktionskosten sind die großen Vorteile von Polymersolarzellen. Diese Aggregate sind in einem Schichtsystem aufgebaut, das auf der Kombination verschiedener Polymere besteht (Abbildung 1.4).^[16,17] Diese sind elektrisch leitend und können sowohl Donor- als auch Akzeptor-Funktionen besitzen. Aufbau und Funktionsweise sind ähnlich wie in einer Halbleitersolarzelle, mit dem Unterschied, dass organische Komponenten die Halbleiterfunktionen, also die Ladungstrennung, übernehmen. Die Zelle wird fast immer auf einem Glas- oder Kunststoffsubstrat aufgebaut, das mit leitfähigem, optisch transparentem Indium-Zinn-Oxid (ITO) beschichtet ist, wodurch eine Bestrahlung mit Licht ermöglicht wird. Die photoaktive Schicht, üblicherweise eine Mischung aus einem elektronenleitenden und einem lochleitenden Polymer, wird zwischen der positiven (ITO) und der negativen Elektrode (Al, Ca oder Mg) eingebettet. Zur Verbesserung des Kontaktes wird häufig auf der positiven Elektrode eine Lochleiterschicht (PEDOT: PSS) aufgetragen.

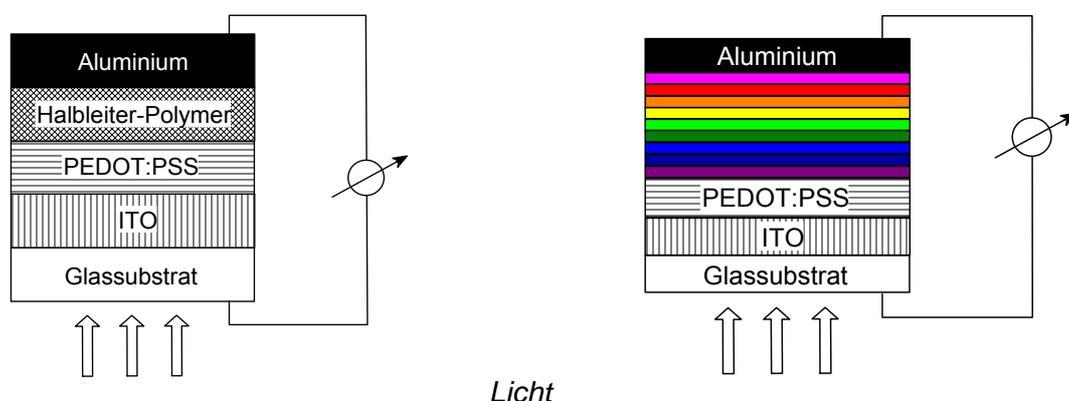


Abbildung 1.4: Schematischer Aufbau einer Polymersolarzelle und einer Tandemsolarzelle (PEDOT:PSS = Poly-4-ethylendioxythiophen:Polystyrensulfonat)

Nachteilig wirkt sich allerdings der niedrige Wirkungsgrad von max. 5 % aus,^[18-20] der auf einer geringeren Ladungsträgermobilität und einer schlechten Anpassung an das Sonnenspektrum beruht. Man versucht dies durch Aufbringen verschiedener Schichten an organischen Farbstoffmolekülen oder verschiedener Oligo- und Polymere, mit unterschiedlichen Absorptionsbereichen für Sonnenlicht, zu verbessern. Allerdings ist bei der Verwendung solcher Tandemzellen eine genaue Abstimmung des Ladungstransports zwischen diesen vielen unterschiedlichen Schichten sehr schwierig.^[21-23] Um effektive Schichten auf dieser Basis herzustellen, werden auch in diesem Fall die Polymerschichten im Hochvakuum auf ein transparentes Substrat (Glas oder Kunststoff) aufgedampft, das mit einer transparenten Elektrode (ITO) beschichtet ist. Dies ist technisch sehr aufwendig, langsam und somit relativ teuer.

Eine preiswertere Variante besteht in der Verarbeitung von Donorpolymeren mit Fullerenen als Akzeptoren. Diese Kombination zeichnet sich durch eine effektive Generierung ladungsgetrennter Zustände und eine einfachere Herstellung aus. Allerdings liegen die besten erreichbaren Wirkungsgrade nur bei ca. 4 %.^[16, 24]

1.1.3. Die Farbstoffsolarzelle (Grätzel-Zelle)

Die von Grätzel anfangs der 90er Jahre entwickelte Farbstoffsolarzelle (FSZ) ist wohl die wichtigste Konkurrenz für die Halbleitersolarzelle.^[25, 26] Die Vorteile liegen in der Vermeidung von energieaufwendigen Produktionsprozessen, der Verwendung von preisgünstigen Ausgangsmaterialien (Glas, TiO_2) und der Semitransparenz, was eine Anwendung als "stromliefernde Fensterscheibe" ermöglicht (Abbildung 1.5). Sie ist aus drei wesentlichen Komponenten aufgebaut: einem porösen Trägermaterial, dem Farbstoff und einem Elektrolyten.

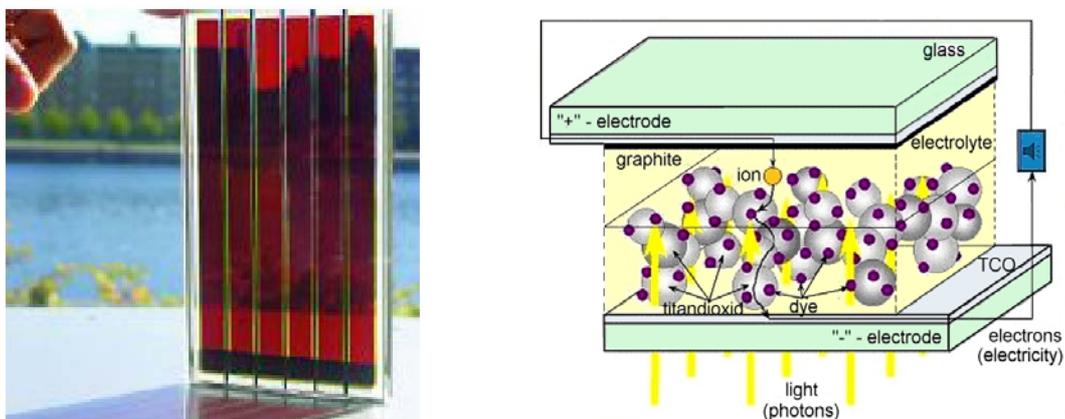


Abbildung 1.5: Eine Farbstoffsolarzelle makroskopisch und als Schema

Das Trägermaterial ist ein anorganisches Halbleiteroxid, normalerweise TiO_2 , welches in Kontakt mit einer durchsichtigen Elektrode (TCO = Transparent Conducting Oxide, oft ITO) steht. Der Farbstoff kommt aus der Klasse der Metallkomplexverbindungen und ist fast immer ein Rutheniumkomplex. Dieser ist durch Absorptionsprozesse oder chemische Bindungen direkt mit dem Halbleiter verbunden. Der Standardelektrolyt besteht aus einer Mischung aus Iodid/Triiodid in Acetonitril und sorgt für den Elektronen- bzw. Ionentransport zwischen den Elektroden. Als Gegenelektrode fungiert entweder ein Platindraht oder eine Graphitelektrode.

Der Farbstoff ist der wichtigste Bestandteil dieses Aufbaus, da er für die Absorption des Sonnenlichtes und somit für die Stromerzeugung verantwortlich ist. Deshalb muss er über spezielle Eigenschaften verfügen. So besitzt er zusätzliche Ankergruppen (z. B. Carboxylat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppen), die eine feste Verbindung zum Trägermaterial sicherstellen. Außerdem besitzt er die Eigenschaft, bei Lichtanregung in einen ladungstrennten Zustand überzugehen, und dabei ein Elektron in das Leitungsband des Halbleiters zu injizieren. Dabei geht das Rutheniumzentrum von der Oxidationsstufe +2 in die Oxidationsstufe +3 über. Um erneut ein Elektron in den Halbleiter injizieren zu können, muss das Rutheniumzentrum erst wieder zur Oxidationsstufe +2 reduziert werden. Dafür ist der Elektrolyt zuständig, bei dem das Iodid für die Reduktion sorgt, das dabei zu einem Triiodid oxidiert wird. Um den Kreislauf zu schließen, wird Triiodid an der Gegenelektrode wieder zu Iodid reduziert. Die aktuell besten Wirkungsgrade liegen bei etwa 11 %.^[27, 28] Die am häufigsten verwendeten Rutheniumkomplexe sind N3, Black-Dye und N719 (entspricht im wesentlichen N3) wie sie in Abbildung 1.6 dargestellt sind.^[29-31]

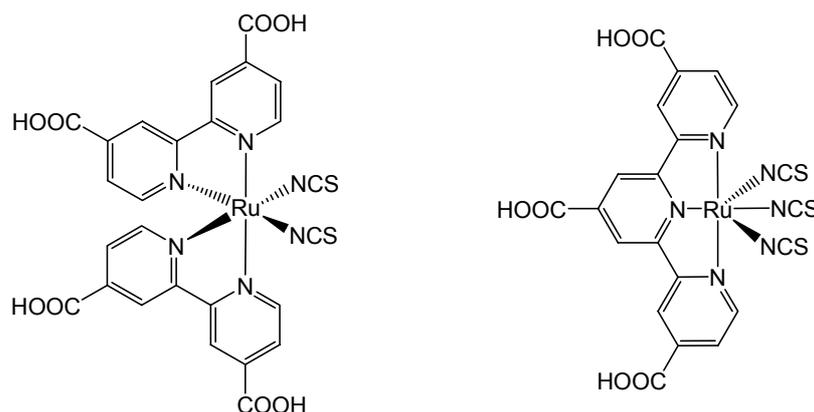


Abbildung 1.6: Chemische Struktur der Verbindungen N3 (links) und Black-Dye (rechts)

Diese Kombination aus mehreren Komponenten hat den Vorteil, dass die Lichtabsorption und der Ladungsträgertransport getrennt erfolgen und sich somit auch getrennt optimieren lassen.

Genauere Untersuchungen der grundlegenden Prozesse an der Oberfläche wurden mehrfach durchgeführt.^[32-35] Die Natur der Ankergruppe ist dabei von besonderer Bedeutung, da diese nicht nur eine feste Bindung mit dem Trägermaterial eingeht, sondern auch für eine effektive Elektronenübertragung geeignet sein muss.^[36] Die in der Grätzel-Zelle ablaufenden Prozesse sind in Abbildung 1.7 skizziert. Die Injektion von Elektronen erfolgt primär aus einem photoangeregten $^1\text{MLCT}$ -Zustand und sekundär aus einem $^3\text{MLCT}$ -Zustand des Rutheniumkomplexes auf einer Zeitskala im Femto- bzw. Picosekunden-Bereich.^[26, 32, 37] Der Elektronentransferprozess dominiert die Relaxationsmöglichkeiten des angeregten Zustandes aufgrund seiner Schnelligkeit. Die mögliche Rekombination der nun an der Oberfläche befindlichen Ladung mit dem Rutheniumkomplex ist gehemmt und tritt in einer Zeitskala von Millisekunden auf. Die Reduktion von Ru^{3+} zu Ru^{2+} durch ein Iodid-Ion ist deutlich schneller und liegt im Bereich von Nanosekunden. Dieser Sachverhalt macht das Iodid/Triiodid-System so einzigartig für die Effizienz einer Farbstoffsolarzelle.

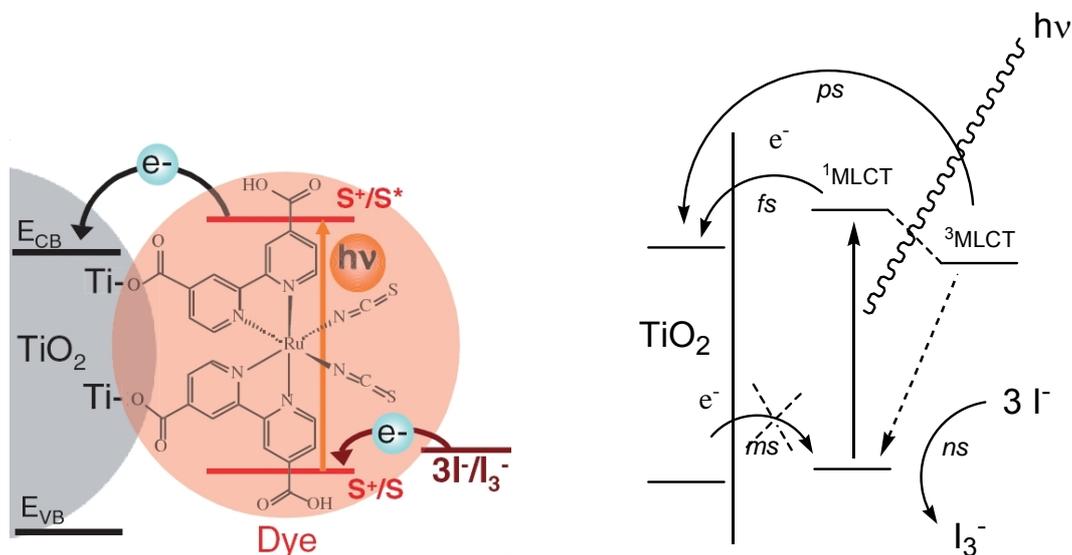


Abbildung 1.7: Schema der Elektronentransferprozesse an der Halbleiteroberfläche und die ermittelten Elektronenübertragungszeiten

Die Carboxylat-Gruppe stellt durch ihre gute Vermittlung des Elektronentransferprozesses eine ideale Ankergruppe dar. Die Delokalisierung des angeregten Zustandes reicht bis zum Leitungsband des Halbleiters. Phosphonat- und Sulfonat-Gruppen wurden ebenfalls getestet und zeigen eine deutlich verbesserte Stabilität bei der Verankerung, sind aber für eine Photostromgenerierung weniger effizient.^[38-42]

Neueste Forschungen zielen darauf ab, die Farbstoffe so zu variieren, dass sie auch im Infrarot-Bereich Licht absorbieren können (Abbildung 1.8). Ferner wird nach einem verbesserten Elektrolyten gesucht. Dieser ist momentan aufgrund mehrerer Nachteile der größte Schwachpunkt des Systems: Er führt zur Korrosion des umgebenden Materials, was

zu Problemen bei der Abdichtung und Versiegelung führt, und er zersetzt sich nach einiger Zeit, was somit die Langzeitstabilität herabsetzt. Außerdem bewirkt die intensive rotbraune Farbe eine Verringerung des Lichtdurchtritts im System, und das verwendete giftige Acetonitril besitzt eine nicht zu unterschätzende Flüchtigkeit. Alternative Elektrolytsysteme werden daher intensiv erforscht. Die vielversprechendsten Ansätze liegen zur Zeit in der Verwendung von ionischen Flüssigkeiten und neuen Redoxmediatoren auf Basis von Kobalt- oder Kupfer-Komplexen.^[43-46]

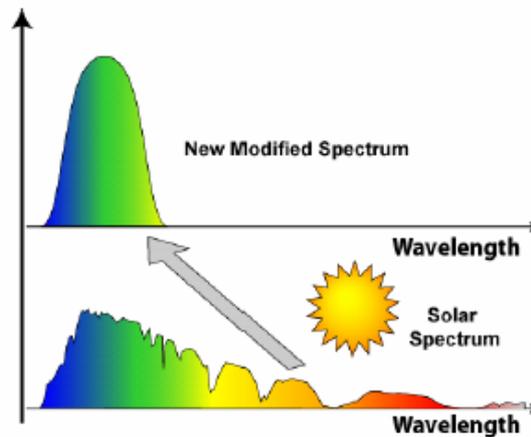


Abbildung 1.8: Solarspektrum (unten) und aktuell ausgenutztes Spektrum einer FSZ (oben)

1.1.4. Grundlagen der Photostrommessungen

Die Farbstoffsolarzellen wurden in Bestrahlungsexperimenten gezielt auf ihre Fähigkeit untersucht, Licht bestimmter Wellenlänge in elektrische Energie umzuwandeln. Dabei wurde der in Abbildung 1.9 schematisch dargestellte Versuchsaufbau verwendet, der im Institut für Technische Chemie der FSU-Jena eingesetzt wird, um inverse Messungen durchzuführen. D. h. die Bestrahlung erfolgt durch den Elektrolyten hindurch und nicht - wie üblich - von der äußeren Halbleiterschicht, da die Titanbleche, auf denen die TiO_2 -Schicht aufgebracht wird, nicht lichtdurchlässig sind (weitere Angaben siehe Kapitel 2.6). Im Elektrolytbad wird ein mit Farbstoff imprägniertes Titandioxidplättchen durch LED-Licht bestimmter Wellenlänge bestrahlt. Als Gegenelektrode dient ein Platindraht, um den Stromkreis zu schließen.

Als Resultat ergibt sich für jede untersuchte Anregungswellenlänge oder jedes Anregungsspektrum eine Strom-Spannungs-Kennlinie, wie sie ebenfalls in Abbildung 1.9 gezeigt ist. Aus ihr lassen sich einige charakteristische Parameter ablesen, die kurz erläutert werden sollen. Die Solarzelle liefert den maximalen Strom, wenn bei Beleuchtung Kurzschlussbedingungen (Spannung gleich Null) herrschen. Der sogenannte

Kurzschlussstrom I_{ph} (oder Photostrom) kann in diesem Fall von der Abszisse als Schnittpunkt mit der erhaltenen Kurve abgelesen werden.

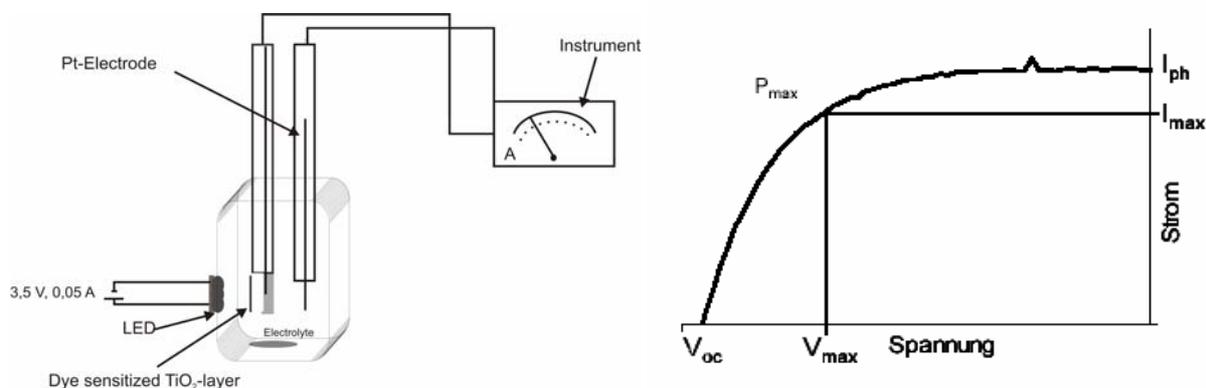


Abbildung 1.9: Aufbau der Messapparatur für Photostrommessungen und ein allgemeines Beispiel einer Strom-Spannungs-Kennlinie

Analog ergibt sich für Leerlaufbedingungen eine maximale Spannung, genannt Leerlaufspannung V_{oc} (oder Photospannung), bei der der Gesamtstrom, der in der Zelle fließt, gleich Null ist. Das maximale Produkt von Strom und Spannung wird als maximaler Leistungspunkt P_{max} bezeichnet. Bei diesem Punkt ist der Füllfaktor (FF) der Zelle am größten. Der Füllfaktor lässt sich nach folgendem Ausdruck berechnen: $FF = (I_{max} \times V_{max}) / (I_{ph} \times V_{oc})$. Die Gesamteffizienz der Solarzelle (η_{gl}) lässt sich jetzt anhand folgender Formel berechnen.

$$\eta_{gl} = \frac{P_{max}}{P_{Licht}} = \frac{I_{max} \times V_{max}}{P_{Licht}} = \frac{I_{ph} \times V_{oc} \times FF}{P_{Licht}}$$

Die Gesamteffizienz ist somit das Verhältnis zwischen maximaler Leistung der Zelle und der eingefallenen Strahlungsintensität P_{Licht} , welche durch ein Maximum begrenzt ist, das der Intensität der Sonne entspricht.

Ein weiterer wichtiger Parameter zur Charakterisierung von Farbstoffsolarzellen ist der IPCE-Wert (incident photon to current efficiency). Dieser Wert gibt das Verhältnis zwischen der Zahl der Elektronen im Stromkreis (n_{el}) zur Zahl der einfallenden Photonen (n_{ph}) bei einer bestimmten Wellenlänge λ wieder. Zur Berechnung kann folgende Gleichung herangezogen werden.

$$IPCE = \frac{n_{el}}{n_{ph}} = \frac{h \times c_{Licht} \times I_{ph}}{e \lambda \times \lambda_{Licht}} = \frac{1240 [eV \cdot nm] \times j_{ph} [\mu A \cdot cm^{-2}]}{\lambda [nm] \times \Phi [\mu W \cdot cm^{-2}]}$$

Dabei ist h die Planckkonstante, c die Lichtgeschwindigkeit, e die Elementarladung, j_{ph} die Kurzschlussstromdichte und Φ der Photonenfluss.

Für die Erzeugung von Photoströmeffekten ist eine Ladungstrennung im Farbstoffmolekül unerlässlich. Im nächsten Abschnitt sollen die theoretischen und photophysikalischen Grundlagen erläutert werden, die bei diesem Prozess ablaufen.

1.2. Photophysikalische Grundlagen der Ruthenium-Komplexverbindungen

1.2.1. Elektronentransferprozesse allgemein

Elektronentransferprozesse treten streng genommen in allen organischen und anorganischen Systemen auf, wenn sie durch Licht bestrahlt werden. Allerdings bezeichnet man sie hier als Elektronenübergänge, da sie innerhalb eines Moleküls erfolgen. In der Tat sind diese Prozesse für die Farbe aller chemischen Verbindungen verantwortlich. Im Falle von anorganischen Metallverbindungen lässt sich die Farbe der Verbindungen recht einfach über Molekülorbitalschemata herleiten, wie Abbildung 1.10 am Beispiel von oktaedrischen Koordinationsverbindungen demonstriert.^[47]

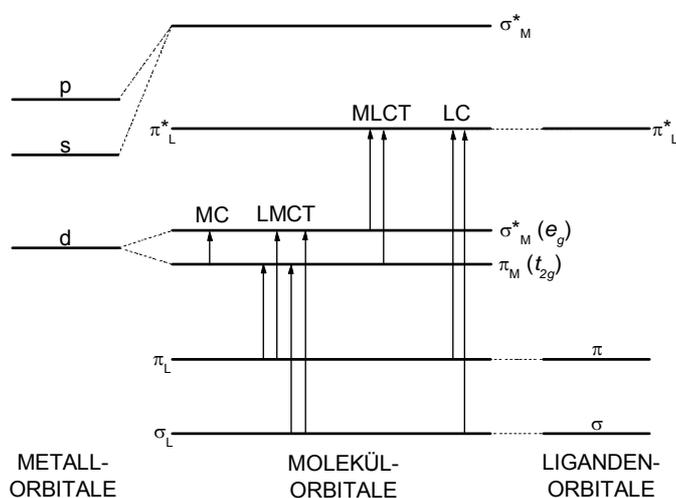


Abbildung 1.10: Molekülorbitaldiagramm für oktaedrische Koordinationsverbindungen mit den möglichen Elektronenübergängen

Die möglichen Elektronenübergänge in diesem System können parallel ablaufen, und je nach energetischer Lage können die Übergänge im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums auftreten. Häufig zu beobachtende Prozesse sind π - π^* -Übergänge in den Ligandorbitalen (oder auch ligand-centred (LC) Übergänge), d-d-Ladungsübergänge am Zentralmetallatom (oder auch metal-centred (MC) Übergänge),

Elektronenübergänge vom Liganden zum Metall (ligand-to-metal-charge-transfer (LMCT)) und Elektronenübergänge vom Metall zum Liganden (metal-to-ligand-charge-transfer (MLCT)). Letztere sind fast ausschließlich $d-\pi^*$ -Übergänge. Dabei kann es auch vorkommen, dass nach erfolgter Anregung ein weiterer Übergang von einem angeregten Zustand in einen energetisch niedriger liegenden angeregten Zustand stattfindet. Diese erste Art der Deaktivierung wird Intersystem Crossing (ISC) genannt. Weitere Deaktivierungsprozesse in diesen Systemen können aus den angeregten Zuständen lumineszent oder nicht lumineszent erfolgen (siehe auch Abbildung 1.12). Unter den strahlungslosen Prozessen versteht man vor allem thermische Relaxation, die vor allem durch Schwingungsrelaxation (NR = non radiative) und Internal Conversion (IC) ausgeführt wird. Die Gruppe der Strahlungsprozesse umfasst Fluoreszenz (F), wenn kein Spinwechsel stattfindet, und Phosphoreszenz (P), wenn die Relaxation durch ISC mit einem Wechsel des Spins verbunden ist.

Die Übertragung eines Elektrons von einem Donor (D) auf einen Akzeptor (A), welche räumlich getrennt voneinander vorliegen, wird ebenfalls als Elektronentransferprozess bezeichnet. Wird dieser Transferprozess von einem durch Licht angeregten Zustand durchgeführt, so spricht man von einem photoinduzierten Elektronentransfer (PET).

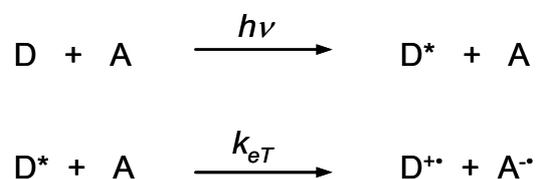


Abbildung 1.11: Anregung eines Donors (D) durch Licht gefolgt von einem Elektronentransfer (e^-T) zum Akzeptor (A)

Donor und Akzeptor können dabei sowohl getrennt, also ohne kovalente Bindung, voneinander vorliegen und frei beweglich sein, als auch kovalent miteinander verbunden sein. Für den Fall, dass zwischen D und A keine Verknüpfung besteht, spielt die Geschwindigkeit, mit der D und A wechselwirken bzw. nach einem Elektronentransferereignis wieder auseinander diffundieren, eine entscheidende Rolle für die beobachtete e^-T -Geschwindigkeit.^[48] Diese diffusionskontrollierten Reaktionen werden daher auch immer stark durch die Konzentration der teilnehmenden Reaktanden beeinflusst.

Im Falle des oktaedrischen Komplexrumpfes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ liegt ein System vor, in dem Akzeptor und Donor durch koordinative Bindungen sehr eng miteinander verknüpft vorliegen. Dabei dient das Metallzentrum als Donor und ein Ligand als Akzeptor. An diesem System,

das oft als Referenzsystem dient, wurden bereits eine Vielzahl an spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt, um die Geschwindigkeiten der Elektronenübergänge und die Art der beteiligten Orbitale zu bestimmen.^[47, 49-51] Zusammenfassend lässt sich daraus das in Abbildung 1.12 dargestellte Jablonski-Diagramm gewinnen.

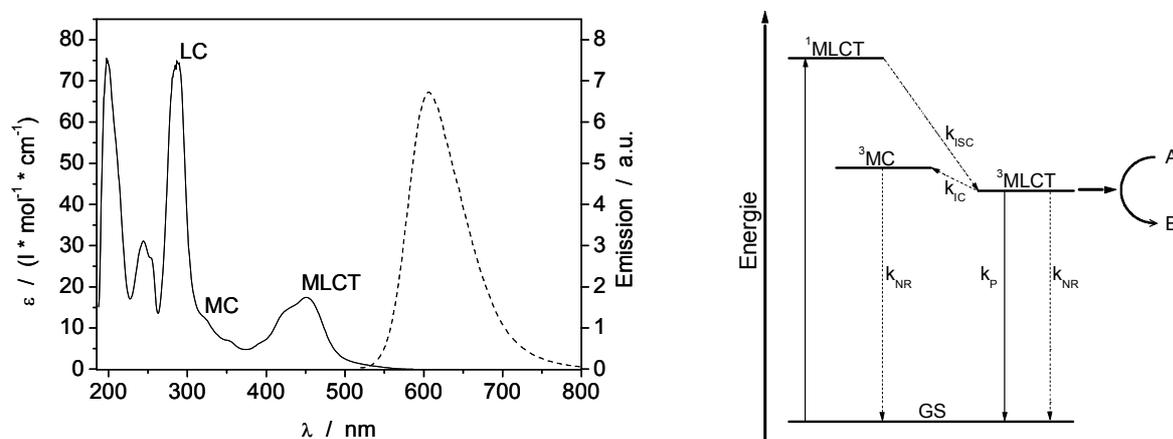


Abbildung 1.12: Absorptions-, Emissionsspektrum sowie Jablonski-Diagramm von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$

Das Absorptionsspektrum des Tris(2,2'-bipyridin)-ruthenium(II)-Kations zeigt im Bereich höherer Energien (185 nm, 285 nm) π - π^* -Übergänge der Liganden, die hohe Extinktionskoeffizienten aufweisen. Im sichtbaren Bereich liegt bei 450 nm ein Absorptionsmaximum, das einem Metall-Ligand-Ladungsübergang (MLCT) zugeordnet wird. Dieser energiearme Übergang wird bei Lichtanregung als erstes populiert und ist für die spätere Ladungstrennung essentiell. Er ergibt sich aus der Anregung eines Elektrons aus einem Ruthenium- d_M -Orbital des Grundzustandes (GS) in ein Ligand- π^*_L -Orbital, das an den Bipyridinringen lokalisiert ist. Zusätzlich sind schwache Absorptionsbanden bei 322 und 344 nm erkennbar, die spinverbotenen d-d-Übergängen zugeordnet werden können, d. h. metallzentrierte Übergänge (MC) wie z. B. die eines Elektrons von einem t_{2g} -Orbital in ein e_g -Orbital.^[50-52] Die breite Emission um 607 nm beruht auf der Phosphoreszenz eines $^3\text{MLCT}$ -Zustandes.

Das Intersystemcrossing (ISC) vom zunächst angeregten $^1\text{MLCT}$ -Übergang zum niedrigsten angeregten Zustand, einem $^3\text{MLCT}$, findet sehr schnell und mit einer Effizienz von nahezu eins statt, d. h. es treten keine Energieverluste durch thermische oder andere lumineszierende Deaktivierungsprozesse auf. Die weitere Deaktivierung des $^3\text{MLCT}$ -Zustands richtet sich nun nach den Eigenschaften des Komplexes oder den äußeren Bedingungen bzw. einer Kombination von beidem.

Der angeregte Zustand bleibt einige Nano-, manchmal auch Mikrosekunden bestehen, was bei Gegenwart eines geeigneten Reaktionspartners **A** lang genug ist, um eine Reaktion einzugehen. Ist kein Reaktionspartner zugegen, kann die Relaxierung des angeregten

$^3\text{MLCT}$ -Zustands zum Grundzustand einerseits durch strahlende Deaktivierung (Phosphoreszenz, k_P) oder andererseits durch strahlungslose Prozesse (k_{NR}) stattfinden. Im Allgemeinen ist es außerdem möglich, den $^3\text{MLCT}$ -Zustand thermisch durch „internal conversion“ (k_{IC}) zu deaktivieren. Dabei wird ein „energienaher“ ^3MC -Zustand populierte, von dem aus eine strahlungslose Deaktivierung erfolgen kann. Dies könnte jedoch zur Photozerersetzung unter Liganddissoziation führen. Es ist offensichtlich, dass das π -System des Liganden und seine Substituenten einen wesentlichen Anteil an der Effizienz der elektronischen Übergänge und der Stabilität des Komplexes besitzen. Das π -System beeinflusst dabei die energetische Lage der Orbitalübergänge, während sperrige Substituenten in der Nähe des Rutheniumzentrums eine hohe Photolabilität verursachen. Um das zu verhindern werden Rutheniumkomplexe vorzugsweise mit Liganden versehen, die eine möglichst große Aufspaltung zwischen $^3\text{MLCT}$ - und ^3MC -Zustand bewirken sollten und keinen sterischen Druck um das Rutheniumzentrum aufbauen. Allerdings ist eine Vorhersage der Auswirkung eines neuen Liganden auf die einzelnen Zustände nur schwer möglich.

Interessant werden die Systeme, wenn ein Ligand mehrere nur wenig elektronisch miteinander kommunizierende Orbitale aufweist, die zur Aufnahme eines photoangeregten Elektrons befähigt sind. Ein solcher Ligand ist Dipyrido-[3,2-a:2',3'-c]-phenazin (dppz). Dieser Ligand kann als eine Verknüpfung einer Bipyridin-Einheit mit einer Phenazin-Einheit betrachtet werden (Abbildung 1.13). Aus Berechnungen ergibt sich, dass das LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), also das niedrigste unbesetzte Molekülorbital, auf der Phenazin-Einheit lokalisiert ist und die nächst höher liegenden Orbitale LUMO+1 und LUMO+2 an der Bipyridin-Einheit lokalisiert sind.^[53-55]

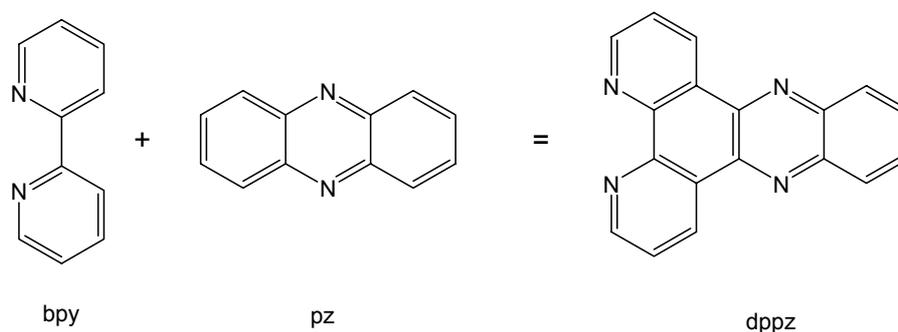


Abbildung 1.13: Struktureller Aufbau von dppz mit einer Bipyridin-(bpy)- und einer Phenazin-(pz)-Einheit

Untersuchungen am Komplex $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{dppz})]^{2+}$ deuten darauf hin, dass dieser aus zwei „elektronisch unabhängigen“ Einheiten besteht, bei dem ein $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -artiges Chromophor

mit einem phenazinartigen Elektronenakzeptor verbunden ist.^[56, 57] In photophysikalischen Untersuchungen konnte weiter gezeigt werden, dass ein MLCT-Übergang zunächst in die Bipyridin-Einheit des dppz-Liganden erfolgt, von dem aus ein weiterer Übergang in die Phenazin-Einheit möglich ist, wo das Elektron für einen kurzen Zeitraum quasi „gelagert“ werden kann. Der dppz-Ligand wird aufgrund der geringeren Energie des π^* -Orbitals der Phenazineinheit leichter reduziert als ein bpy-Ligand. Die Phenazin-Einheit ist außerdem nur leicht mit dem Rutheniumzentrum elektronisch gekoppelt. Das zeigt sich auch in der Emission von $[(bpy)_2Ru(dppz)]^{2+}$, die von einem angeregten Zustand an der Bipyridineinheit und nicht vom Phenazinteil erfolgt. Untersuchungen von Olson et al. weisen darauf hin, dass zwei MLCT-Zustände am dppz-Liganden vorliegen, ein „heller“ (lumineszierender) Zustand, der an der bpy-Einheit lokalisiert ist, und ein „dunkler“ (nicht-lumineszierender) Zustand, der hauptsächlich an der Phenazin-Einheit lokalisiert ist.^[58] Der sogenannte „helle“ Zustand soll in aprotischen Lösungsmitteln, und der „dunkle“ Zustand in protischen Lösungsmitteln energieärmer sein.

Der emittierende Zustand besitzt Triplettcharakter und wird durch Sauerstoff gequencht. Die Emission von $[(bpy)_2Ru(dppz)]^{2+}$ in stark basischer wässriger Lösung ist schwach und tritt in saurem oder neutralem Wasser gar nicht auf.^[57, 59]

Die Phenazinstickstoffatome des im Grundzustand neutralen dppz-Liganden sind nur sehr schwach basisch. Deshalb treten im Grundzustand keine Wasserstoffbrückenbindungen zu den umgebenden Wassermolekülen auf. Durch die negative Ladung, die nach Lichtanregung auf dem dppz-Liganden lokalisiert ist, werden die Phenazinstickstoffatome hinreichend basisch, um mit dem Lösungsmittel sehr schnell Wasserstoff-Brückenbindungen aufzubauen. Diese können das effiziente Quenchen des 3MLCT -Zustands von $[(bpy)_2Ru(dppz)]^{2+}$ in Wasser erklären.^[59-62]

Andere Erklärungsversuche gehen davon aus, dass ein temperaturbedingter Wechsel des emittierenden Zustandes aufgrund unterschiedlicher Entropien der angeregten Systeme für die erhaltenen Ergebnisse verantwortlich ist.^[63] Meyer et al. schlussfolgern das aus der temperaturabhängigen Lebenszeit. Zunächst steigt die Lebenszeit des angeregten Zustandes mit fallender Temperatur, so wie es für Ruthenium-Komplexe im allgemeinen üblich ist. Wird die Temperatur unter einen bestimmten Wert gesenkt, dann beginnt die Lebenszeit abzunehmen. Der "helle" Zustand ist demnach energetisch gesehen der höhere, wird aber durch die Entropie des Systems begünstigt, die in aprotischen Lösungsmitteln größer zu sein scheint.

Einige Arbeitsgruppen haben theoretische Berechnungen durchgeführt, die zeigen, dass der nicht emittierende Zustand auf der Phenazin-Einheit des dppz-Liganden kein MLCT-Zustand sondern ein π - π^* -Übergang ist, der eine thermische Relaxation bevorzugt.^[64, 65] Momentan

gibt es also keine einheitliche theoretische Erklärung für den Wechsel dieses Komplexes in den lumineszierenden oder nicht lumineszierenden Zustand. Neue analytische Methoden, wie die DFT-Rechnungen, zeigen nur die Komplexität dieses prinzipiell einfach aufgebauten Systems.

Der dppz-Ligand ist nahezu ideal planar. Die Phenazin-Einheit ist an der Peripherie des oktaedrischen Komplexrumpfes lokalisiert und kann daher gut mit der chemischen Umgebung wechselwirken oder davon beeinflusst werden. Diese strukturellen Eigenschaften ermöglichen der dppz-Einheit eine Interkalation in DNA. Dabei lässt sich der so genannte „light switch“-Effekt beobachten: In Wasser gelöst, zeigt $[(bpy)_2Ru(dppz)]^{2+}$, wie eben beschrieben, keine oder nur eine sehr schwache Lumineszenz. Interkaliert jedoch die Phenazin-Einheit des Ru-Komplexes in wässriger Lösung in DNA, wird ein starkes Ansteigen der Emission beobachtet. Es konnten Gleichgewichtsbindungskonstanten von bis zu $10^6 M^{-1}$ für das Aggregat [Ru]-DNA ermittelt werden.^[58, 66-70]

1.2.2. Neuere Ergebnisse bei Komplexverbindungen mit Ankerfunktionen

Mittlerweile existiert eine kaum noch überschaubare Anzahl an Rutheniumkomplexen mit unterschiedlichen Liganden. Besonderes Interesse haben Komplexe geweckt, in denen zumindest ein Ligand Carboxylatankerfunktionen besitzt, da diese an Titandioxid-Schichten binden und als Lichtsammelkomplexe in Farbstoffsolarzellen dienen können. Schmehl et al. untersuchten 1986 sehr intensiv die Serie von Komplexen $[Ru(dmbpy)_n(decb)_{3-n}](PF_6)_2$ mit $dmbpy = 4,4'$ -Dimethyl-2,2'-bipyridin und $decb = 4,4'$ -Di(ethoxycarbonyl)-2,2'-bipyridin und $n = 0 - 3$.^[71] Der Einfluss der beiden unterschiedlichen Liganden auf das Rutheniumzentrum wurde mit dem Ziel untersucht, eine energetische Beziehung zwischen dem Grundzustand und dem MLCT-Zustand/den MLCT-Zuständen mittels elektrochemischer und spektroskopischer Methoden aufzubauen. Dabei wurde auch die Beziehung zwischen 3MLCT - und 3MC -Zuständen in Verbindung mit Photosubstitutionsexperimenten, d. h. dem Verlust eines Liganden durch photoangeregte dissoziative Prozesse, untersucht. Interessanterweise konnte festgestellt werden, dass die homoleptischen Komplexe einer Photodissoziation unterlagen, während die heteroleptischen Komplexe dagegen inert sind. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Differenz zwischen MLCT- und MC-Übergang für heteroleptische Komplexe deutlich größer zu sein scheint als für homoleptische.

Mit den zuvor diskutierten Ergebnissen für den dppz-Liganden lässt sich ein erweitertes Termschema aufbauen, das in Abbildung 1.14 dargestellt ist.

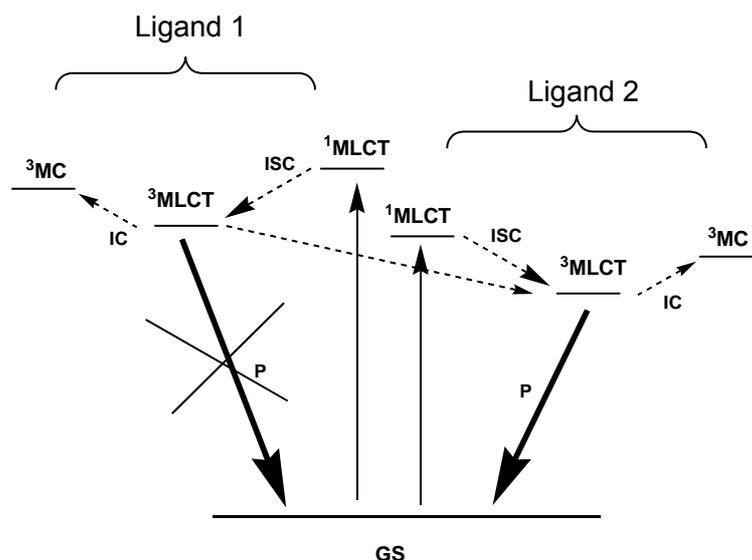


Abbildung 1.14: Jablonski-Diagramm für einen Ruthenium-Komplex mit zwei unterschiedlichen Liganden

Sind mindestens zwei unterschiedliche Liganden in einem Komplex enthalten, dann sind MLCT-Übergänge zu beiden denkbar; im oben erwähnten Fall sind das also dmbpy und decb. Eine Emission dürfte dabei aber nur vom niedrigst liegenden Zustand erfolgen, da immer eine Relaxation zu diesem auftritt. Schmehl weist dem $^3\text{MLCT}$ -Zustand des carboxysubstituierten Liganden decb den niedrigeren Energiewert zu. Zu diesem Zeitpunkt wurden noch keine Raman-Messungen durchgeführt, weswegen nur Annahmen zu der Lokalisierung der MLCT-Zustände aufgestellt wurden.

Mit der Auswahl und dem Design der peripheren Liganden der Ru-Einheit ist es möglich, die Richtung des Elektronentransfers zu bestimmen und die photophysikalischen bzw. photochemischen Eigenschaften des Komplexes einzustellen. Damit sollte auch eine Einflussnahme auf das Reaktionsverhalten der Komplexe möglich sein.

Neuerdings existiert mit der Resonanz-Raman-Spektroskopie eine Methode, mit der genaueste Untersuchungen über die Absorptionseigenschaften von Verbindungen möglich sind. Dabei kann untersucht werden, welche elektronischen Übergänge bestimmten Struktureinheiten zuzuordnen sind; d. h. auf welchen Liganden der $^1\text{MLCT}$ -Übergang bei einer bestimmten Anregungswellenlänge bevorzugt erfolgt. Es werden nur diejenigen Schwingungsmoden besonders verstärkt, die an den Strukturelementen lokalisiert sind, welche im elektronisch angeregten Zustand die stärkste Geometrieänderung bezüglich der Grundzustandsgeometrie erfahren. Somit lassen sich neue Erkenntnisse über den Aufenthaltsort des Elektrons im ladungstrennten Zustand gewinnen.

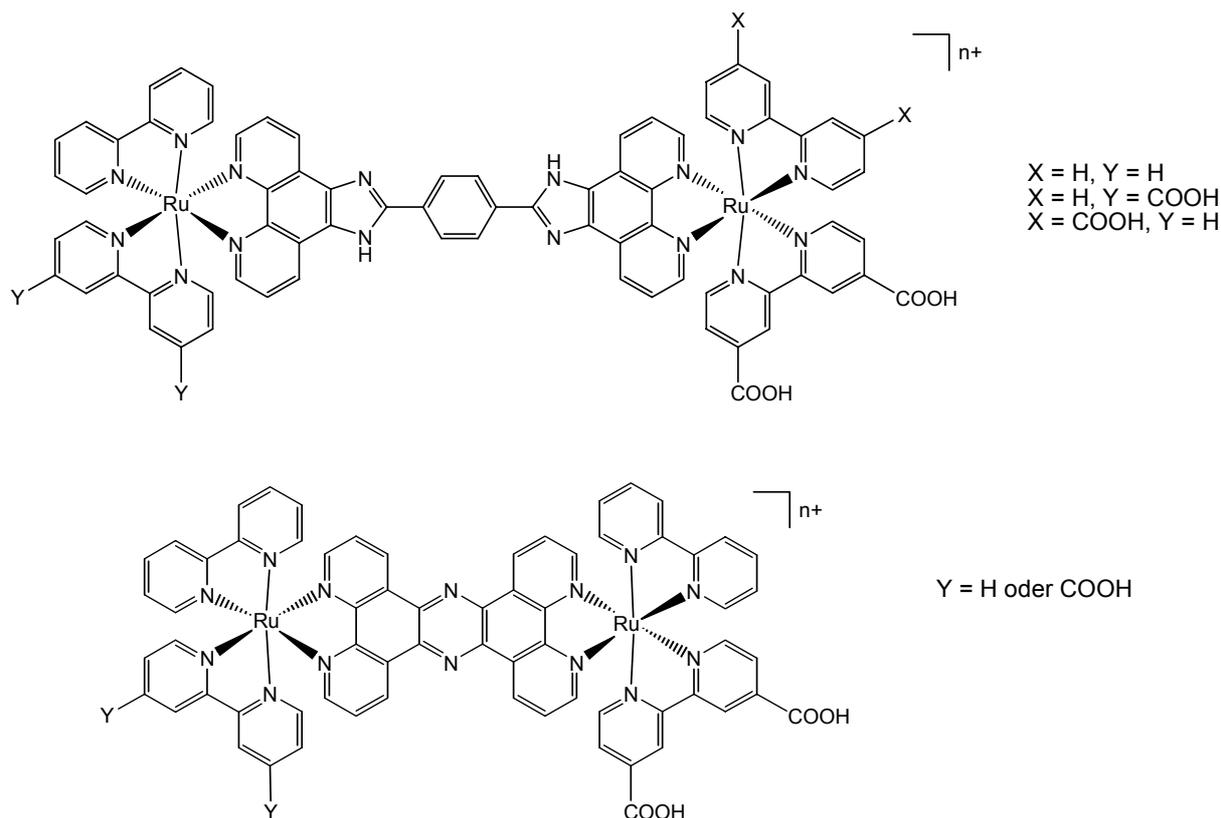


Abbildung 1.15: Brückenligandsysteme von Gholamkhas

Erste Untersuchungen zu Komplexen, die über Carboxylatankerfunktionen an TiO_2 gebunden wurden, sind bereits durchgeführt worden. In der Arbeit von Gholamkhas et al. sind über einen Brückenliganden sogar zwei Rutheniumzentren an die TiO_2 -Oberfläche gebunden worden (Abbildung 1.15).^[35] Diese Systeme zeigten eine schnelle interfaciale Injektion von Elektronen in das Leitungsband des Halbleiters; d. h. Photoströme mit IPCE-Werten von über 10 % können beobachtet werden. In Emissionsexperimenten konnte weiter gezeigt werden, dass durch die Verankerung an TiO_2 die Emission der Komplexe stark gequenchet wird. Die in homogener Lösung vermessenen Komplexe lassen vermuten, dass der niedrigste angeregte Zustand (und somit der emittierende) auf einem dcbpy-Liganden liegt und dass intramolekulare Ladungs/Energietransferprozesse von einem Ru-Zentrum mit reinen bpy-Liganden auf das Ru-Zentrum mit dcbpy-Ligand(en) auftreten. Eine starke elektronische Kommunikation zwischen Rutheniumkomplex und Halbleiter kann somit angenommen werden. Allerdings sind auch in dieser Arbeit keine Raman-spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt worden. Außerdem wurde nicht ermittelt, ob bei Wasserzugabe, also protischen Bedingungen, ein „light switch“-Effekt auftritt.

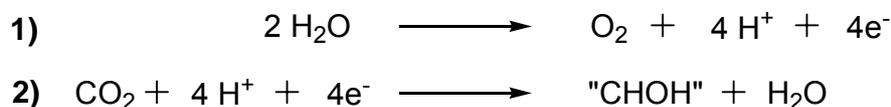
1.3. Übersicht über photokatalysierte Reaktionen

1.3.1. Das natürliche Vorbild – Die Photosynthese

Als Vorbild aller photokatalytischen Reaktionen, die in der Chemie angestrebt werden, dient die Photosynthese. In einer vereinfachten Reaktionsgleichung kann man sie wie folgt darstellen.



Die endergonische Reaktion, bei der Kohlendioxid verbraucht und Kohlenhydrate plus Sauerstoff gebildet werden, muss durch Sonnenenergie angetrieben werden. Die Reaktion lässt sich auch in zwei Teilschritten schematisch zusammenfassen. In einem Teilschritt wird Wasser an einem multinuklearen Manganzentrum zu Sauerstoff oxidiert. In einem anderen Teilschritt wird Kohlendioxid katalytisch durch das Enzym Rubisco (Magnesiumzentrum) reduziert. Die Wasseroxidation liefert dabei 4 Elektronenäquivalente und erfolgt in mehreren Stufen.^[72-74]



Protonen und Elektronen werden in energiereichen Zwischenverbindungen (ATP und NADPH) gespeichert. Die energiereichen Zwischenverbindungen geben ihrerseits die gespeicherte Energie wieder ab, um die Kohlendioxid-Reduktion an einem räumlich getrennten Reaktionsort anzutreiben. Dabei werden die Elektronenäquivalente erneut in mehreren Einzelschritten übertragen.

Die gegenwärtig verfügbaren artifiziellen Systeme zur Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie sind noch nicht effizient genug, die komplette Photosynthese nachzuahmen. Deshalb konzentrieren sich die Bemühungen der Forscher darauf, die Teilreaktionen zu untersuchen.^[75] Mehrere Ansätze dienen dazu, das Spektrum der möglichen Reaktionen auszuweiten und die Umsatzzahlen sowie die Langlebigkeit bekannter Systeme zu erhöhen. Der umweltpolitische Aspekt spielt auch hier eine große Rolle, so dass mehrere Hauptforschungszweige ausgemacht werden können: die Wasserzersetzung mit der lichtgetriebenen Wasserstoffsynthese, auf die in Kapitel 1.4 näher eingegangen werden soll, die Wasseroxidation zu Sauerstoff und die photokatalytische CO₂-

Reduktion. Außerdem gibt es noch eine Vielzahl an weiteren Untersuchungen, bei denen entweder spezielle Syntheseanwendungen oder der Abbau von Schadstoffen im Vordergrund stehen.

1.3.2. Systeme zur katalytischen CO₂-Reduktion

Die Reduktion des Treibhausgases CO₂ ist nicht nur für die Industrie eine wichtige Aufgabe. Ihre Anstrengungen zielen vor allem darauf ab, den CO₂-Ausstoß zu senken.^[76] Dazu sollen verschiedene Methoden, wie Senkung des Energieverbrauchs, Aufbau von Verbund- bzw. Netzwerksystemen, Umstellung auf alternative, emissionsärmere Reaktionswege, Erhöhung des Wirkungsgrades von Kraftwerken, Optimierung bestehender Synthesesequenzen bzw. Prozessströme und eine bessere Ausnutzung von Synergieeffekten angewendet werden. Die Speicherung von überflüssigem CO₂ in Speichergestein verschiebt die Problematik nur in die Zukunft, und die ökologischen Folgen sind noch nicht vorhersehbar.^[77] Sinnvoll wäre es, das entstandene CO₂ durch chemische Umwandlung erneut in möglichst langlebige Wertprodukte zu überführen. Erste Ansätze dazu wurden in der Literatur bereits vorgestellt.

Vor allem Rhenium-Komplexe sind vielversprechende Katalysatormoleküle für die photokatalytische Reduktion von CO₂. Sie zeigen ähnlich wie Ruthenium-Komplexe gute photophysikalische Eigenschaften und können MLCT-Übergänge besitzen, sofern ein geeigneter Ligand koordiniert ist. Die Strukturen dieser Verbindungen sind alle sehr ähnlich aufgebaut und besitzen die allgemeine Formel [Re^IX(diimine)(CO)₃] mit X = Br, Cl, SCN, PR₃ (Abbildung 1.16 links). Die verwendeten Diimine sind bpy-artige Liganden wie Bipyridin, Phenanthrolin, Bipyrimidin, dppz oder ähnliche.^[78-83]

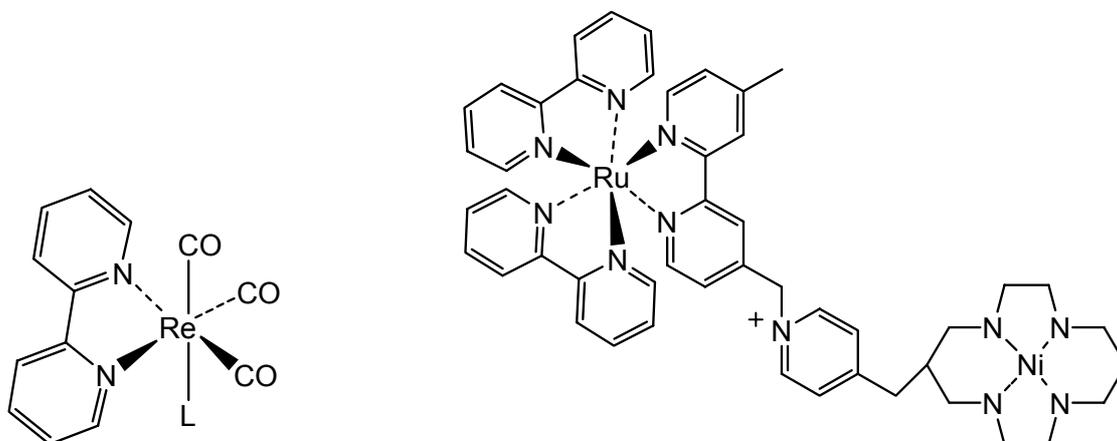


Abbildung 1.16: Beispiele für Komplexe, die eine CO₂-Reduktion durchführen können

Unter Lichteinwirkung wird in einem Zwei-Elektronen-Prozess CO_2 zu CO reduziert, das bei einer technischen Anwendung als Synthesegas, z. B. in der Fischer-Tropsch-Synthese, verwendet werden könnte. Die erforderlichen Reduktionsäquivalente werden von einem externen Elektronendonator bereitgestellt, oft wird dazu TEOA (Triethanolamin) verwendet. Rhenium-Komplexe sind aber prinzipiell nur in der Lage, Einelektronen-Reduktionen durchzuführen. Als Intermediat wird deshalb eine radikalische $[\text{CO}_2]^\cdot$ -Spezies angenommen, die dann in weiteren – meist ungeklärten Reaktionen - zu CO und CO_3^{2-} abreagiert.

Die ersten untersuchten Systeme zur CO_2 -Reduktion beruhten vor allem auf Kobalt- und Nickelkomplexen mit makrocyclischen Liganden, wie z. B. cyclam (Abbildung 1.16 rechts).^[84] Im Falle der Kobalt-Komplexe wird dabei ein Wechselspiel von Co^{II} -, Co^{I} - und Co^{III} -Intermediaten diskutiert.^[85] Durch die Übertragung von zwei Elektronen auf ein koordiniertes CO_2 -Molekül bildet sich ein CO_2^{2-} -Fragment, welches am Metallzentrum koordiniert ist und mit einem weiteren CO_2 -Molekül zu CO und CO_3^{2-} abreagiert. Dies steht mechanistisch im Gegensatz zu den Rhenium-Systemen, bei denen nur Einelektronenprozesse möglich sind. Im Falle der Kobalt- und Nickel-Komplexe ist für das Gelingen der Reaktion ein Rutheniumkomplex, vorzugsweise $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, als Photosensibilisator unerlässlich.^[86, 87] Durch Stoßprozesse überträgt der photoangeregte Ruthenium-Komplex die Energie auf das katalytisch aktive Metallzentrum. In anderen verwendeten homogenen Photokatalysatoren wird das Ru-Zentrum direkt an den Nickel-Komplex gebunden. Das so hergestellte dinukleare System stellte sich als effizienter heraus, da durch die Nähe der Reaktionspartner der intermolekulare Elektronentransfer deutlich verbessert wurde. Allerdings erfolgt die Reaktion immer noch sehr langsam und wird von den meisten Rhenium-Komplexen in ihrer Effektivität übertroffen.

Ein anderer Weg wurde an bestimmten Nickelverbindungen untersucht, die in der Lage sind, CO_2 mit organischen ungesättigten Systemen am Metall zu verknüpfen. Diese Umsetzungen liefern direkt neue Wertprodukte. Walther et al. konnten dabei verschiedene Umsetzungen mit Nickel, CO_2 , Alkenen und Alkinen oder ähnlichen Edukten durchführen.^[88-90] Ein Nachteil ist bisher, dass die meisten Reaktionen nicht katalytisch sondern nur stöchiometrisch durchgeführt werden können. Der Einfluss der weiteren Liganden um das Nickelzentrum ist dabei essentiell.

Auch Ruthenium- und Palladium-Komplexe wurden für die CO_2 -Reduktion eingesetzt. Allerdings erfolgt hier keine photochemische Aktivierung, sondern die Reduktion gelingt nur elektrochemisch.^[91-93] Ein Vorteil dieser Reaktionsfolge ist allerdings, dass im Falle von Ruthenium neben CO auch Produkte höheren Werts wie Methanol oder Ameisensäure gewonnen werden können.

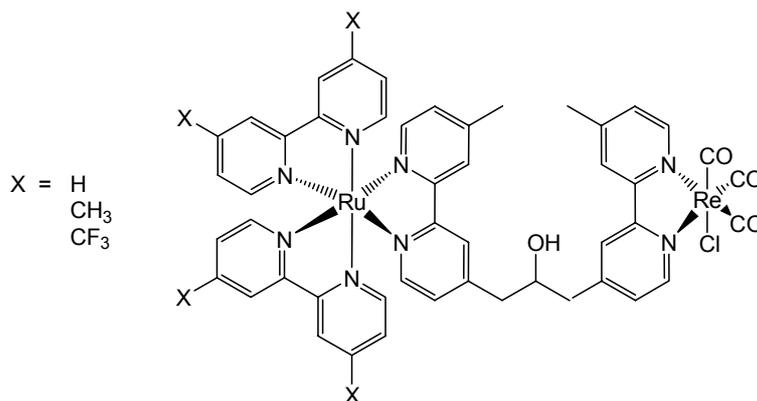


Abbildung 1.17: Beispiel eines dinuklearen Ru-Re-Komplexes für die photokatalytische CO₂-Reduktion

In neuesten Untersuchungen werden di- oder sogar multinukleare Komplexe aus der Verbindung von Ruthenium und Rhenium eingesetzt (Abbildung 1.17). Es zeigt sich eine erstaunliche Abhängigkeit der katalytischen Aktivität vom Substitutionsmuster am peripheren Liganden.^[94, 95] Der dinukleare Ru-Re-Komplex mit CH₃-Endgruppen zeigt dabei die höchste Aktivität, gefolgt vom Komplex mit X = H. Der Komplex mit CF₃-Endgruppen zeigt fast keine Aktivität mehr. Ziel der Arbeiten war es, Ruthenium-Komplexe durch einen geeigneten Brückenliganden an Rhenium-Komplexe kovalent zu binden, da die bisher verwendeten Rhenium-Komplexe nicht oder nur sehr wenig im sichtbaren Bereich absorbieren. In den aufgebauten supramolekularen Aggregaten kann jetzt Licht im sichtbaren Bereich absorbiert werden, und es kommt zu einer Ladungstrennung auf der Rutheniumseite, wobei das Elektron vorwiegend auf dem Brückenliganden lokalisiert ist. Durch einen externen Elektronendonator, der das Rutheniumzentrum von der Oxidationsstufe +3 zur Oxidationsstufe +2 reduziert, kann das Elektron auf dem Brückenliganden „gefangen“ werden und wird in einem Folgeschritt (Elektronentransfer) auf die Rheniumseite übertragen. Dort kann es die gewünschte CO₂-Reduktion durchführen. Eine Begründung für den unterschiedlichen Einfluss der Endgruppe auf die katalytische Aktivität konnte in diesen Arbeiten noch nicht geklärt werden.

1.3.3. Systeme zur katalytischen Alkoholoxidation

Die Oxidation von Wasser erfordert - wie schon erwähnt - die Abgabe von 4 Elektronen aus dem oxidierten Sauerstoff ($2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- + \text{O}_2$). Eine Vereinfachung dieser Teilreaktion der Wasserspaltung ist die Alkoholoxidation, die die Abgabe von nur zwei Elektronen aus dem gebundenen Sauerstoff erfordert. Für die Alkoholoxidation bietet sich großtechnisch das katalytische Metall Palladium an, das für diese Anwendung auch in vielen Beispielen eingesetzt wurde.^[96-99] Allerdings erfolgt hier die Aktivierung immer nur thermisch bei hohen

Temperaturen. Ein neuer Reaktionsweg, der niedrigere Temperaturen erlaubt, wurde von Beller et al. kürzlich beschrieben (Abbildung 1.18).^[100, 101]

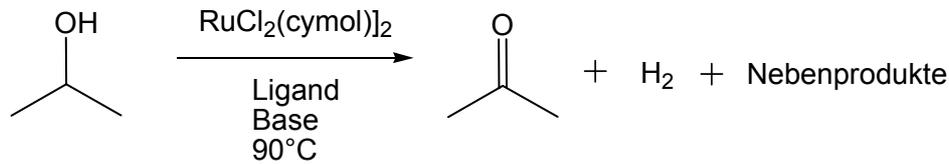


Abbildung 1.18: Katalytische Alkoholoxidation an einem Ruthenium-Zentrum

Sie benutzen Ruthenium-Katalysatoren, die aus $[\text{RuCl}_2(\text{cymol})]_2$ und einem Steuerligand in situ gebildet werden. In einer basischen Isopropanollösung erfolgt bei 90°C die Isopropanoloxidation, die zu Aceton und Wasserstoff führt. Als Liganden wurden verschiedene Phosphine und Amine eingesetzt, wobei sich zweizählige NN-Chelatliganden (z. B. tmeda = Tetramethylethylendiamin) als sehr effektiv herausgestellt haben. Als katalytisch aktive Spezies lässt sich daher ein mononuklearer Ruthenium-Komplex der Form $[(\text{NN})\text{RuCl}(\text{cymol})]^+$ annehmen.

Bis jetzt liegen noch keine Erkenntnisse vor, ob eine photokatalytische Alkoholoxidation möglich ist.

1.4. Stand der Forschung zur lichtgetriebenen Wasserstoffproduktion

Wasserstoff soll in absehbarer Zeit den Brennstoff der Wahl darstellen. Leider kommt er in der Natur nur in sehr geringen Mengen vor, so dass eine Gewinnung weder ökonomisch noch ökologisch sinnvoll ist. Daher muss Wasserstoff erst unter dem Einsatz anderer Energiequellen erzeugt werden. Im Wesentlichen kommt dabei die Wasserspaltung durch Elektrolyse zum Einsatz (Abbildung 1.19). Die erforderliche Energie wird zur Zeit fast ausschließlich aus fossilen Energieträgern oder durch Kernenergie gewonnen, was ebenfalls ökologisch und ökonomisch fragwürdig erscheint.

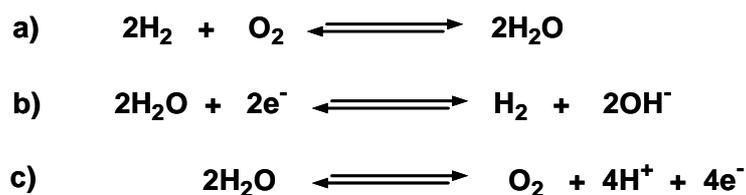


Abbildung 1.19: Brennstoffzellenreaktion a) und Teilreaktionen bei der Wasserspaltung: Katode b), Anode c)

Einen anderen Ansatzpunkt stellt die Gewinnung von Wasserstoff durch lichtgetriebene Reaktionen dar, in denen aus einem Ausgangsstoff (vorzugsweise Wasser) und einem photoaktiven Katalysator Wasserstoff erzeugt wird. Eine Kombination der beiden Teilreaktionen b) und c) (Abbildung 1.19), aktiviert durch homogene Photokatalysatoren, ist besonders schwierig zu realisieren, weil bei Teilreaktion b), also der Reduktion, zwei Elektronen verbraucht werden, bei Teilreaktion c), also der Oxidation, aber vier Elektronen entstehen. Deshalb versuchen Wissenschaftler zunächst Modellsysteme für die Teilreaktionen zu finden, um dann später eine Kombination der beiden anzustreben. In diesem Kapitel soll auf die Teilreaktion der Wasser-Reduktion näher eingegangen werden, die für die vorliegende Arbeit eine besonders wichtige Rolle spielt. Auf einen detaillierten Überblick über die Wasseroxidation muss aus Platzgründen verzichtet werden. Die angeführten Review-Artikel sollen aber einen ersten Einstieg in das Thema gewährleisten.^[102-107]

Bisher sind zwei Varianten der Wasserstoffproduktion mittels homogener Photokatalysatoren erfolgreich durchgeführt wurden. Zum einen existieren mehrere Beispiele für Multikomponenten-Systeme, und zum anderen wurden multinukleare Komplexverbindungen eingesetzt. Über heterogene Photokatalysatoren, die aus Wasser Wasserstoff generieren, liefern die aufgeführten Arbeiten einen Überblick.^[108-114]

1.4.1. heterogene Multikomponenten-Systeme

Die ersten erfolgreichen photochemischen Experimente zur Wasserstofferzeugung gelangen mit Multikomponenten-Systemen. Dabei wurde eine Kombination aus photoaktiven Stoffen, Redoxmediator, Elektronendonator und katalytisch aktiver Spezies eingesetzt, wie in Abbildung 1.20 schematisch dargestellt ist.

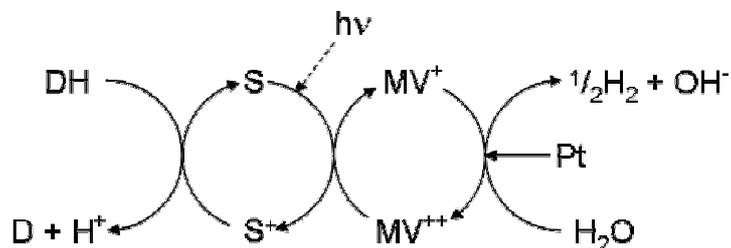


Abbildung 1.20: Dreikomponenten-System zur Reduktion von Wasser

Ein durch ein Photon angeregter Photosensibilisator (S) ist befähigt, einen Elektronenakzeptor (hier z. B. Methylviologen MV) zu reduzieren, der dann an der Oberfläche eines Katalysators (z. B. Platin) Wasser zu Wasserstoff reduziert und dabei selbst wieder oxidiert wird. Der oxidierte Photosensibilisator wird durch einen externen

Elektronendonator (DH) regeneriert.^[115, 116] Oft wird als Photosensibilisator das Rutheniumkomplex-Kation $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ eingesetzt. Wie schon in Kapitel 1.2.1 erwähnt, geht dieses durch Lichtanregung in einen ladungstrennten Zustand über, der mit folgender Formel beschrieben werden kann: $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^-)]^{2+}$. Bei Anwesenheit eines geeigneten Reaktionspartners erfolgt jetzt der Übergang des Elektrons auf einen Akzeptor, wie z. B. Methylviologen. Aber auch andere Metallkomplexe auf Basis von Rh(III)- bzw. Co(II)-Polypyridinkomplexen sind erfolgreich eingesetzt worden.^[117-121] Damit der Ruthenium-Komplex wieder in der katalytischen Reaktion aktiv werden kann, muss er durch einen Elektronendonator wieder in die Ruthenium(II)-Spezies überführt werden. Diese Rolle übernimmt z. B. Triethanolamin (TEOA) oder Cystein, aber auch EDTA und Ascorbinsäure sind verwendet worden.^[122, 123]

Die höchste TON wurde von Lehn et al. erreicht.^[117] Zur Anwendung kam ein System aus $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, TEOA, $[\text{Rh}(\text{bpy})_3]^{3+}$ und dem Platinprecursor K_2PtCl_4 zur Erzeugung von max. 110 mol Wasserstoff pro mol Ruthenium.

Ein aktuelles Beispiel wurde von MacDonnell vorgestellt, das aus einem Ruthenium-Photosensibilisator besteht, der zur Lagerung von bis zu vier Elektronen befähigt ist.^[124, 125] Durch Kombination mit Triethylamin und einer Palladium- bzw. Platinverbindung (bpyMCl_2) konnte bei Lichteinwirkung eine Wasserstoffentwicklung festgestellt werden.^[126] Die maximalen TON-Werte liegen zur Zeit bei ca. 60.

Ein großer Nachteil der Multikomponenten-Systeme besteht darin, dass für einen erfolgreichen photoinduzierten Elektronentransfer die zu reagierenden Partner durch Stoß- und Diffusionsprozesse erst zusammengeführt werden müssen. Dabei finden zum einen weniger Stöße statt, als gewünscht, was zu einem Effizienzverlust führt. Zum anderen finden auch Stöße zwischen unerwünschten Reaktionspartnern statt, womit die Anzahl an Nebenprodukten erhöht und die Effizienz weiter herabgesetzt wird. Um die Stoßwahrscheinlichkeit zu erhöhen, müssen die Konzentrationen der Reaktanden in Lösung hochgehalten werden. Hierbei ist aber zu beachten, dass die optische Durchlässigkeit für Licht noch gewährleistet sein muss.

1.4.2. Homogene multinukleare Komplexverbindungen

1.4.2.1. Der Brückenligand

Ein anderer Ansatz zur katalytischen Wasserstoffproduktion liegt in der direkten Verknüpfung eines photoaktiven Zentrums (dem Photosensibilisator) mit einem katalytisch aktiven Zentrum (Abbildung 1.21). Durch die vorgegebene Nähe beider Zentren sollte ein eventueller Energie- bzw. Elektronenübergang viel effektiver erfolgen, als das in den Multikomponenten-Systemen der Fall ist.

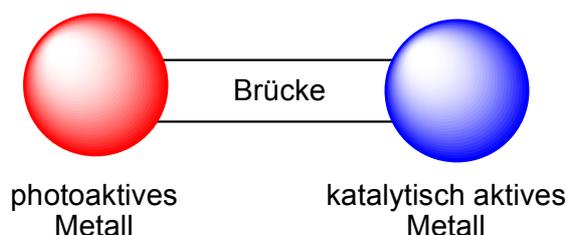


Abbildung 1.21: Schematische Darstellung einer heterodinuklearen photoaktiven Metallkomplexeinheit

Die Verbindung zwischen den beiden Metallzentren wird dabei durch einen Brückenliganden hergestellt, der genau auf die erforderliche Anwendung angepasst sein muss; nur so kann eine hohe Effektivität des Systems gewährleistet werden. Ein geeigneter Brückenligand besitzt dabei folgende Eigenschaften:

- Der Abstand zwischen beiden Metallzentren wird durch seine Länge bestimmt.
- Durch seine Geometrie bestimmt er die Struktur der supramolekularen Einheit.
- Durch seine Koordinationssphären trägt er dazu bei, die spektroskopischen und Redox Eigenschaften der Metall-Ligand-Einheit zu bestimmen.
- Die elektronische Kommunikation zwischen beiden Metallzentren kann durch seine elektronischen Eigenschaften kontrolliert werden.

Letztere Eigenschaft lässt sich mit der Superaustausch-Theorie beschreiben, die die Wechselwirkung zwischen Orbitalen der Metalleinheiten über das Bindungsgerüst des Brückenliganden erklärt. Durch Überlappung der jeweiligen Metallorbitale mit den Orbitalen des Brückenliganden findet eine Wechselwirkung zwischen den beiden Metalleinheiten statt. Diese äußert sich entweder in einem Elektronentransfer (unter Beteiligung der niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale (LUMO) des Brückenliganden) oder in einem Loch-Transfer (unter Beteiligung der höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMO) des Brückenliganden).^[127-132]

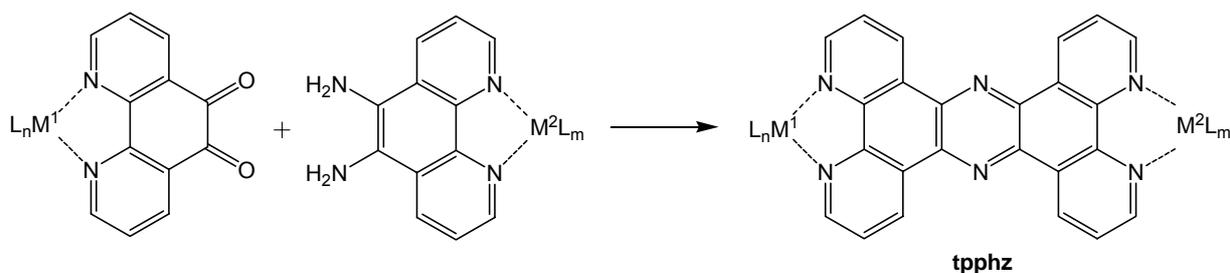


Abbildung 1.22: Schrittweiser Aufbau von heterodinuklearen tpphz-Komplexen

Das Ausmaß der Wechselwirkung zwischen beiden Metallzentren ist abhängig von der Überlappung sowie der Energiedifferenz zwischen den relevanten Metallorbitalen und den LUMO/HOMO-Orbitalen des Brückenliganden. Elektronentransferprozesse sind bei Brückenliganden mit energiearmen leeren π^* -Orbitalen denkbar. Im Gegensatz dazu werden Brückenliganden mit energiereichen besetzten π -Orbitalen Lochtransfer-Mechanismen bevorzugen.

Der Ligand Tetrapyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*:3'',2''-*h*:2''',3'''-]phenazin (tpphz), ist eines der am besten untersuchten Systeme.^[133] Er besitzt eine zentrale Phenazineinheit, an die 4 Pyridinringe anneliert sind. Aus dieser Kombination entsteht ein Brückenligand, der zwei Bipyridin-Sphären zur Koordination von Metallzentren bereitstellen kann. Das vollständig konjugierte π -System erlaubt eine effektive Überlappung mit koordinierten Metallorbitalen und bewirkt zusätzlich eine Planarität des Liganden, die zu wohldefinierten Abständen zwischen den Metallzentren führt. Damit lässt sich eine genaue Konformation der entstehenden supramolekularen Strukturen vorhersagen. Ein wesentlicher Nachteil des Liganden ist seine fehlende Selektivität bei der Koordination unterschiedlicher Metallzentren sowie seine Schwerlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln.

Daher wird zur Koordination zweier verschiedener Metalle der tpphz-Brückenligand schrittweise aufgebaut (Abbildung 1.22). Damit ließen sich bisher verschiedene homo- und heterodinukleare Ru-Ru, Os-Os, Ru-Os, Ru-Co, Ru-Pt, und Ru-Pd-Komplexe herstellen (Abbildung 1.23).^[134-139]

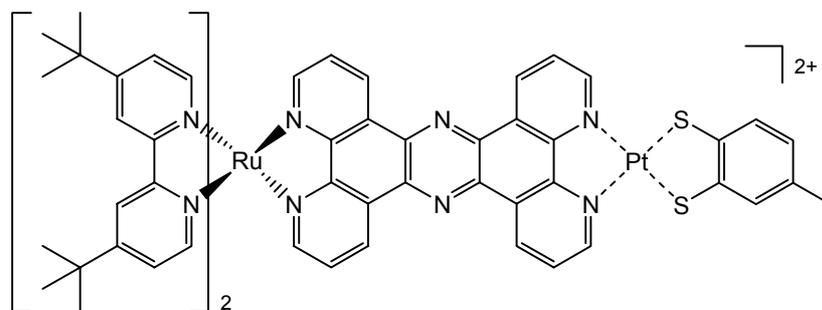


Abbildung 1.23: Struktur des von Eisenberg synthetisierten Ru-tpphz-Pt-Komplexes^[138]

Das System [Ru(tpphz)Pt] von Eisenberg enthält schon eine Verbindung aus photoaktivem Metallzentrum mit einem katalytisch aktiven Metallzentrum. Allerdings wurde dieser Komplex nie in einer katalytischen Anwendung getestet.

Weiterhin konnten auch Rutheniumdendrimere mit bis zu 10 Rutheniumzentren oder Hexagonstrukturen mit dieser Strategie, und das sogar enantioselektiv, aufgebaut werden (Abbildung 1.24).^[140-145]

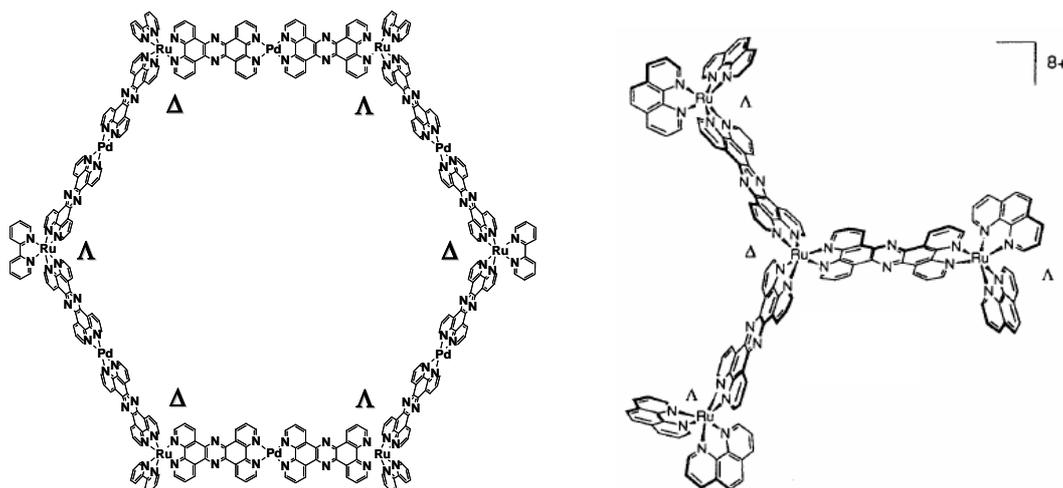


Abbildung 1.24: Struktur eines „metallorganischen Rades“^[144] und eines Rutheniumdendrimers mit vier Ru-Zentren^[141]

Verschiedene Arbeitsgruppen haben dinukleare Komplexe der Form $[(bpy)_2M(tpphz)M(bpy)_2]^{4+}$ ($M = Ru, Os$) mit Methoden der zeitaufgelösten Spektroskopie, der Elektrochemie und mit photophysikalischen Standardmethoden untersucht.^[134, 141, 146] In diesen Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass im Grundzustand zwischen den beiden Metallzentren eine schwache Kopplung besteht. Außerdem liegt der niedrigste emittierende MLCT-Zustand jeweils auf der tp-phz-Brücke. Dabei kann jedoch, wie im zuvor erwähnten Fall des $[(bpy)_2Ru(dppz)]^{2+}$ -Komplexes, zwischen zwei unterschiedlichen MLCT-Zuständen unterschieden werden. Der $MLCT_1$ -Zustand befindet sich an der Bipyridin-Einheit von tp-phz, und ist hauptsächlich in die Absorptionsprozesse involviert.

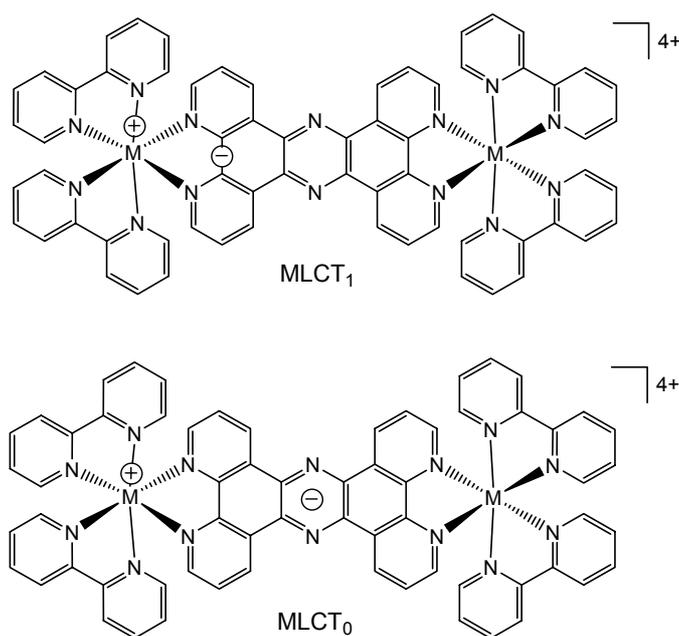


Abbildung 1.25: MLCT-Übergänge in dinuklearen tp-phz-Komplexen

Hingegen ist der energieärmere MLCT₀-Zustand auf der Pyrazin-Einheit von tpphz lokalisiert und bestimmt bei Raumtemperatur die Emissionseigenschaften (Abbildung 1.25).^[58, 147, 148]

Wegen der Ähnlichkeit der spektroskopischen Eigenschaften kann der dppz-Ligand in weiteren Experimenten als gutes Modell für den tpphz-Liganden genommen werden.

Die hier aufgeführten Ergebnisse zeigen, dass der Brückenligand tpphz als eine molekulare Komponente im supramolekularen System angesehen werden muss, dessen spezifische elektronische Energieniveaus in Elektronen- oder Energietransferprozessen aktiv teilnehmen können.

Die Einzigartigkeit dieses Brückenliganden wird deutlich, wenn man die Arbeiten von Rau et al. zugrunde legt.^[139] Der dinukleare Ru(tpphz)Pd-Komplex ist in der Lage, Wasserstoff zu produzieren, während der analoge Bipyrimidin-Komplex keine Aktivität zeigt (siehe Abbildung 1.26). Die Suche nach geeigneten Brückenliganden ist somit essentiell für den intramolekularen Ansatz der Photokatalyse.

1.4.2.2. Beispiele für die photokatalytische Wasserstoffproduktion in intramolekularen Systemen

Die besonderen Eigenschaften von tpphz konnte sich unsere Arbeitsgruppe zu Nutze machen, um mit einem Elektronen- und Protonendonator an einem Ru-Pd-Komplex photochemisch Wasserstoff zu erzeugen (Abbildung 1.26).

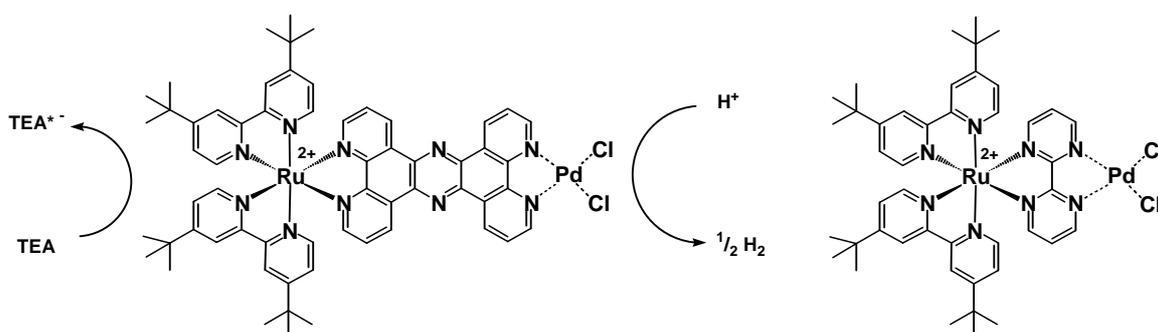


Abbildung 1.26: Wasserstoffproduktion mit einem Ru-tpphz-Pd-Komplex; der analoge Ru-bpym-Pd-Komplex ist inaktiv^[139]

Der umfassend charakterisierte Komplex [(tbbpy)₂Ru(tpphz)PdCl₂](PF₆)₂ geht - gelöst in Acetonitril - bei Bestrahlung mit Licht in einen ladungsgetrennten Zustand über, bei dem das Elektron sehr wahrscheinlich auf dem Brückenliganden (in der Phenazin-Einheit) sitzt, wie mit EPR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. Bei Gegenwart eines Elektronendonors, wie z. B. Triethylamin, wird das intermediär entstandene Ruthenium(III) zu

Ruthenium(II) reduziert, und das Elektron kann für längere Zeit auf dem Brückenliganden festgehalten werden. Sind Protonen in der Umgebung, können diese zu Wasserstoff reduziert werden. Die Anwesenheit des Palladiumzentrums ist essentiell für die Reaktion und wird damit erklärt, dass das Elektron von der Phenazin-Einheit des Brückenliganden weiter zum Palladium transferiert wird und dann am katalytischen Zentrum die Wasserstoffproduktion abläuft. Die publizierten Werte für eine TON von 56 (in einer Acetonitrillösung mit 2 M Triethylamin (TEA)) sind derzeit die weltweit besten für so ein intramolekulares System. Durch Optimierung der Reaktionsparameter (Verwendung einer Mischung aus 34:1 Acetonitril:Wasser mit 2 M TEA) sind aber TON-Werte von über 200 möglich.^[149]

Andere intramolekulare Systeme wurden von den Arbeitsgruppen von Brewer, Sakai und Hammarström bearbeitet. Brewer et al. stellten Systeme vor, in denen zwei Ru-Einheiten über Brückenliganden koordinativ mit einer IrCl_2 - bzw. RhCl_2 -Einheit verbunden wurden (Abbildung 1.27).^[123, 150-152] Ziel war es, mit der Einführung von zwei Ruthenium-Einheiten in Gegenwart eines geeigneten Elektronendonors eine Zweielektronenreduktion eines Substrates unter Lichteinwirkung zu ermöglichen. Mit diesem System kann Wasserstoff erzeugt werden, allerdings sind keine TON-Werte aufgeführt.

Hammarström et al., in Zusammenarbeit mit Åkermark, stellten Systeme vor, die das biomimetische Modell des Aktivzentrums der Eisenhydrogenase kovalent mit einem $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ - oder $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ -Komplexrumpf verknüpfen (Abbildung 1.27). Ziel war es, den lichtangeregten Ru-Komplex durch das dinukleare Eisenzentrum oxidativ zu quenchen, wodurch eine reduzierte Eisenspezies entstehen sollte. Dieser Prozess sollte sich nach der Regeneration des Ru-Photosensibilisators durch einen externen Elektronendonator wiederholen, um ein zweites Elektron auf die Eisenhydrogenaseeinheit zu übertragen.^[153-155] Bisher konnte aber keine Wasserstoffproduktion an diesem System nachgewiesen werden. Wahrscheinlich liegt das an der stabilen Koordination der Carbonylliganden am dinuklearen Eisenzentrum, was im natürlichen Vorbild (der Eisenhydrogenase) nicht der Fall ist. Dort bleibt eine Koordinationsstelle unbesetzt, sodass ein Substratmolekül koordiniert werden kann. Neueste Forschungen dieser Gruppe zeigen aber, dass eine Kombination von Ruthenium und Palladium erneut zu einer Wasserstoffproduktion führt; TON-Werte von 40 sind möglich.^[156] Allerdings gehen sie dabei von der Bildung von kolloidal verteiltem Palladium aus, welches für die Wasserreduktion verantwortlich ist. Somit ist dieses Katalysatorsystem eher den Multikomponenten-Systemen zuzuordnen.

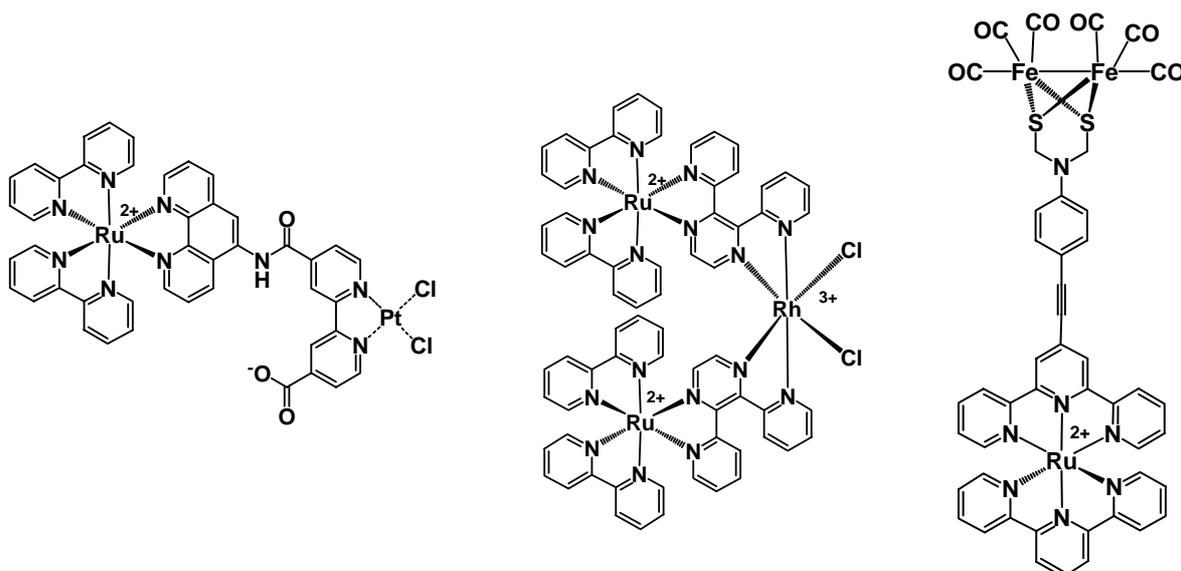


Abbildung 1.27: Weitere Beispiele für eine katalytische Wasserstoffproduktion an Komplexen nach Sakai (links), Brewer (Mitte) und Hammarström (rechts)

Sakai et al. stellten Systeme vor, in denen ein Ruthenium-Komplexrumpf durch kovalente Bindung an ein Platinzentrum gebunden ist (Abbildung 1.27). In diesen Systemen ist es möglich, mit dem Elektronendonator EDTA (Ethyldiamintetraessigsäure) eine photochemische Wasserstofferzeugung durchzuführen. Die publizierten TON-Werte liegen bei 2,4.^[157]

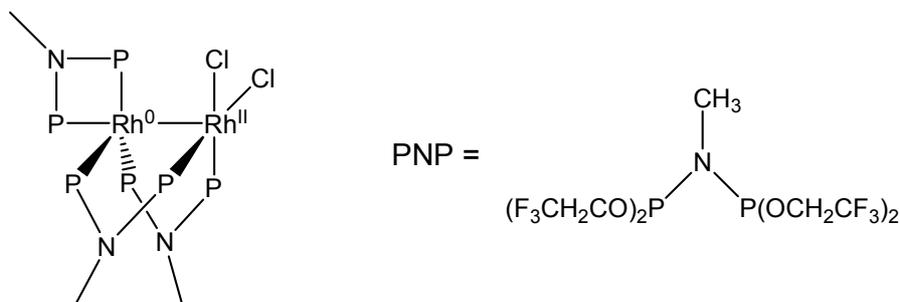


Abbildung 1.28: Rhodium-Dimer zur photokatalytischen Wasserstoffproduktion

Neueste Ergebnisse der Arbeitsgruppe von Nocera et al. zeigen, dass eine intramolekulare Wasserstoffgenerierung auch an Rhodium-Dimer-Komplexen möglich ist (Abbildung 1.28).^[158-160] Dabei wird durch Anlagerung von HCl oder HBr eine hydridische Spezies erzeugt, die dann unter Lichteinwirkung Wasserstoff abgibt. Essentiell für diese Reaktion ist die Anwesenheit einer „Halogenfalle“, die überschüssiges Halogen entfernt und aus dem $\text{Rh}^0\text{Rh}^{\text{II}}$ -Precursor die katalytisch aktive Rh^0Rh^0 -Spezies erzeugt. Allerdings sind bisher keine TON-Werte angegeben worden.

Die bisher vorgestellten homogenen Systeme zeigen, dass es prinzipiell möglich ist, Wasserstoff auf photochemischem Wege katalytisch zu erzeugen. Die aktuellsten Daten legen nahe, dass bei intramolekularen Systemen höhere TON-Werte als bei den intermolekularen Systemen erzielt werden können. Die Gewinnung von Wasserstoff aus Wasser stellt sich aber immer noch als ein Problem heraus, da die aktivsten Komplexe relativ schlechte Löslichkeiten in Wasser aufweisen. Dieser Nachteil könnte durch die Einführung löslichkeitsfördernder Gruppen, wie Carboxylat-Gruppen, behoben werden.

Weil eine homogene Reaktionsführung für die großtechnische Industrie nachteilig ist, ist eine Fixierung des Photokatalysators auf einen heterogenen Träger wünschenswert. Auch hier können Ankerfunktionen, wie Carboxylat-Gruppen, helfen, photoaktive Ru-Komplexe auf Oberflächen zu binden. Dabei muss aber sichergestellt werden, dass bei Einführung der Ankergruppen die photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften nicht signifikant geändert werden.

Eine erste katalytische Anwendung von TiO_2 -fixierten Rutheniumkomplexen wurde von T. J. Meyer et al. vorgestellt, um lichtgetriebene organische Umsetzungen daran durchführen zu können.^[161] Sie zeigten, dass eine Alkoholoxidation an einem dinuklearen Ru-Ru-Komplex möglich ist, wie es in Abbildung 1.29 dargestellt ist. Als Verbindungsligand wurde 2,3-Bis(2-pyridyl)-pyrazin eingesetzt, der niedrig liegende π^* -Orbitale besitzt und somit eine gute Kommunikation zwischen beiden Metallzentren erlaubt. Es wird postuliert, dass während des katalytischen Kreislaufs das zunächst vorliegende katalytische Zentrum $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}_2$ zu $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{=O}$ oxidiert wird, welches dann die Oxidation von Isopropanol durchführt.^[162] Die freiwerdenden Elektronen werden über das zweite Rutheniumzentrum in den TiO_2 -Träger übertragen. Die so generierte photoelektrochemische Halbzelle wird mit einer zweiten Halbzelle verbunden, in der eine Protonenreduktion an einem Platindraht abläuft. Ein Nachteil dieses Konzeptes ist, dass die entstehenden Protonen in der Lösung der ersten Halbzelle nicht abgeführt werden. Dies verändert den pH-Wert und dürfte bei längerer Reaktionszeit für eine Instabilität des Systems sorgen, die zu einem Ablösen des Ru-Komplexes von der Schicht führen könnte, da die Carboxylatankergruppen in saurem Milieu ihre Stabilität an der TiO_2 -Schicht verlieren.

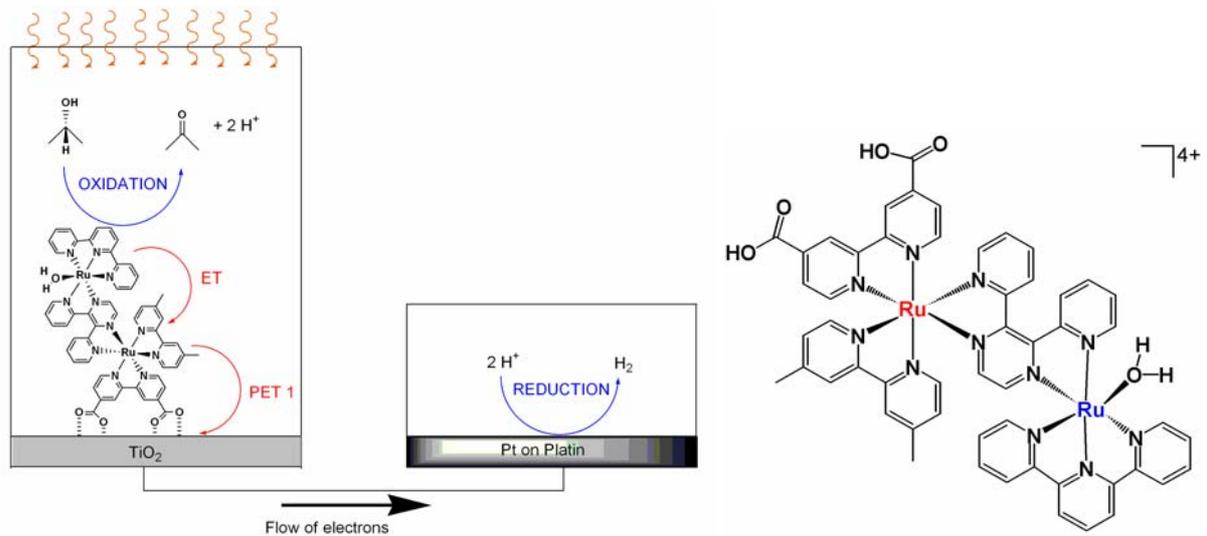


Abbildung 1.29: Aufbauprinzip einer photoelektrochemischen Zelle und Struktur des dinuklearen Rutheniumkomplexes

In einer Weiterentwicklung wurden daher Phosphonat-Gruppen eingesetzt, da sie eine stabile Anbindung der Komplexe in schwach saurer wässriger Lösung sicherstellen.^[163] Dabei wurden allerdings zwei mononukleare Ru-Komplexe verwendet, wobei der eine als Lichtsammereinheit und Energieüberträger eingeführt wurde und der andere für die katalytische Umwandlung verantwortlich ist, und auch das in Abbildung 1.29 dargestellte tpyRu-OH₂-Fragment trägt.

1.5. Ziele der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist es, neue heterosupramolekulare Photokatalysatoren herzustellen, die für Reduktions- und Oxidationsprozesse eingesetzt und die mit Hilfe peripherer Ankergruppen an TiO_2 -Oberflächen fixiert werden können. Mit modernen spektroskopischen Methoden sollen neue Einblicke in die Elektronentransferprozesse in den mit Licht angeregten Systemen gewonnen werden.

Dazu sollen folgende experimentelle Untersuchungen durchgeführt werden:

Eine Serie von Komplexen der Formel $[\text{Ru}(\text{dmc})_n(\text{tbbpy})_{3-n}](\text{PF}_6)_2$ mit $n = 0-3$ soll hergestellt, umfassend charakterisiert und mit Raman-spektroskopischen Methoden untersucht werden. Die Beziehung zwischen Struktur und photophysikalischen Eigenschaften soll ermittelt, sowie der Einfluss einer unterschiedlichen Anzahl an Ankergruppen untersucht werden.

Neue mononukleare Polypyridyl-Ruthenium-Modellkomplexe mit Ankergruppen (COOH , SO_3H) sollen synthetisiert, strukturell untersucht und im Hinblick auf ihre photophysikalischen Eigenschaften untersucht werden. Die Fixierung dieser Verbindungen an TiO_2 -Oberflächen soll durch Messungen ihrer Photostromaktivität ergänzt werden. Eine Variation der Elektrolytzusammensetzung soll erfolgen, um Alternativen zu bisher verwendeten System zu erkunden.

Mit der Synthese mononuklearer Komplexe mit unterschiedlichen Brückenliganden (vorzugsweise tpphz und bpym) soll die Synthese von dinuklearen Komplexen mit unterschiedlichen Metallzentren (hauptsächlich Pd und Ru) eingeleitet werden.

Die daraus entstandenen heterodinuklearen Komplexe sollen in Photokatalysen, zum einen für die Protonenreduktion und zum anderen zur Isopropanoloxidation, unter verschiedenen Bedingungen getestet werden.

Die dinuklearen Komplexe sollen weiter an TiO_2 -Schichten gebunden werden, wodurch folgender supramolekulare Aufbau erreicht werden soll:



Die katalytische Aktivität dieser Aggregate an der Schicht soll ebenfalls untersucht werden.

2. Spezieller Teil

Zum Aufbau supramolekularer Aggregate ist es notwendig, geeignete Liganden einzusetzen, die für eine stabile Verknüpfung der einzelnen Bausteine sorgen. Wie in der Einleitung schon erwähnt wurde, sind Auswahl und Design der peripheren Liganden von Ruthenium-Komplexen besonders wichtig, um die photophysikalischen bzw. photochemischen Eigenschaften der Komplexe einzustellen. Eine möglichst effektive Fixierung der Metallkomplex-Einheiten an eine Titandioxidschicht könnte z. B. mit dem Liganden Dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridin erreicht werden. Unterschiedliche Brückenliganden, die den Abstand zwischen zwei Metallen auf beiden Seiten dieser Liganden justieren und die in ihren elektronischen Eigenschaften einstellbar sind, sollen eine thermodynamisch stabile Koordination der Metallzentren ermöglichen. Dabei sollen die photophysikalischen Eigenschaften des photoaktiven Metallzentrums nicht wesentlich beeinflusst werden, aber die Aktivität des Katalysezentrums steuerbar sein. Dafür stellte sich Tetrapyridophenazin als besonders geeignet heraus, da dieser Brückenligand außergewöhnliche strukturelle und elektronische Eigenschaften besitzt. Variierbare Substituenten mit unterschiedlichem sterischen Anspruch könnten dann dazu führen, dass selektive Bindungstaschen entstehen, die die Eigenschaften dieses Ligandsystems modifizieren.

2.1. Synthese und Struktur der verwendeten Liganden

2.1.1. Synthese von 4,4'-Dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridin (dmcb)

Die Herstellung von dmcb (siehe Abbildung 2.1) ist prinzipiell in der Literatur bekannt. Allerdings wurden leichte Änderungen gegenüber den Literaturvorschriften verwendet, um die Ausbeute der entsprechenden Zwischenprodukte zu erhöhen.^[164-166]

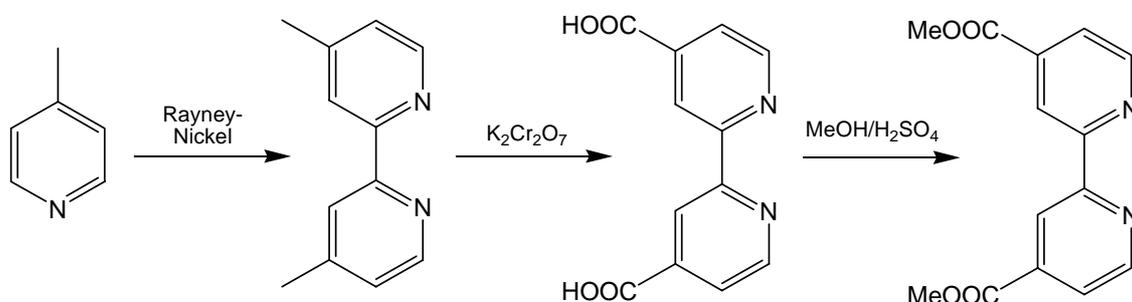


Abbildung 2.1: Synthese von dmcb ausgehend von 4-Methylpyridin

Ausgehend von 4-Methylpyridin lässt sich in einer Nickel-katalysierten Reaktion 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin herstellen,^[167] welches anschließend durch Oxidation mit Kaliumdichromat in 4,4'-Dicarboxy-2,2'-bipyridin (dcbpy) überführt werden kann.^[168] Die anschließende Veresterung zum dmcb erfolgt in 80 % Ausbeute.^[169] ¹H-NMR- und Massenspektroskopie bestätigen die Reinheit des entstandenen Produktes und stimmen mit den Daten aus der Literatur überein.

2.1.2. Synthese von 1,10-Phenanthrolin-5,6-derivaten

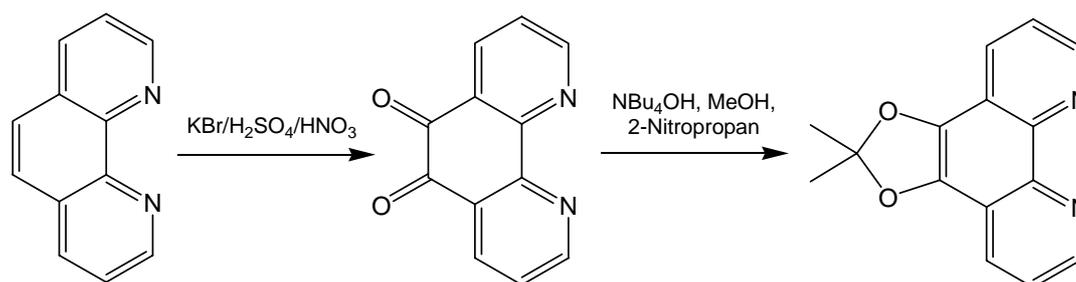


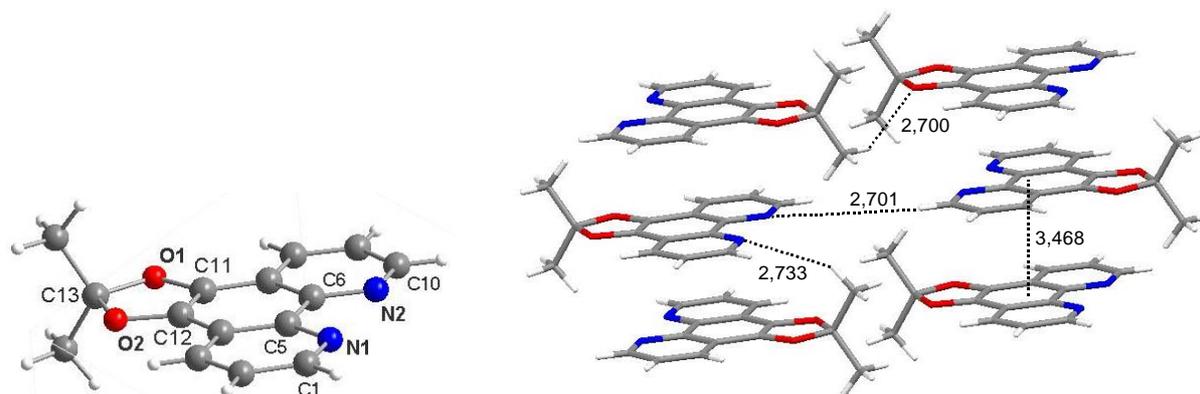
Abbildung 2.2: Synthese der Verbindung 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolo[4,5-f]-1,10-phenanthrolin **L1**

Die Synthese von 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion (phenO₂) wurde ausgehend von 1,10-Phenanthrolin nach Literaturangaben in einer Mischung aus Kaliumbromid, konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure durchgeführt.^[170] Die anschließende Aufarbeitung lieferte in ca. 80 % Ausbeute ein gelbes Produkt, dessen Reinheit mit ¹H-NMR- und Massenspektroskopie analysiert werden konnte.

Wegen der hohen Reaktivität der Diketogruppe in bestimmten Umsetzungen, wie z. B. bei der Lithiierung, war es notwendig, diese Gruppe ausreichend zu schützen, um Nebenreaktionen zu unterbinden. Als Schutzgruppe bietet sich das Diketal des Acetons an. Bei der Reaktion von phenO₂ mit 2-Nitropropan und Tetrabutylammoniumhydroxid in methanolischer Lösung entsteht in guten Ausbeuten von 60 % das gewünschte geschützte Produkt (Abbildung 2.2).^[171] Seine NMR- und MS-Daten stimmen mit denen der Literatur überein. Durch Kristallisation in Chloroform/n-Dekan wurden schwach gelbe Nadeln erhalten, die einer Röntgenkristallstrukturanalyse zugänglich waren; das Ergebnis ist in Figur 2.1 dargestellt.

Die C-N- bzw. C-O-Bindungsabstände und die Winkel im Molekül entsprechen den Erwartungswerten. Der Phenanthrolingrundkörper besitzt immer noch aromatischen Charakter. Interessanterweise wird im Kristallverband eine Überstruktur ausgebildet, die sich durch mehrere schwache Wechselwirkungen erklären lässt. Zunächst kommt es zu einer π - π -Wechselwirkung zwischen den aromatischen Ringen benachbarter Phenanthrolinmoleküle, welche durch den Einfluss der Schutzgruppe in eine alternierende,

d. h. um jeweils 180° verdrehte Form, gezwungen wird. Der Abstand zwischen den durch das aromatische Gerüst der einzelnen Phenanthrolinkörper definierten Ebenen beträgt dabei $3,468 \text{ \AA}$.



Figur 2.1: Festkörperstruktur der Verbindung 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolo[4,5-f]-1,10-phenanthrolin **L1** und eine Darstellung der Packung mit ausgewählten Wasserstoffbrückenbindungsabständen (\AA)
 Ausgewählte Bindungsabstände (\AA) und -winkel ($^\circ$): C13-O1 1.465(3), C13-O2 1.464(3), C11-O1 1.372(2), C12-O2 1.366(3), C11-C12 1.345(3), C1-N1 1.325(3), N1-C5 1.358(3), C5-C6 1.458(3), C6-N2 1.361(3), N2-C10 1.329(3), C1-N1-C5 $117.2(2)$, N1-C5-C6 $118.3(2)$, C5-C6-N2 $119.00(18)$, C6-N2-C10 $117.46(18)$, C13-O1-C11 $105.73(15)$, O1-C11-C12 $111.08(19)$, C11-C12-O2 $111.46(18)$, C12-O2-C13 $105.80(15)$, O2-C13-O1 $105.94(15)$

Daneben treten schwache intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen auf, die sowohl zwischen der CH_3 -Gruppe und benachbarten Sauerstoffatomen als auch zwischen der CH_3 -Gruppe und benachbarten Stickstoffatomen existieren. Der Abstand ist in beiden Fällen sehr ähnlich und beträgt für die CH-O-Wechselwirkung etwa 2.700 \AA und für die CH-N-Wechselwirkung etwa 2.733 \AA . Eine Wechselwirkung zwischen dem ortho-Wasserstoff am Phenanthrolingrundkörper und einem Stickstoffatom eines benachbarten Phenanthrolinmoleküls besteht ebenfalls, wie der N-HC-Abstand von ca. 2.701 \AA belegt.

2.1.3. Synthese von 1,10-Phenanthrolin-2,9-derivaten

Das Ziel dieser Arbeit ist es, neue heterodinukleare Verbindungen herzustellen. Dabei kann der in der Einleitung erwähnte Weg der selektiven Komplexierung an geeignete Brückenliganden einen möglichen Syntheseweg darstellen. Obwohl sich der Ligand tpphz hervorragend zur Bildung heterodinuklearer Komplexe eignet, besteht keine strukturelle Möglichkeit, eine regioselektive Koordination zu erreichen. Daher wurde eine Veränderung seiner Struktur, um z. B. den sterischen Anspruch an einer der zwei potentiellen Koordinationssphären zu erhöhen und somit eine selektive Bindungstasche zu schaffen, angestrebt. Die Synthese von tpphz-Derivaten durch Kondensation von

5,6-Diaminophenanthrolin und einem substituierten Phenanthrolin-5,6-dion ist ein idealer Weg für solch eine angestrebte regioselektive Derivatisierung. In einem retrosynthetischen Schritt gelangt man somit zu einem 2,9-substituierten Phenanthrolin-5,6-dion-derivat, wie es in Abbildung 2.3 skizziert ist.

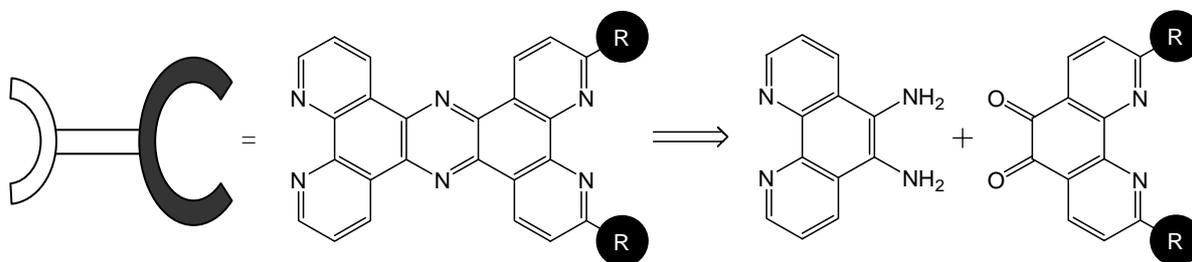


Abbildung 2.3: Retrosynthese einer selektiven Bindungstasche an tpphz

Sauvage und Mitarbeiter stellten kürzlich so ein 2,9-Aryl-substituiertes Phenanthrolin-5,6-dion-Derivat vor, das durch Homokondensation mit Ammoniumacetat zu einem tetrasubstituierten tpphz-Liganden umgesetzt werden konnte.^[172] Es sollte also möglich sein, ausgehend von Phenanthrolin eine Substitution in die Richtung zu leiten, dass an den 2,9-Positionen sterisch anspruchsvolle Reste, z. B. Phenyl-Gruppen, eingeführt werden und an den 5,6-Positionen eine Dioneinheit aufgebaut wird, die in einer anschließenden Kondensationsreaktion mit Phenanthrolin-5,6-diamin das gewünschte tpphz-Derivat liefert.

Nach der von Faust et al. angegebenen Synthese, lassen sich 2,9-substituierte Phenanthrolinderivate sehr einfach herstellen.^[173, 174] Mit der in Abbildung 2.4 dargestellten Reaktion kommt man in Ausbeuten von 70 % zum gewünschten 2,9-Diphenylphenanthrolin.

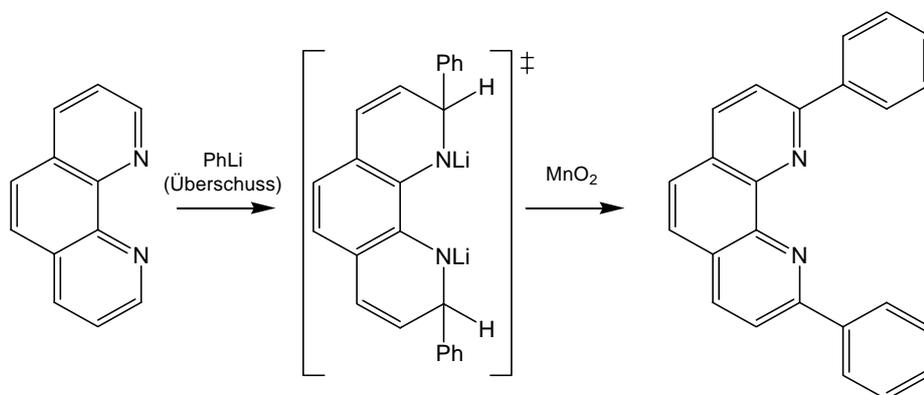


Abbildung 2.4: Synthese von 2,9-Diphenylphenanthrolin

Die anschließende Oxidation zum 2,9-Diphenylphenanthrolin-5,6-dion gelang jedoch nicht. Faust hatte bereits darauf hingewiesen, dass die Oxidation nach Standardmethoden nur bei Alkyl-substituierten (z. B. Methyl- oder Butyl-Gruppen), nicht aber bei Aryl-substituierten Systemen erfolgt.^[173] Seine Annahme ist, dass durch unerwünschte elektrophile Substitutionsreaktionen an den Aryl-Substituenten, bei diesen harschen Bedingungen Nebenreaktionen eintreten, die zur Zersetzung des Moleküls führen. Denkbar ist auch ein Bruch der C5-C6-Bindung im Phenanthrolingerüst, das durch eine Aryl-Substitution eventuell aktiviert worden ist. Auch eine Veränderung der Reaktionsbedingungen, wie Verkürzung der Reaktionszeit oder Veränderung der Lösungsmittelzusammensetzung, brachte keinen Syntheserfolg. Es wurden nur oxidierte Produkte erhalten, die nicht eindeutig charakterisierbar waren und deren Isolierung nicht gelang.

Ein alternativer Reaktionsweg wäre einerseits die Verwendung von Butyl-substituierten Systemen, oder andererseits eine neue Synthesevariante, bei der die 5,6-Diketo-Funktion schon vorher eingeführt wird. Da allerdings Ketofunktionen sehr empfindlich auf Lithiumorganische Verbindungen reagieren, müssten diese zusätzlich geschützt werden.

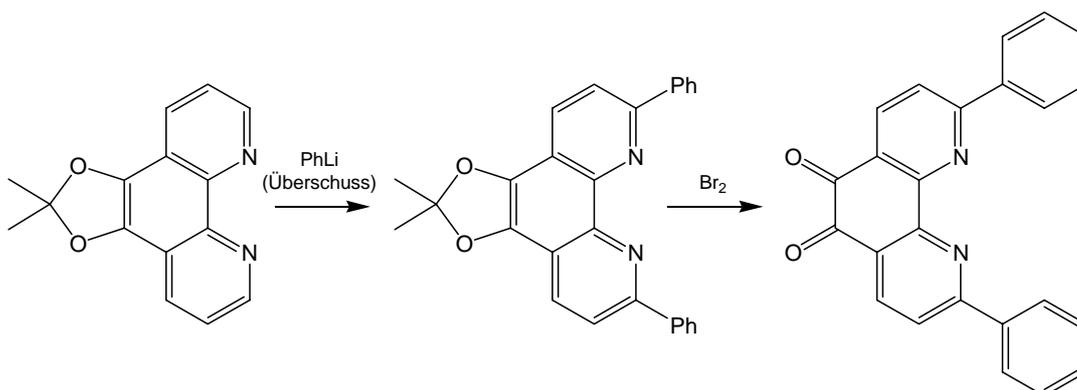


Abbildung 2.5: Angestrebte Synthese von 2,9-Diphenylphenanthrolin-5,6-dion ausgehend von **L1**

In einem ersten orientierenden Versuch wurde deshalb **L1** mit Phenyllithium nach Standardvorschrift zur Reaktion gebracht (Abbildung 2.5). Eine anschließende in situ Oxidation des Zwischenproduktes, wie es Antkowiak beschreibt,^[175] führte nach Aufarbeitung zu einem Produkt, welches in nur sehr geringen Ausbeuten (ca. 5 %) erhalten wurde und mittels MS-Analyse als gewünschtes 2,9-Diphenylphenanthrolin-5,6-dion erkannt werden konnte. Dies zeigt, dass diese Reaktionsfolge prinzipiell geeignet ist, 2,9-substituierte Phenanthrolin-5,6-dione aufzubauen. Allerdings ist eine Optimierung der Reaktionsparameter unbedingt notwendig, was aus Zeitgründen nicht mehr durchgeführt werden konnte.

2.2. Synthese mononuklearer Modellkomplexe

Um die komplexe Synthese und die Photochemie der angestrebten carboxy-substituierten dinuklearen Rutheniumkomplex-Verbindungen verstehen zu können, wurden zunächst einfachere Modellkomplexe hergestellt, die im Wesentlichen aus einem Löslichkeitsvermittelnden Liganden, dem Rutheniumzentrum und einem Liganden mit Ankerfunktionen (Linker) bestehen. Als Verbindungsligand zwischen der Rutheniumeinheit und der Titandioxidschicht wurde fast immer ein 2,2'-Bipyridin gewählt, das Carboxyl-Gruppen als zusätzliche Substituenten trägt.

Freie Carboxyl-Funktionen an den Liganden können allerdings die Synthese der Komplexe negativ beeinflussen. So zeigte die Gruppe von Pakkanen, dass eine Komplexbildung z. T. nur in Druckreaktoren möglich war.^[176] Dabei spielen sehr wahrscheinlich die Protonierungs- und Deprotonierungsreaktionen der funktionellen Gruppen eine entscheidende Rolle. Wenn nämlich an einem Komplex pro Rutheniumzentrum mehr als zwei freie Carboxylat-Funktionen vorhanden sind, dann werden diese Komplexe in fast allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich. Um die daraus resultierenden negativen Effekte für die Synthese zu umgehen, wie z. B. niedrige Ausbeuten und lange Reaktionszeiten, wurde von Anfang an der Dimethylester des 4,4'-Dicarboxy-2,2'-bipyridins eingesetzt.

Da diese Verbindung eine viel bessere Löslichkeit in Acetonitril, Aceton und anderen organischen Lösungsmitteln zeigt, sind auch die mit diesem Liganden hergestellten Metallkomplexe besser löslich und damit leichter handhabbar. Die Methyl-Gruppen können unter milden Bedingungen leicht wieder abgespalten werden und ermöglichen somit die Verankerung der Komplexe auf TiO₂-Schichten.

2.2.1. Synthese von Komplexen mit Dimethoxycarbonyl- und Di-^{tert}butylbipyridin-Liganden

Die in der Einleitung vorgestellte Arbeit von Schmehl et al. hat gezeigt, dass Komplexe mit einer unterschiedlichen Ligandenzusammensetzung ein sehr komplexes photophysikalisches und photochemisches Verhalten besitzen.^[71] Allerdings fehlen in dieser Arbeit kristallographische Daten sowie Resonanz-Raman-Experimente. Um dies zu ergänzen und den Einfluss von Art und Anzahl der Linker auf die photochemischen Eigenschaften der hier angestrebten Verbindungen zu untersuchen, wurde eine Serie von Komplexen mit der Formel $[\text{Ru}(\text{dmcb})_n(\text{tbbpy})_{3-n}](\text{PF}_6)_2$ mit $n = 0 - 3$, $\text{dmcb} = 4,4'$ -Dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridin und $\text{tbbpy} = 4,4'$ -Di-^{tert}butyl-2,2'-bipyridin (siehe Abbildung 2.6) hergestellt und komplett (einschließlich kristallographischer Untersuchungen) charakterisiert. Für diese Liganden gilt, dass tbbpy ein stärkerer σ -Donor- und dmcb ein stärkerer π -Akzeptor-Ligand ist.

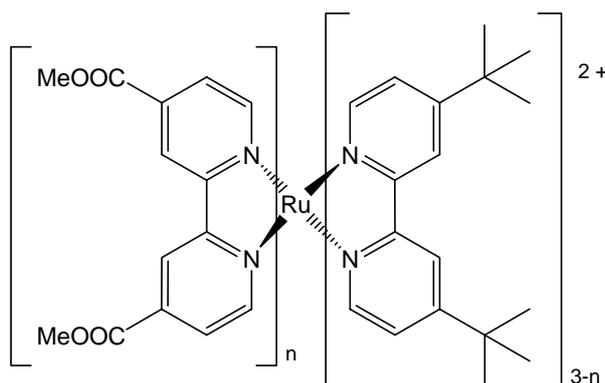
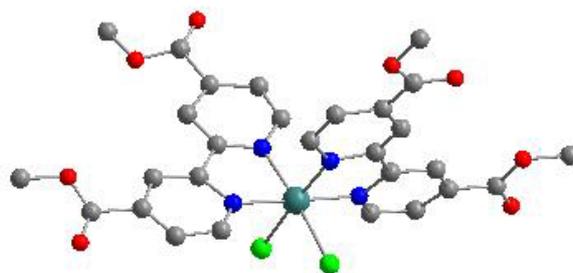


Abbildung 2.6: Struktur der Komplexe $[\text{Ru}(\text{dmcb})_n(\text{tbbpy})_{3-n}](\text{PF}_6)_2$ mit $n = 0 - 3$

Als Ausgangssubstanzen wurden neben den Liganden dmcb bzw. tbbpy die Rutheniumverbindungen $\text{Ru}(\text{tbbpy})_2\text{Cl}_2$ und $\text{Ru}(\text{dmcb})_2\text{Cl}_2$ (**1**) hergestellt. Dabei wurde eine speziell entwickelte Mikrowellenreaktion angewendet, die in guten Ausbeuten und kurzen Reaktionszeiten den gewünschten Startkomplex liefert, wie für $\text{Ru}(\text{tbbpy})_2\text{Cl}_2$ schon gezeigt werden konnte.^[177] Verbindung (**1**) ist zwar in der Literatur schon bekannt, allerdings erforderte ihre Herstellung lange Reaktionszeiten, und sie konnte nur in mäßigen Ausbeuten isoliert werden; außerdem wurde sie nur unzureichend charakterisiert.^[178, 179]

Ausgehend von einer Mischung aus $[\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2]_n$ und dmcb in DMF und Bestrahlung in der Mikrowelle für zwei Stunden (siehe Abbildung 2.9) ist (**1**) in Ausbeuten von über 90 % herstellbar. Das ^1H -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 zeigt die erwarteten Peaks für eine cisoide Anordnung der Chlorid-Substituenten am Rutheniumzentrum. Es treten sechs Signale im aromatischen und 2 Signale im aliphatischen Bereich auf, was auf zwei unterschiedliche magnetische Umgebungen der Pyridyl-Untereinheiten schließen lässt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum lassen sich alle C-Atome zuordnen. Das Massenspektrum, aufgenommen in methanolischer Lösung im ESI-Modus, zeigt einen Molpeak bei $m/z = 739$ (entsprechend der Zusammensetzung $[\text{M}+\text{Na}]^+$) und weitere Fragmente bei 681 (entsprechend der Zusammensetzung $[\text{M}-\text{Cl}]^+$), wodurch eine eindeutige Identifizierung erreicht werden konnte. Auch stimmt die ermittelte Elementarzusammensetzung mit der berechneten gut überein. Aus einer Lösung aus Acetonitril/Toluol gelang es, Kristalle zu züchten, die einer Röntgenkristallstrukturanalyse zugänglich waren. Das ermittelte Strukturmotiv ist in Figur 2.2 dargestellt und zeigt die erwartete verzerrt oktaedrische Umgebung des Rutheniumzentrums und eine cisoide Anordnung der Chlorid-Atome, also eine Struktur, die bereits aus den NMR-Daten zu entnehmen war.



Figur 2.2: Strukturmotiv der Verbindung $\text{Ru}(\text{dmcb})_2\text{Cl}_2$ (1)

Eine qualitative Analyse der UV-Vis-Daten erfolgte durch Aufnahme eines Absorptions- und Emissionsspektrums in verschiedenen Lösungsmitteln. In Abbildung 2.7 ist das Absorptionsspektrum im Vergleich zu den Spektren der beiden Verbindungen $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ und $\text{Ru}(\text{tbbpy})_2\text{Cl}_2$ wiedergegeben. Obwohl diese drei Verbindungen strukturell sehr ähnlich sind, besitzen sie doch einige gravierende Unterschiede. So bewirkt die Einführung der *tert*-Butyl-Substituenten am 2,2'-Bipyridin eine Löslichkeitserhöhung in organischen Lösungsmitteln, während der Komplex $\text{Ru}(\text{tbbpy})_2\text{Cl}_2$ in Wasser unlöslich ist. Der Komplex $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ ist in Wasser in geringen Mengen löslich, löst sich jedoch in Methanol praktisch nicht. Im Vergleich dazu wirkt der Methoxycarbonyl-Substituent löslichkeitserhöhend in jedem dieser Lösungsmittel. Um einen einheitlichen Vergleich anstellen zu können, wurden deshalb die Absorptionsspektren in Dichlormethan aufgenommen.

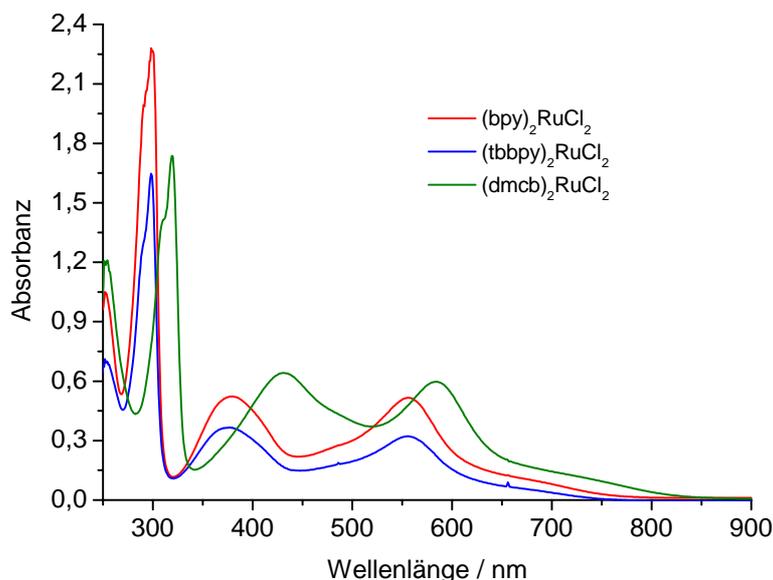


Abbildung 2.7: Vergleich der Absorptionsspektren der Verbindungen $\text{Ru}(\text{dmcb})_2\text{Cl}_2$, $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ und $\text{Ru}(\text{tbbpy})_2\text{Cl}_2$ in Dichlormethan

Der Unterschied in den Spektren zwischen dem bpy- und dem tbbpy-Komplex ist nur marginal. Hier scheint der *tert*-Butyl-Substituent also keinen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Verbindung zu haben. Dagegen hat der dmcb-Ligand einen größeren Einfluss, da alle Absorptionsbanden bathochrom verschoben werden. Der Ligand-basierte $\pi-\pi^*$ -Übergang bei ca. 300 nm ist charakteristisch für 2,2'-Bipyridin und liegt im Falle von dmcb bei ca. 320 nm. Die längerwelligen Absorptionsmaxima liegen im Falle der bpy- bzw. tbbpy-Komplexe bei 378 und 556 nm und für den dmcb-Komplex bei 431 und 585 nm. Dies ist ein erster Beweis dafür, dass dmcb energetisch niedriger liegende π^* -Orbitale besitzt.

Alle drei Komplexe reagieren sehr empfindlich auf einen Lösungsmittelwechsel. So werden in protischen Lösungsmitteln (wie Wasser oder Methanol) die längerwelligen Absorptionsbanden hypsochrom verschoben - und zwar bis zu 50 nm. Das liegt möglicherweise an einer direkten Beeinflussung der Polarität der Ru-Cl-Bindung durch eventuell auftretende Wasserstoffbrückenbindungen und einer daraus folgenden Beeinflussung der energetischen Lage der d-Orbitale des Rutheniumzentrums. Besonders deutlich wird diese Beeinflussung bei Verbindung (1), die ein Solvatochrom ist (Abbildung 2.8). Eine Lösung des Komplexes in Methanol ist violett während eine Lösung in Methylenchlorid grün erscheint. Es lässt sich allerdings nicht ausschließen, dass in der methanolischen Lösung von Verbindung (1) eventuell ein Austausch der Chloridliganden gegen Lösungsmittelmoleküle erfolgt.

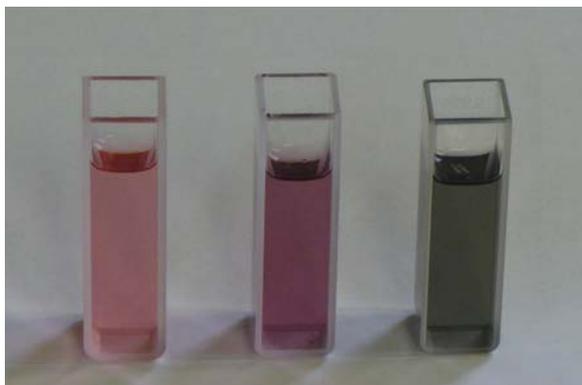


Abbildung 2.8: Der Komplex $\text{Ru}(\text{tbbpy})_2\text{Cl}_2$ gelöst in Methanol (links) und der Komplex $\text{Ru}(\text{dmcb})_2\text{Cl}_2$ gelöst in Methanol (Mitte) bzw. Dichlormethan (rechts)

Alle drei Verbindungen zeigen bei Anregung in beiden langwelligen Absorptionsmaxima keine Lumineszenz. Dies liegt sehr wahrscheinlich daran, dass die metallzentrierten Orbitale durch die Chloro-Liganden in ihrer energetischen Lage beeinflusst werden. Das hat zur Folge, dass strahlungslose Übergänge sehr viel wahrscheinlicher werden und eine Desaktivierung der angeregten Zustände nur thermisch erfolgt.

Die Synthese der Verbindungen $[\text{Ru}(\text{dmcb})_3](\text{PF}_6)_2$ (**2**) und $[\text{Ru}(\text{dmcb})_2(\text{tbbpy})](\text{PF}_6)_2$ (**3**) erfolgte nach Standardreaktionsbedingungen. Der Precursor (**1**) wurde mit dem entsprechenden Liganden, dmcb für (**2**) (in Abbildung 2.9 dargestellt) bzw. tbbpy für (**3**), in einer Methanol/Wasser-Mischung über Nacht am Rückfluss gekocht. Nach Aufarbeitung und Anionenaustausch konnten die gewünschten Komplexe in reiner Form in 60 % bzw. 55 % Ausbeute isoliert werden.

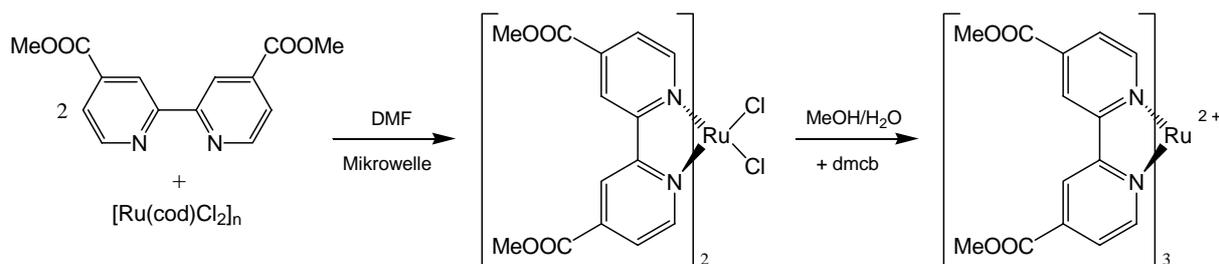


Abbildung 2.9: Synthese der Verbindungen $\text{Ru}(\text{dmcb})_2\text{Cl}_2$ (**1**) und $[\text{Ru}(\text{dmcb})_3](\text{PF}_6)_2$ (**2**)

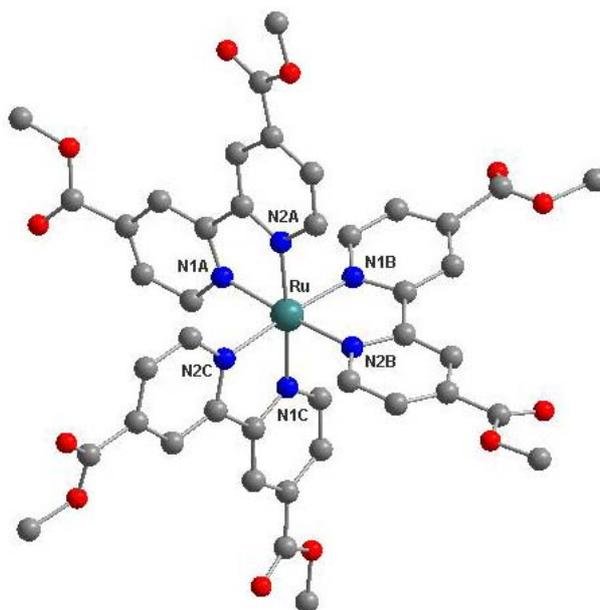
Die Synthese der Verbindung $[\text{Ru}(\text{tbbpy})_3](\text{PF}_6)_2$ (**5**) wurde analog der Literaturvorschrift durchgeführt.^[177] In Anlehnung an diese Arbeit konnte auch der Komplex $[\text{Ru}(\text{dmcb})(\text{tbbpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (**4**) synthetisiert werden. Wenn $\text{Ru}(\text{tbbpy})_2\text{Cl}_2$ mit dmcb in einer Methanol/Wasser-Mischung (analog Abbildung 2.9) über Nacht am Rückfluss erhitzt wird, kann nach Aufarbeitung und Anionenaustausch der gewünschte Komplex in 75 % Ausbeute isoliert werden.

Warum die hier erhaltenen Komplexe in eher mäßigen Ausbeuten erhalten werden, kann nicht eindeutig begründet werden. Wahrscheinlich kommt es zu verschiedenen Nebenreaktionen aufgrund der Anwesenheit der Carboxy-Funktionen, wie z. B. Entschützung oder Kondensationsreaktionen, wodurch ein erheblicher Anteil an Edukt oder auch Produkt verloren geht. Wird die Reaktion in einer Ethanol/Wasser-Mischung durchgeführt, so kann man nach Aufarbeitung einen Austausch der Schutzgruppen beobachten. Eine Reinigung mittels Säulenchromatographie wurde bei den carboxysubstituierten Systemen vermieden, da es sowohl mit Kieselgel als auch mit Aluminiumoxid zu in-situ-Entschützungsreaktionen auf der Säule kommt und dadurch immer ein nicht unerheblicher Teil des Produktes auf der Säule adsorbiert wird. Dieser Teil ist mit keinem üblichen Laufmittel mehr zu eluieren.

Die Synthese der vorgestellten Komplexe (**2**) – (**5**) kann auch unter Mikrowellenbestrahlung nach Literaturangaben erfolgen.^[177] Eine Decarboxylierung, wie es in Arbeiten von Durham beschrieben wurde, wird hier nicht beobachtet.^[180]

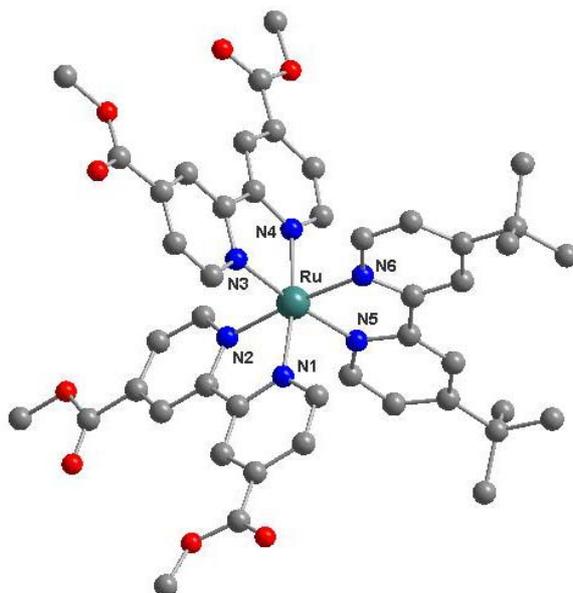
NMR-spektroskopische Untersuchungen erlauben eine Zuordnung aller auftretenden Signale sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -Spektrum. Es sind keine ungewöhnlichen Verschiebungen oder andere Besonderheiten festzustellen. Auch die massenspektroskopischen Untersuchungen ergeben, dass keine ungewöhnlichen Fragmentierungen zu beobachten sind. Für alle Komplexe lassen sich mit dem $[\text{M-PF}_6]^-$ - und dem $[\text{M-2PF}_6]^{2+}$ -Peak die Zusammensetzungen der Verbindungen einwandfrei feststellen. Ein Vergleich von berechneten mit gemessenen Isotopenverteilungen bestätigt die Zusammensetzung ebenfalls.

Durch langsames Abdampfen von Aceton oder Acetonitril aus wasserhaltigen Lösungen der Komplexe (2) – (5) lassen sich röntgenfähige Kristalle gewinnen. Das Ergebnis der Strukturuntersuchungen ist in den Figuren 2.3 bis 2.6 dargestellt.



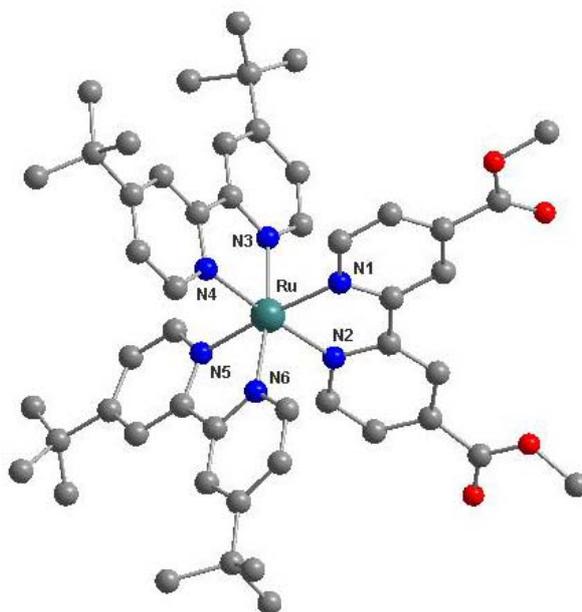
Figur 2.3: Festkörperstruktur von $[\text{Ru}(\text{dmcb})_3](\text{PF}_6)_2$ (2)

(H-Atome und PF_6^- -Ionen wurden weggelassen) Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel ($^\circ$):
Ru-N1A 2.061(6), Ru-N1B 2.041(7), Ru-N2A 2.049(6), Ru-N2B 2.048(7), Ru-N1C 2.056(7), Ru-N2C 2.067(6), N1A-Ru-N2B 175.7(2), N1B-Ru-N2C 175.4(3), N2A-Ru-N1C 175.7(2), N1A-Ru-N2A 78.6(2), N1B-Ru-N2B 78.9(2), N1C-Ru-N2C 79.1(3)



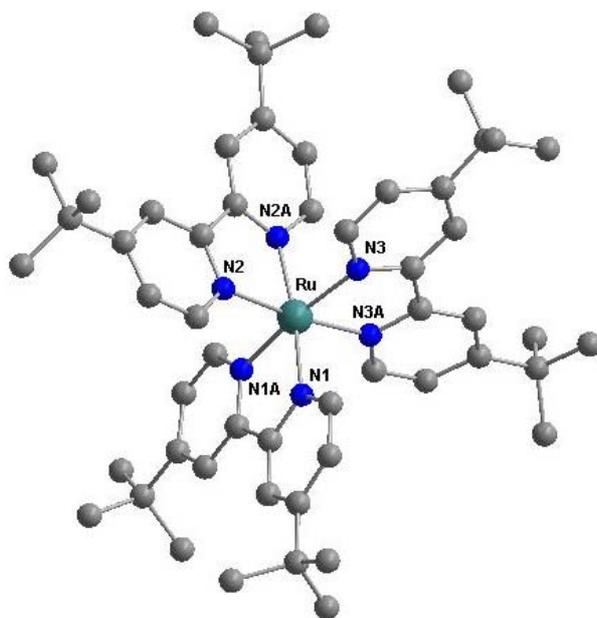
Figur 2.4: Festkörperstruktur von $[\text{Ru}(\text{dmcb})_2(\text{tbbpy})](\text{PF}_6)_2$ (**3**)

(H-Atome und PF_6 -Ionen wurden weggelassen) Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°):
 Ru-N1 2.055(4), Ru-N2 2.059(4), Ru-N3 2.056(4), Ru-N4 2.052(4), Ru-N5 2.059(4), Ru-N6 2.058(4),
 N1-Ru-N4 172.05(16), N2-Ru-N6 174.64(16), N3-Ru-N5 173.84(16), N1-Ru-N2 78.63(16), N3-Ru-N4
 79.16(17), N5-Ru-N6 78.41(16)



Figur 2.5: Festkörperstruktur von $[\text{Ru}(\text{dmcb})(\text{tbbpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (**4**)

(H-Atome und PF_6 -Ionen wurden weggelassen) Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°):
 Ru-N1 2.068(5), Ru-N2 2.054(5), Ru-N3 2.061(5), Ru-N4 2.063(5), Ru-N5 2.052(5), Ru-N6 2.046(5),
 N1-Ru-N5 174.95(19), N2-Ru-N4 175.70(19), N3-Ru-N6 172.30(18), N1-Ru-N2 79.3(2), N3-Ru-N4
 78.19(19), N5-Ru-N6 77.92(19)



Figur 2.6: Festkörperstruktur von $[\text{Ru}(\text{tbbpy})_3](\text{PF}_6)_2$ (**5**)

(H-Atome und PF_6^- -Ionen wurden weggelassen) Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°): Ru-N1 2.055(3), Ru-N1A 2.055(3), Ru-N2 2.062(3), Ru-N2A 2.063(3), Ru-N3 2.063(3), Ru-N3A 2.062(3), N1-Ru-N1A 78.64(14), N2-Ru-N2A 78.39(10), N3-Ru-N3A 78.39(10), N1-Ru-N2A 172.43(10), N1A-Ru-N3 172.43(10), N2-Ru-N3A 173.24(14)

Alle ermittelten Strukturen zeigen, dass ein leicht verzerrtes oktaedrisch koordiniertes Rutheniumzentrum vorliegt. Wenn man die Bindungswinkel und -abstände der Komplexe (**2**) – (**5**) vergleicht, so stellt man fest, dass sie sich nicht signifikant voneinander unterscheiden. Die Ru-N-Bindungen variieren zwischen 2.041(7) und 2.068(5) Å und die N-Ru-N-Bisswinkel der Bipyridin-Liganden liegen zwischen 77.92(19) and 79.3(2)°. Es zeigen sich keinerlei Trends oder Effekte bei den Bindungswinkeln und -abständen aufgrund der jeweiligen Substituenten an den 2,2'-Bipyridin-Liganden. So kann z. B. kein trans-Effekt der Methoxycarbonyl-Funktion beobachtet werden. Wahrscheinlich ist die Peripherie der Liganden zu weit vom Metallzentrum entfernt, um einen Effekt auf die Strukturparameter auszulösen. Die leichte Variation in den Bindungswinkeln und -längen kann auf Vibrationseffekte zurückgeführt werden. Die N-Ru-N-Winkel sind ziemlich weit entfernt vom idealen 90°-Winkel. Das liegt aber in der Natur des Liganden, der nur einen kleinen Bisswinkel besitzt. Die Verzerrung der oktaedrischen Struktur ist somit eine Summe aus Kompensation des kleinen Bisswinkels und Abstoßung der Liganden.

Erstaunlicherweise zeigen die hergestellten Verbindungen der Serie $[\text{Ru}(\text{dmcb})_n(\text{tbbpy})_{3-n}](\text{PF}_6)_2$ mit $n = 0 - 3$ eine fast unveränderliche Carbonyl-Bande bei 1732 cm^{-1} im IR-Spektrum. Diese ist eindeutig der Esterfunktion zuzuordnen, die an der Peripherie des Komplexes durch die anderen Substituenten offensichtlich nicht beeinflusst

wird. Im fingerprint-Bereich der IR-Spektren kann man noch einige kleine Unterschiede zwischen den verwendeten Liganden erkennen. So gibt es noch weitere charakteristische Banden für den dmcb-Liganden bei ca. 1270 und 766 cm^{-1} , sowie eine charakteristische Bande für den tbbpy-Liganden bei ca. 1616 cm^{-1} . Alle charakteristischen Banden treten je nach Anzahl der Liganden im Komplex in unterschiedlichen Intensitäten auf. Ein Beispiel für ein IR-Spektrum ist anhand des Komplexes $[\text{Ru}(\text{dmcb})_2(\text{phenO}_2)](\text{PF}_6)_2$ (**13**) in Kapitel 2.3.1 dargestellt.

UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen an den hergestellten Komplexen wurden sowohl in Acetonitril (ACN) als auch in Dichlormethan (DCM) durchgeführt. Die Absorptionsmaxima der Komplexe (**2**) – (**5**) mit den jeweiligen Extinktionskoeffizienten sowie die Emissionsmaxima sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

Tabelle 2.1: Absorptions- und Emissionsmaxima der Komplexe (**2**) – (**5**) in Acetonitril und Dichlormethan; Extinktionskoeffizienten in $\text{l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ sind in Klammern angegeben

Komplex	Abs. Max. in nm in DCM	Abs. Max. in nm in ACN	Em. Max. in nm in DCM	Em. Max. in nm in ACN
5 $[\text{Ru}(\text{tbbpy})_3](\text{PF}_6)_2$	461 (15700)	458 (16000)	604	613
2 $[\text{Ru}(\text{dmcb})_3](\text{PF}_6)_2$	464 (23400)	467 (19700)	619	631
3 $[\text{Ru}(\text{dmcb})_2(\text{tbbpy})](\text{PF}_6)_2$	442, 485 (16200, 18600)	443, 486 (14300, 16900)	645	657
4 $[\text{Ru}(\text{dmcb})(\text{tbbpy})_2](\text{PF}_6)_2$	425, 494 (12900, 12800)	426, 492 (11400, 11000)	681	691

Die beiden Lösungsmittel Acetonitril und Dichlormethan wurden verwendet, um die Absorptions- und Emissionseigenschaften bei unterschiedlich polaren Lösungsmitteln zu untersuchen. Acetonitril stellt dabei das polare Lösungsmittel dar, welches auch zusätzlich über koordinative Fähigkeiten verfügt. Dichlormethan dient als wenig polares Lösungsmittel, von dem bekannt ist, dass es die MLCT-Übergänge stabilisiert, d. h. eine Emission tritt in diesem Lösungsmittel verstärkt auf.

Die Werte für die Absorptions- bzw. Emissionsmaxima für eine Verbindung in den jeweiligen Lösungsmitteln unterscheiden sich nur minimal und sind hauptsächlich auf den Polaritätsunterschied der Lösungsmittel zurückzuführen. Hingegen unterscheiden sich die Absorptionsspektren der homoleptischen von den bisheteroleptischen Komplexen deutlich.

In Abbildung 2.10 sind die Absorptionsspektren der Verbindungen (2) – (5) in DCM wiedergegeben. Die Reihenfolge der Lage der längstwelligen Absorptionsmaxima ist $4 > 3 > 2 > 5$. Die beiden homoleptischen Verbindungen zeigen jeweils ein MLCT-Maximum um 460 nm während für die heteroleptischen Verbindungen zwei MLCT-Maxima zwischen 400 und 500 nm auftreten. Diese können den MLCT-Übergängen von d-Orbitalen des Rutheniumzentrums zu den π^* -Orbitalen der beiden unterschiedlichen Liganden tbbpy bzw. dmcb zugeordnet werden.

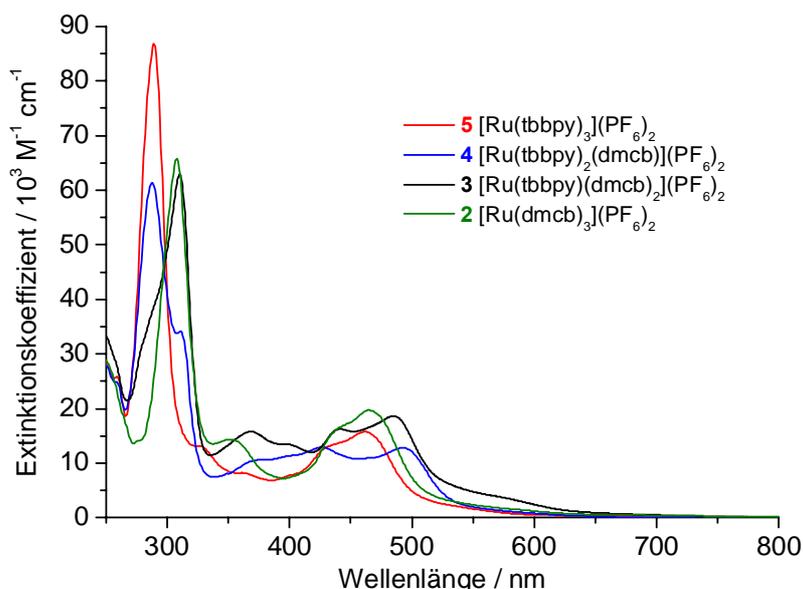


Abbildung 2.10: Absorptionsspektren in DCM der Serie von Komplexen $[\text{Ru}(\text{dmcb})_n(\text{tbbpy})_{3-n}](\text{PF}_6)_2$ mit $n = 0 - 3$

Diese Aufspaltung der Absorptionsmaxima ist sehr wahrscheinlich auf eine Reduzierung der Symmetrie sowie auf einen kumulativen Effekt der elektronenziehenden und elektronenschiebenden Eigenschaften der Liganden in den heteroleptischen Komplexen zurückzuführen. Dieser Sachverhalt konnte auch schon von Schmehl festgestellt werden.^[71] Seine Beobachtungen stimmen mit den hier gemachten sehr gut überein. Die Abfolge der Absorptionsmaxima ist auch bei Schmehl abhängig von der Anzahl an Carboxy-substituierten Liganden im Komplex.

In den UV/Vis-Spektren sind auch die π - π^* -Übergänge der Liganden gut erkennbar. Der π - π^* -Übergang von tbbpy liegt bei ca. 290 nm und der π - π^* -Übergang von dmcb liegt bei ca. 310 nm.

Größere Unterschiede gibt es in den Emissionsspektren, von denen auch nur die in Acetonitril gemessenen in Abbildung 2.11 dargestellt sind. Da die Spektren bei unterschiedlichen Konzentrationen aufgenommen wurden, geben sie nur das qualitative

Verhalten der Maxima wieder. Es können keine Aussagen über die Quantenausbeute gemacht werden. Die Emissionsmaxima liegen alle zwischen 600 und 700 nm (siehe Tabelle 2.1) und in DCM etwa 10 nm niedriger als in ACN. Außerdem ist die Emission in DCM stärker als in ACN, was sehr wahrscheinlich auf die unterschiedlichen Lösungsmiteleigenschaften zurückzuführen ist.

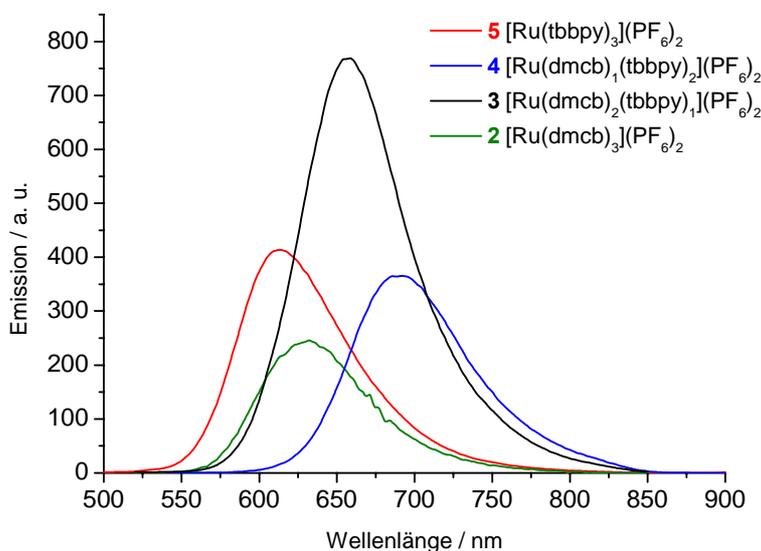


Abbildung 2.11: Emissionsspektren in ACN der Serie von Komplexen [Ru(dmcb)_n(tbbpy)_{3-n}](PF₆)₂ mit n = 0 - 3

Die Lage der Emissionsmaxima ändert sich in folgender Reihenfolge: Das längstwelligste Maximum besitzt Komplex (**4**), gefolgt von (**3**), (**2**) und (**5**). Damit entspricht diese Abfolge der der Absorptionsmaxima, so wie man es aufgrund der photophysikalischen Deaktivierungsprozesse in solchen Systemen erwartet. Die Emission erfolgt sehr wahrscheinlich von dem am niedrigsten liegenden MLCT-Zustand, der nach Schmehl auf einem carboxysubstituierten Liganden lokalisiert sein sollte. Um diese photophysikalischen Vorgänge besser aufklären zu können, wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Popp am Institut für Physikalische Chemie der Universität Jena Raman-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt, auf die im Folgenden näher eingegangen werden soll. Eine umfassende Auswertung ist in der Diplomarbeit von S. Tschierlei enthalten.^[181] Alle Raman-Untersuchungen wurden in Acetonitril als Lösungsmittel durchgeführt.

Allgemein ist die Resonanz-Raman-Spektroskopie eine sehr gute Messmethode zur Charakterisierung von elektronischen Übergängen in Molekülen. Sie wird deshalb immer öfter eingesetzt, um Informationen über angeregte Zustände bestimmter Verbindungen zu erhalten. Bei der Raman-Spektroskopie handelt es sich um eine Methode zur Untersuchung von Molekülstrukturen anhand von Molekülschwingungen. Der Raman-Effekt beruht auf

einem Streuprozess, bei dem die Frequenz der einfallenden Strahlung (heute nur noch Laserlicht) in einem inelastischen Prozess durch Änderung der Polarisierbarkeit des Moleküls zu kleineren bzw. größeren Werten verschoben wird (sogenannte Stokes und Anti-Stokes-Streuung). Der Resonanz-Raman-Effekt tritt auf, wenn die Wellenlänge des Laserlichts ungefähr der einer elektronischen Absorptionsbande des zu untersuchenden Moleküls entspricht. Die Intensität der "normalen" Raman-Streuung kann im resonanten Fall dabei um den Faktor 10^6 verstärkt werden. Die Intensität der resonant verstärkten Moden wird vor allem durch die Eigenschaften des elektronisch angeregten Zustandes bestimmt. Die Franck-Condon-aktiven Schwingungen werden im Resonanz-Raman-Spektrum dabei selektiv verstärkt. Oft besitzen Moleküle mehrere Chromophore, die damit durch geeignete Wahl der Wellenlänge einzeln untersucht werden können. Damit lassen sich Untersuchungen der Lokalität des zuerst geformten MLCT-Übergangs in heteroleptischen Ruthenium-Komplexen durchführen, in denen zwei unterschiedliche Liganden angeregt werden können.

Tabelle 2.2: Banden der freien Liganden tbbpy und dmcb sowie der Komplexe $[\text{Ru}(\text{tbbpy})_3](\text{PF}_6)_2$ (**5**), $[\text{Ru}(\text{tbbpy})_2(\text{dmcb})](\text{PF}_6)_2$ (**4**) und $[\text{Ru}(\text{dmcb})_3](\text{PF}_6)_2$ (**2**) im nicht-resonanten Raman-Experiment; λ_{ex} = Anregungswellenlänge, alle anderen Angaben sind Wellenlängen in cm^{-1}

	Ligand tbbpy	Komplex 5 $[\text{Ru}(\text{tbbpy})_3]^{2+}$	Komplex 4 $[\text{Ru}(\text{tbbpy})_2(\text{dmcb})]^{2+}$	Komplex 2 $[\text{Ru}(\text{dmcb})_3]^{2+}$	Ligand dmcb
$\lambda_{\text{ex}} =$	830,15 nm	830,15 nm	830,15 nm	1064 nm	830,15 nm
			1731	1732	1729
	1609	1614	1617	1617	1604
			1549	1553	1565
	1552	1537			
	1491	1480	1486		
			1474	1474	1437
			1445	1447	1427
	1426	1417	1422		
	1321	1313	1320	1324	1324
	1001	1027	1028+1032	1029	997

Zunächst wurde die nichtresonante Raman-Spektroskopie an den Komplexen (**2**), (**4**) und (**5**) durchgeführt, um Markerbanden für die beiden Liganden dmcb bzw. tbbpy zu finden. In Tabelle 2.2 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Es ist zu sehen, dass Banden bei 1731 cm^{-1} , 1549 cm^{-1} , 1474 cm^{-1} und 1445 cm^{-1} eindeutig dem dmcb-Liganden und Banden bei 1486 cm^{-1} und 1422 cm^{-1} dem tbbpy-Liganden zugeordnet werden können. Banden bei

1617 cm^{-1} , 1320 cm^{-1} , 1028 cm^{-1} und 1032 cm^{-1} können aufgrund von Überlagerung keinem der beiden Liganden eindeutig zugeordnet werden.

Für die nun folgende Resonanz-Raman-Spektroskopie wurde eine Anregungswellenlänge von 488 nm bzw. 457 nm eines Argon-Ionen-Lasers verwendet. Zuerst wurden die beiden homoleptischen Komplexe vermessen. Die Anregung bei 457 nm war für die Verbindung (**5**) sehr nah am Absorptionsmaximum bei 466 nm, und somit lassen sich alle verstärkten Banden (1615 cm^{-1} , 1538 cm^{-1} , 1481 cm^{-1} , 1317 cm^{-1} und 1031 cm^{-1}) einem $d-\pi^*$ -Übergang vom Ruthenium auf den Liganden tbbpy zuordnen (siehe Abbildung 2.12). Die Raman-Anregungswellenlänge für Verbindung (**2**) lag ebenfalls bei 457 nm, und liegt damit ebenfalls sehr nahe am Absorptionsmaximum von 461 nm. Alle verstärkten Banden (1737 cm^{-1} , 1619 cm^{-1} , 1553 cm^{-1} , 1477 cm^{-1} , 1448 cm^{-1} , 1323 cm^{-1} und 1025 cm^{-1}) lassen sich daher eindeutig einem $d-\pi^*$ -Übergang vom Ruthenium auf den Liganden dmcb zuordnen.

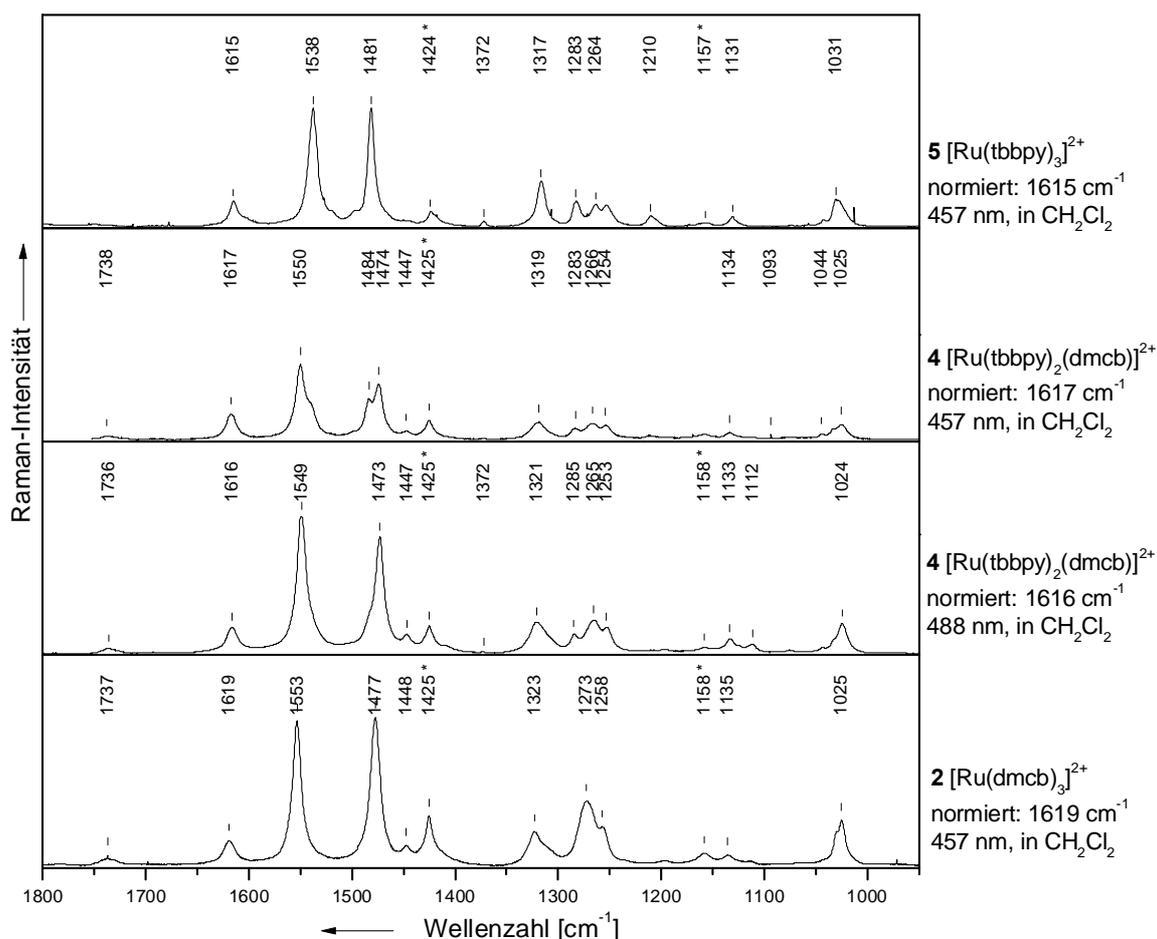


Abbildung 2.12: Resonanz-Raman-Spektren von $[\text{Ru}(\text{tbbpy})_3](\text{PF}_6)_2$ (**5**), $[\text{Ru}(\text{tbbpy})_2(\text{dmcb})](\text{PF}_6)_2$ (**4**) und $[\text{Ru}(\text{dmcb})_3](\text{PF}_6)_2$ (**2**) in DCM (Lösungsmittelbanden sind mit einem * markiert)

In der heteroleptischen Verbindung (**4**) sind beide $d-\pi^*$ -Übergänge denkbar, wie bereits von Schmehl et al. anhand seiner Untersuchungen bei seinen Modellverbindungen vermutet wurde. Die Resonanzverstärkung hängt nun einerseits von dem Elektronentransferprozess ab, der durch die Anregungswellenlänge aktiviert wird und zum anderen von der Wahrscheinlichkeit der Übergänge auf die Liganden, also der Anzahl der Liganden. Entweder ist der Übergang zu den beiden tbbpy-Liganden oder der zum dmcb-Liganden favorisiert. Um herauszufinden, welche MLCT-Bande zu welchem Liganden gehört, wurde versucht, das jeweilige Absorptionsmaximum mit einer Wellenlänge gezielt anzuregen, die so nah wie möglich an diesem Absorptionsmaximum liegt. Für die längstwellige Absorption bei 492 nm gelang dies mit einer Raman-Anregungswellenlänge bei 488 nm sehr gut. Das Resonanz-Raman-Spektrum zeigte eine gute Übereinstimmung mit dem von Verbindung (**2**), d. h. dem homoleptischen dmcb-Komplex. Für das zweite Absorptionsmaximum bei 424 nm wurde eine Anregungswellenlänge von 457 nm gewählt, da es aufgrund von Einschränkungen beim verwendeten Laser nicht möglich war, eine näher liegende Wellenlänge zu verwenden. Daher musste davon ausgegangen werden, dass ein gewisser Anteil der längstwelligen Absorption noch zusätzlich mit angeregt wird. Dies lässt sich anschließend auch gut im Resonanz-Raman-Spektrum sehen, bei dem eine Verstärkung der Banden für beide MLCT-Übergänge sichtbar wird. Speziell die Bande bei 1484 cm^{-1} und die Schulter bei 1541 cm^{-1} lassen sich einem Ruthenium-tbbpy-Übergang zuordnen, während die anderen Banden eher einem Ruthenium-dmcb-Übergang zuzuordnen sind.

Zusammenfassend lässt sich mit den erhaltenen Ergebnissen folgende Aussage treffen: Das Absorptionsmaximum bei 424 nm kann zumindest teilweise einem MLCT-Übergang vom Rutheniumzentrum auf einen tbbpy-Liganden zugeordnet werden, während das Absorptionsmaximum bei 492 nm ausschließlich einem MLCT-Übergang vom Ruthenium auf den dmcb-Liganden zugeordnet werden kann.

In Kooperation mit der Arbeitsgruppe von J. Vos in Dublin wurden Lebenszeitmessungen an den Komplexen (**2**) – (**5**) durchgeführt. In Tabelle 2.3 sind die Ergebnisse in entgastem Acetonitril, sowie in sauerstoffhaltigem Dichlormethan und Acetonitril dargestellt.

Die Lebenszeiten sind für alle Komplexe im sauerstoffhaltigen DCM höher als im sauerstoffhaltigen Acetonitril. Ein Ergebnis, das die verstärkte Emission in DCM erklärt. Das unpolare Lösungsmittel stabilisiert den emittierenden $^3\text{MLCT}$ -Zustand und somit erhöhen sich sowohl Lebenszeit als auch Emissionsintensität.

Wie erwartet sind die Lebenszeiten im entgastem Lösungsmittel höher als im sauerstoffhaltigen. Das ist auf Quenching- und Deaktivierungsprozesse zurückzuführen, die durch Sauerstoff hervorgerufen werden. Sauerstoff ist bekannt als Triplett-Quencher und

depopuliert somit den in Ruthenium-Komplexen angeregten $^3\text{MLCT}$ -Zustand, sofern er vorhanden ist.

Tabelle 2.3: Lebenszeiten der Komplexe (**2**) – (**5**) in Dichlormethan und Acetonitril

Komplex	λ_{max} (nm) ACN	τ (ns) nicht entgastes ACN	τ (ns) entgastes ACN	λ_{max} (nm) DCM	τ (ns) nicht entgastes DCM
5	613	107	730	609	248
4	691	229	646	687	448
3	657	395	1002	650	678
2	631	603	1174	625	992

Mit zunehmender Anzahl an dmcb Liganden nimmt auch die Lebenszeit des angeregten Zustandes zu. Interessanterweise hat daher Verbindung (**2**) die höchste Lebenszeit der vier Verbindungen in beiden Lösungsmitteln, wobei der Wert in entgastem Acetonitril über $1 \mu\text{s}$ liegt. Das beruht wahrscheinlich auf einem stabilisierenden Effekt der Methoxycarbonyl-Funktion, die die Fähigkeit zur Delokalisierung eines angeregten Elektrons aufweist. Die Erhöhung der Lebenszeiten ist vor allem für eine potentielle Anwendung in lichtgetriebenen Redoxreaktionen von Bedeutung, in denen der photoangeregte Komplex diffusionskontrollierte Redoxreaktionen eingehen muss.

Die Oxidations- und Reduktionspotentiale der Komplexe der Serie $[\text{Ru}(\text{dmcb})_n(\text{tbbpy})_{3-n}](\text{PF}_6)_2$ mit $n = 0 - 3$ sind in Acetonitril gemessen worden. Außerdem sind in Tabelle 2.4 die ΔE -Werte für die Potentialdifferenz zwischen erster Oxidation (E_{ox}) und erster Reduktion (E_{red1}) angegeben. Nach Arbeiten von Schmehl steht dieser Wert in einem linearen Bezug zu den Absorptionsmaxima.^[71] Die elektrochemischen Daten zeigen eine abfallende Reihenfolge der ΔE -Werte von **5**>**2**>**3**>**4**, was der Abfolge der Absorptionsmaxima entspricht und somit die These von Schmehl unterstützt, sowie seine Messungen bestätigt. Alle Redox-Prozesse sind elektrochemisch reversibel. Interessanterweise lässt sich der dmcb-Ligand zweifach reduzieren, was erneut auf den delokalisierenden Effekt der Methoxycarbonyl-Substituenten zurückzuführen ist. Daher sieht man im Potentiogramm der Verbindung (**2**) sechs gut ausgeprägte Reduktionspeaks.

Tabelle 2.4: Oxidations- und Reduktionspotentiale der Komplexe $[\text{Ru}(\text{tbbpy})_n(\text{dmcb})_{3-n}](\text{PF}_6)_2$ mit $n = 0 - 3$ (Potentiale wurden aufgenommen in Acetonitril gegen Ferrocen (0,47 V) als internen Standard und Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Leitsalz; ΔE = Potentialdifferenz zwischen erster Oxidation und erster Reduktion)

Komplex	E_{ox}	E_{red1}	E_{red2}	E_{red3}	E_{red4}	E_{red5}	E_{red6}	ΔE
5	0,73 V	-1,82 V	-2,02 V	-2,28 V				2,55 V
4	0,89 V	-1,40 V	-1,90 V	-2,12 V	-2,39 V			2,29 V
3	1,05 V	-1,32 V	-1,52 V	-1,99 V	-2,19 V	-2,48 V		2,37 V
2	1,18 V	-1,28 V	-1,44 V	-1,65 V	-2,10 V	-2,26 V	-2,54 V	2,46 V

Bei den hier vorgestellten Verbindungen werden zunächst die dmcb-Liganden reduziert (in Komplex **(2)** also drei, in Verbindung **(3)** zwei und in Komplex **(4)** ein dmcb-Ligand) bevor die tbbpy-Liganden reduziert werden. Danach ist eine zweite Reduktion des/der dmcb-Ligand(en) möglich, wodurch sich die unterschiedliche Anzahl der Reduktionspeaks einfach erklären lässt. Am Beispiel von Komplex **(4)** ist das in Abbildung 2.13 dargestellt.

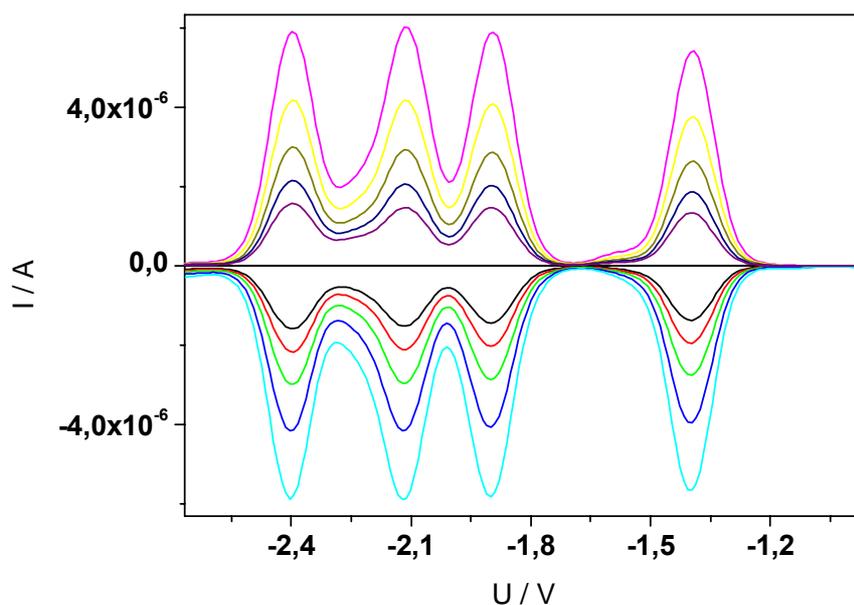


Abbildung 2.13: Square-Wave-Voltammogramm der Verbindung $[\text{Ru}(\text{dmcb})(\text{tbbpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (**4**) in Acetonitril (Scan-Frequenzen: 16 Hz, 32 Hz, 64 Hz, 128 Hz, 256 Hz)

Die Oxidationspotentiale für das Redoxpaar $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$ steigen mit zunehmender Anzahl an dmcb Liganden. Sehr wahrscheinlich ist das ein spiegelbildlicher Effekt zum Reduktionsverhalten, da mit steigender Zahl an Carboxy-Funktionen an den Liganden das zentrale Ruthenium immer elektropositiver wird. Das hat zur Folge, dass das Ruthenium(II)-Zentrum zunehmend schwerer oxidiert werden kann.

Unter Berücksichtigung der erhaltenen elektrochemischen Daten und der Einbeziehung der spektroskopischen Daten, lassen sich die auftretenden MLCT-Übergänge in den Komplexen (2), (4) und (5) in einer graphischen Zusammenfassung (Abbildung 2.14) wie folgt vereinfacht darstellen.

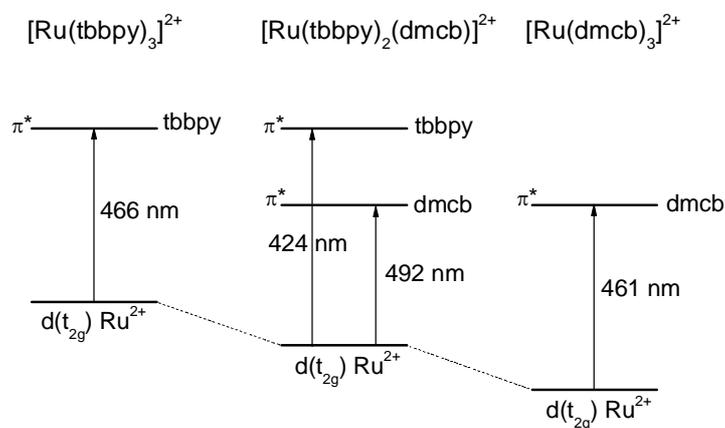


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung der MLCT-Übergänge der Verbindungen (2), (4) und (5)

Damit ist die erste umfassende Untersuchung der Komplexe mit geschützten Carboxy-Funktionen abgeschlossen. Für eine Fixierung an TiO_2 -Träger ist es aber essentiell, eine selektive Entschützung der Carboxy-Funktionen zu entwickeln.

Die freien Carboxylat-Funktionen können erhalten werden, wenn die Ester-Verbindungen in einer wässrigen Natriumhydroxidlösung oder einer wässrigen Natriumcarbonatlösung für einige Stunden gerührt werden. Die entstandenen Natriumsalze lassen sich isolieren, indem man die Lösung bis zur Trockne einengt, in möglichst wenig Methanol aufnimmt und dann mit THF ausfällt. Allerdings ist eine Analyse der entstehenden Produkte nicht ganz trivial. 1H -NMR-Spektren in D_2O sowie IR-Spektroskopie zeigen, dass eine vollständige Entschützung der Ankerfunktionen stattgefunden hat. Auf diese Weise konnte z. B. der Komplex $Na_4[Ru(dcbpy)_3]$ (6) ausgehend von Komplex (2) hergestellt werden. Im IR-Spektrum liegt die Carbonyl-Schwingung jetzt bei 1607 cm^{-1} , und es tritt keine Bande bei 1732 cm^{-1} (Komplex (2)) auf. Das ist ein starkes Indiz dafür, dass alle Carboxygruppen in ihrer anionischen Form vorliegen. Das 1H -NMR-Spektrum in D_2O zeigt keine Methylester-Signale mehr. Von dieser Verbindung konnten auch Absorptions- und Emissionsspektren aufgenommen werden. In Abbildung 2.15 sind die Spektren für (2) und (6) vergleichend dargestellt.

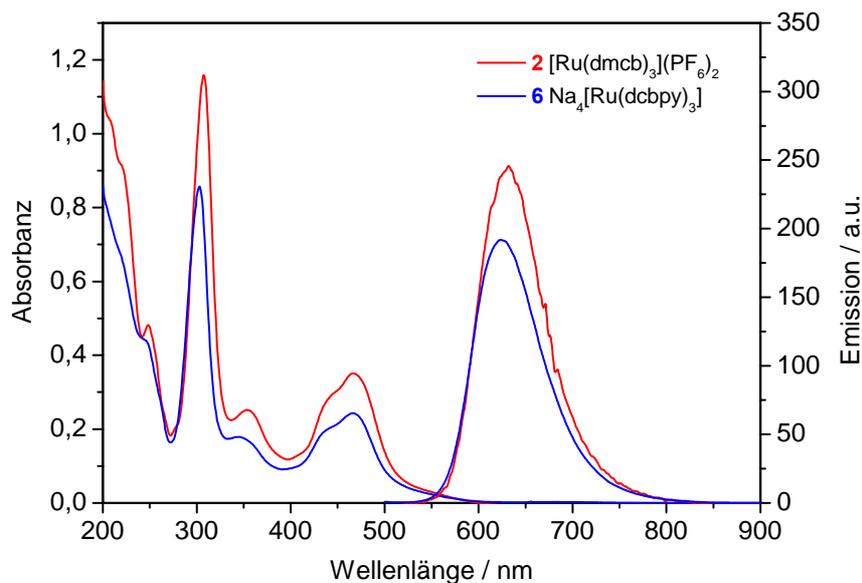


Abbildung 2.15: Vergleich der Absorptions- und Emissionsspektren von (2) in Acetonitril und (6) in Wasser

Erstaunlicherweise verändern sich die Absorptions- und Emissionseigenschaften so gut wie nicht. Der Einfluss der Schutzgruppe auf die elektronischen Eigenschaften kann somit vernachlässigt werden. Die auftretenden kleinen Unterschiede in den Wellenlängen der Maxima können wahrscheinlich auf eine Kombination der Unterschiede in den Lösungsmittelpolaritäten und dem mehr anionischen Charakter der Carboxy-Substituenten, der die elektronischen Eigenschaften des dcbpy-Liganden etwas verändert, zurückzuführen sein.

Weitere analytische Methoden lassen sich jedoch nur schwer anwenden, da die entschützten Komplexe in organischen Lösungsmitteln nur schwer löslich sind. Die freien Carboxyfunktionen, besonders wenn mehrere davon im Molekül vorhanden sind, erschweren also die Handhabung der Verbindungen erheblich.

Dass die Komplexe mit Carboxyfunktionen trotzdem erfolgreich an TiO_2 -Schichten fixiert werden können, wird in Kapitel 2.6 näher erläutert

2.2.2. Synthese von Komplexen mit dmcb- und Dipyridophenazin-Liganden

Als weitere Modellverbindung wurde $[(\text{dmcb})_2\text{Ru}(\text{dppz})](\text{PF}_6)_2$ (7) hergestellt. In dieser Verbindung sollte der dppz-Ligand stellvertretend für den später verwendeten tpphz-Liganden stehen, da die elektronischen Eigenschaften beider Liganden sehr ähnlich sind. Nach Reaktion von Verbindung (1) mit Dipyridophenazin (dppz), Anionenaustausch und Umkristallisation lässt sich der gewünschte Komplex in reiner Form in 70 % Ausbeute isolieren (Abbildung 2.16).

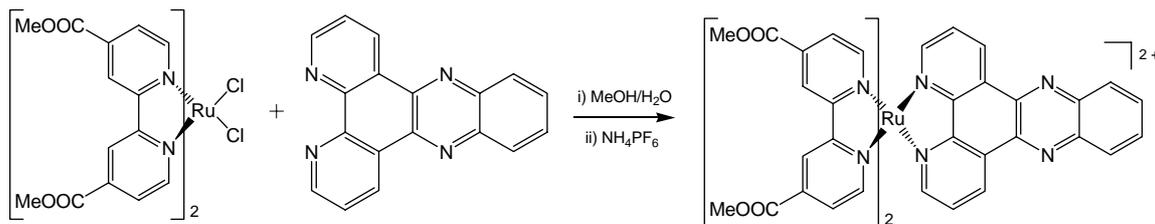


Abbildung 2.16: Syntheseweg für den Komplex $[(dmcb)_2Ru(dppz)](PF_6)_2$ (**7**)

Die strukturelle Charakterisierung erfolgte mit Massenspektroskopie, Elementaranalyse, 1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, IR- sowie UV/Vis-Spektroskopie. Alle Analysen bestätigen die erwartete Zusammensetzung. Durch Auswertung von 2D-NMR-Experimenten konnten alle Signale im 1H -NMR-Spektrum zugeordnet werden, wie Abbildung 2.17 zeigt.

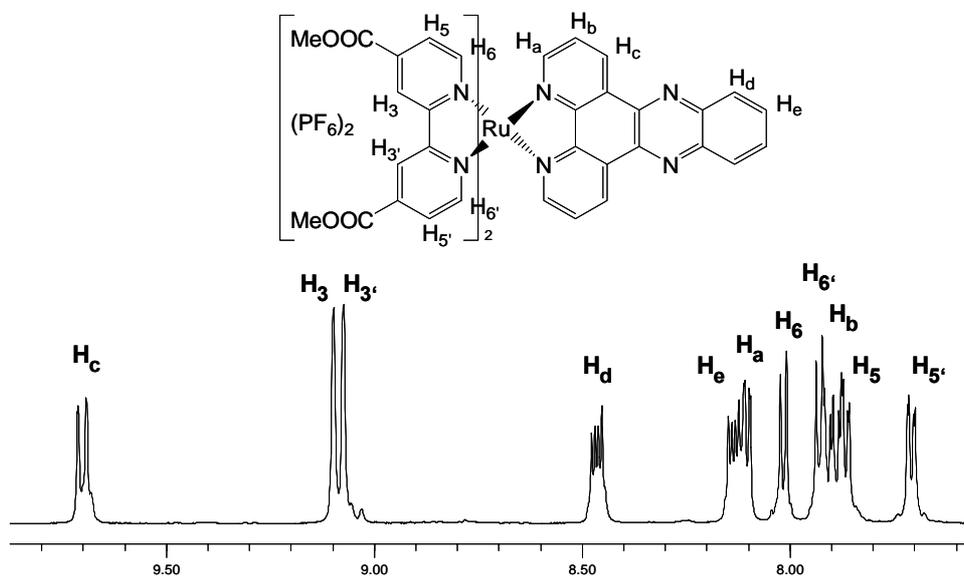
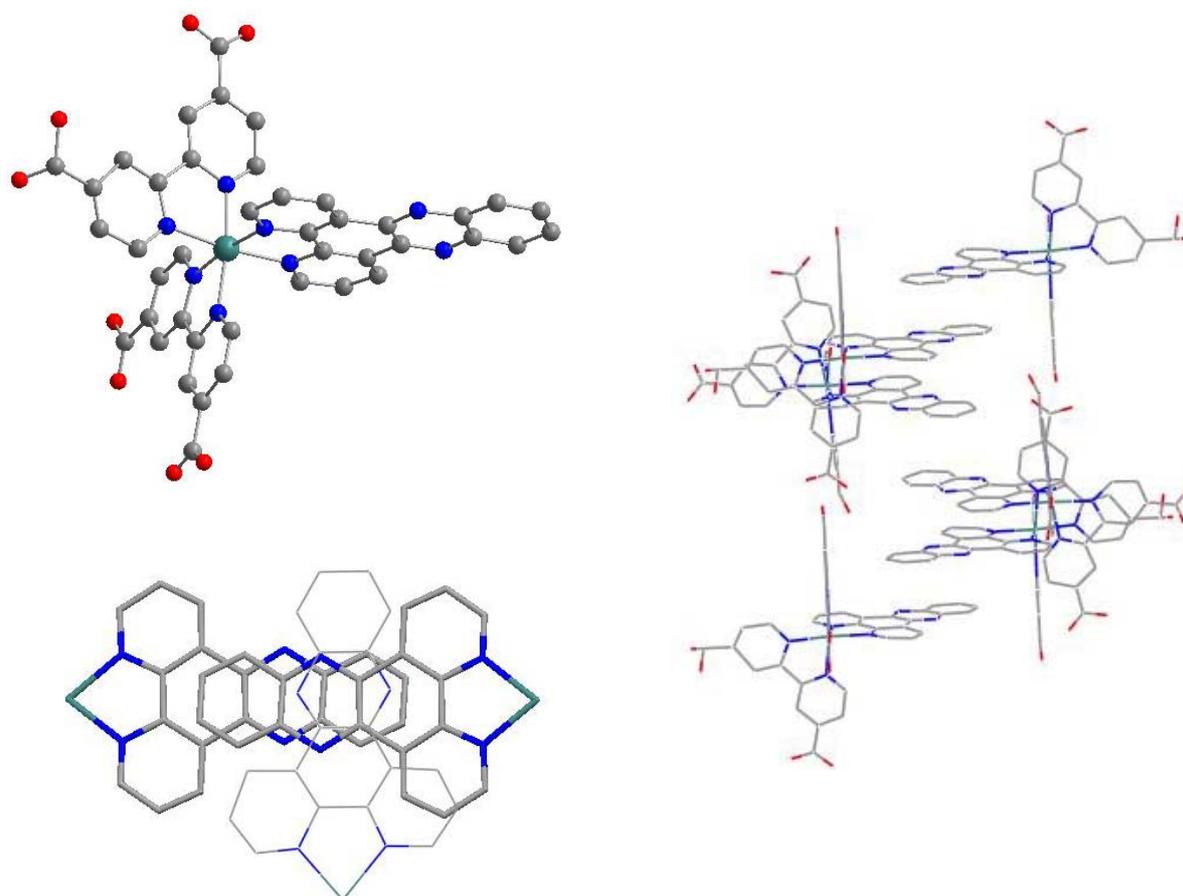


Abbildung 2.17: 1H -NMR-Spektrum von Komplex (**7**) in CD_3CN (gezeigt ist nur der aromatische Bereich)

Wenn man Komplex (**7**) in wässriger Natriumhydroxidlösung suspendiert, beginnt sich nach einiger Zeit der Komplex vollständig zu lösen. Nach weiterer Aufarbeitung (Fällung durch Zugabe von THF, Abfiltrieren, Waschen mit Diethylether) lässt sich schließlich der Komplex $Na_2[(dcbpy^{2-})_2Ru(dppz)]$ (**8**) isolieren, in dem alle Carboxy-Funktionen entschützt vorliegen. Dieser Komplex ist nunmehr schwerlöslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. Er ist aber sehr gut löslich in Wasser und noch schwach löslich in Methanol bzw. DMF. Sein 1H -NMR-Spektrum in CD_3OD zeigt den gleichen Signalsatz, wie er in Abbildung 2.17 für Verbindung (**7**) dargestellt ist.

Durch Dampfdiffusion von Ethanol in eine wässrige Lösung war es möglich, Kristalle zu gewinnen, die einer Röntgenstrukturanalyse zugänglich waren. Das erhaltene Strukturmotiv

ist in Figur 2.7 dargestellt. Im Kristallverband fällt die π - π -Wechselwirkung der dppz-Liganden auf, die für eine Überstruktur verantwortlich ist, wie sie auch schon vorher beobachtet werden konnte.^[182-186] Dabei kommt es zu einer Überlagerung der dppz-Liganden, bei der eine Wechselwirkung zwischen den Liganden benachbarter Komplexe in 180° verdrehter Stellung erfolgt. Zusätzlich wechselt sich diese Dimerenstruktur mit einer weiteren, jetzt allerdings um 90° verdrehten, π - π -Wechselwirkung zu einem weiteren Dimer ab. Es bildet sich sozusagen eine Säule übereinandergeordneter dppz-Liganden aus. Aufgrund des schlechten R-Wertes (19 %) können keine genauen Angaben über die Abstände im Molekül und in der Packung gemacht werden. Um die Carboxy-Funktionen bildet sich ein Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen mit eingebauten Wassermolekülen aus, welches keiner geordneten Struktur zugeordnet werden kann.



Figur 2.7: Strukturmotiv der Verbindung $\text{Na}_2[(\text{dcbpy})_2\text{Ru}(\text{dppz})]$ (**8**) (links oben) und die Stapelung der dppz-Liganden im Kristallverband (Wasser und Wasserstoffatome sind weggelassen) (seitliche Ansicht ist rechts dargestellt, Ansicht von oben ohne dcbpy-Liganden ist links unten dargestellt)

Im IR-Spektrum tritt keine Ester-Bande bei 1734 cm^{-1} auf (wie bei Komplex (**7**) beobachtet wird), sondern es ist nur eine Carboxylat-Bande bei 1616 cm^{-1} zu beobachten. Zusammen mit den $^1\text{H-NMR}$ -Daten lässt sich also eindeutig feststellen, dass alle Carboxy-Funktionen

entschützt vorliegen. Allerdings besteht noch eine gewisse Unsicherheit über den Protonierungsgrad der Säurefunktionen. Es wird zur Vereinfachung angenommen, dass alle Säurefunktionen in ihrer anionischen, also deprotonierten Form, vorliegen. In Wirklichkeit dürfte es immer stark vom pH-Wert der Lösung abhängen, wieviele protonierte bzw. deprotonierte Säurefunktionen vorhanden sind.

Die Komplexe (7) und (8) wurden auch mittels UV/Vis-Spektroskopie in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.5 zusammengefasst.

Tabelle 2.5: Absorptions- und Emissionsmaxima der Komplexe (7) und (8) in verschiedenen Lösungsmitteln (DCM = Dichlormethan, ACN = Acetonitril, MeOH = Methanol, H₂O = Wasser; Extinktionskoeffizienten in l/(mol*cm) sind in Klammern angegeben; n. b. = nicht bestimmbar)

Komplex	Abs. Max. in nm				Em. Max. in nm			
	in MeOH	in DCM	in ACN	in H ₂ O	in MeOH	in DCM	in ACN	in H ₂ O
7	468 (22900)	469 (20900)	471 (19500)	474 (n. b.)	641	630	642	642
8	458 (18600)			463 (16100)	618			624

Aufgrund des unterschiedlichen Löslichkeitsverhaltens wurden verschiedene Lösungsmittel für die geschützte bzw. entschützte Form von Komplex (7) verwendet. Das Aussehen der Spektren von (7) ist in allen Lösungsmitteln gleich und zeigt nur kleine Schwankungen. Wiederum zeigt sich, dass die Veränderung in der Peripherie des Komplexes wenig Einfluss auf das Absorptionsverhalten der entsprechenden Komplexe zeigt (Abbildung 2.18). Die unterschiedlichen Extinktionskoeffizienten und die geringe Veränderung der Bandenlage sowohl in den Absorptions- als auch den Emissionsspektren können auf die unterschiedlichen Lösungsmittelpolaritäten zurückgeführt werden. Die Absorptionsmaxima bei ca. 360 nm und 280 nm dürften π - π^* -Übergängen des dppz-Liganden zuzuordnen sein, während das Absorptionsmaximum bei ca. 310 nm einem π - π^* -Übergang des dmcb-Liganden entspricht.

Interessanterweise tritt für Komplex (7) im Gegensatz zu Komplex [Ru(dmcb)₂(tbbpy)](PF₆)₂ (3) keine so deutliche Aufspaltung des MLCT-Maximums auf. Allerdings kann man im Spektrum deutlich erkennen, dass das MLCT-Maximum eine Schulter bei ca. 440 nm aufweist, was sehr wahrscheinlich auf einem zweiten MLCT-Übergang beruht. Die Emission in Acetonitril ist für Komplex (7) nur 15 nm niedriger als für Komplex (3), was auf den leicht unterschiedlichen Eigenschaften des nicht mit Carboxygruppen substituierten Liganden beruhen dürfte, aber den eigentlich emittierenden Zustand nicht verändert haben sollte.

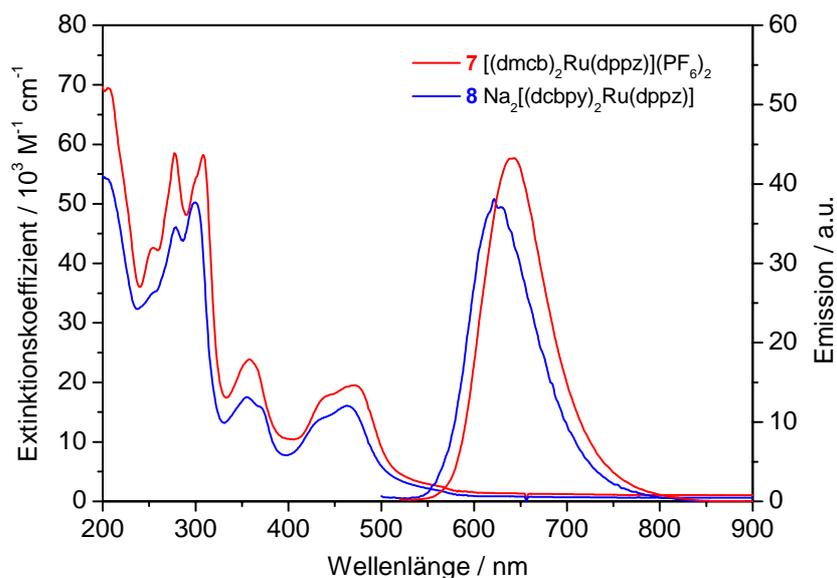


Abbildung 2.18: Vergleich der Absorptions- und Emissionsspektren von $[(dmcb)_2Ru(dppz)](PF_6)_2$ (**7**) in Acetonitril und $Na_2[(dcbpy)_2Ru(dppz)]$ (**8**) in H_2O

Für Komplex (**7**) tritt auch noch eine erstaunlich intensive Emission sowohl in Methanol als auch in Wasser auf. Das ist bei vergleichbaren Komplexen nicht der Fall: So lumineszieren die Verbindungen $[Ru(bpy)_2(dppz)](PF_6)_2$ und $[Ru(phen)_2(dppz)](PF_6)_2$ in Methanol fast nicht und in Wasser gar nicht mehr.^[56, 57, 59]

Ein Vergleich von Komplex (**8**) mit Komplex (**6**) zeigt, dass sich die Absorptionsspektren der entschützten Komplexe in Wasser im wesentlichen dadurch unterscheiden, dass zusätzliche Banden der $\pi-\pi^*$ -Übergänge des dppz-Liganden hinzukommen; ansonsten sind sie sich sehr ähnlich. Ein geringer Unterschied ist aber im Emissionsverhalten zu beobachten: Bei ähnlicher Konzentration scheint Komplex (**6**) stärker zu emittieren als Komplex (**8**), allerdings können keine quantitativen Werte dafür angegeben werden.

Eine genauere Diskussion der Ergebnisse kann anhand der in Abbildung 2.19 dargestellten Molekülorbitalschemata erfolgen. Wie schon in der Einleitung erwähnt, kann man bei dem Komplex $[Ru(bpy)_2(dppz)](PF_6)_2$ zwischen einem hellen, lumineszierenden, und einem dunklen, nichtlumineszierenden Zustand unterscheiden. Danach liegt der lumineszierende Zustand auf einem 3MLCT -Niveau der Bipyridin-Einheit des dppz-Liganden, welcher in aprotischen Lösungsmitteln die niedrigste Energie besitzt und somit für einen emittierenden Zustand (um 610 nm) verantwortlich ist. In protischen Lösungsmitteln wird hingegen durch Wasserstoffbrückenbindungen ein Energie-Niveau stabilisiert, das auf der Phenazin-Einheit des dppz-Liganden lokalisiert ist. Dieser Zustand niedrigster Energie zeigt keine Lumineszenz. Der Phenazin-Teil wird hier durch einen inneren Elektronentransfer aus dem

$^3\text{MLCT}$ -Niveau besetzt (ILCT = intra ligand charge transfer),^[63, 187] während die MC-Niveaus energetisch zu hoch liegen, um einen entscheidenden Einfluss zu haben.

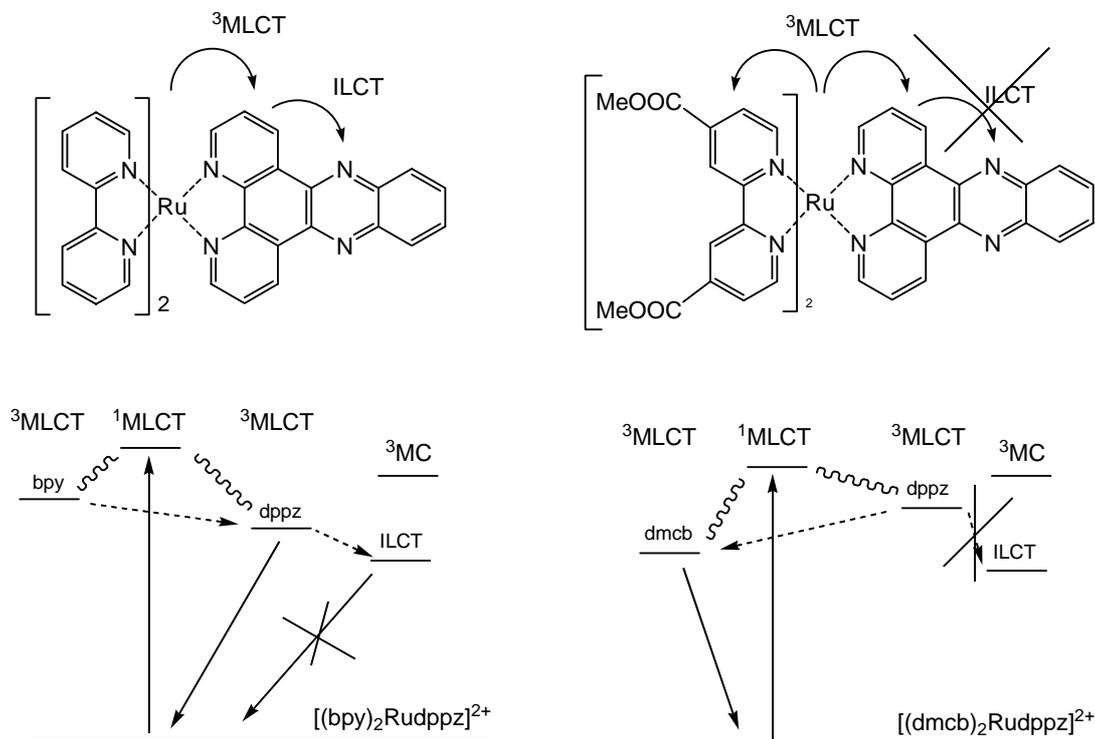


Abbildung 2.19: Vergleich der MLCT-Übergänge in Ru-dppz-Komplexen

Im Falle des carboxysubstituierten Systems tritt eine Änderung der Verhältnisse auf. Hier ist noch eine deutliche Lumineszenz in Wasser sowohl für Verbindung (7) als auch (8) zu beobachten. Dies führt zu der Annahme, dass jetzt fast ausschließlich ein lumineszierender Zustand für die Relaxation des Systems in den Grundzustand verantwortlich ist, der aber nicht mehr auf dem dppz-Liganden zu liegen scheint, sondern jetzt eher auf dem dmcb-Liganden lokalisiert ist. Entsprechend den Ergebnissen aus Kapitel 2.2.1 dürfte im Komplex (7) der $^3\text{MLCT}$ -Zustand des dmcb-Liganden energetisch niedriger liegen, als der $^3\text{MLCT}$ -Zustand der Bipyridin-Einheit des dppz-Liganden. Somit scheint in diesem Fall der ILCT-Zustand des dppz-Liganden eine nur untergeordnete Rolle zu haben, da er nicht oder nur sehr wenig populiert wird. Dies könnte die Erklärung für die beobachtete Lumineszenz sowohl in Acetonitril als auch in Wasser sein. Die energetische Lage der MLCT-Niveaus dürfte im entschützten Zustand (Komplex (8)) ähnlich liegen, wobei man aus der schwächeren Intensität der Emission darauf schließen kann, dass der nicht-lumineszente ILCT-Zustand zu einem gewissen Teil auch populiert wird.

In der Arbeitsgruppe Popp wurden Resonanz-Raman-Experimente an Komplex (7) durchgeführt.^[188] In Abbildung 2.20 sind ausgewählte Resonanz-Raman-Spektren von

Verbindung (**2**) und (**7**) in DCM dargestellt. Diese zeigen, dass im Absorptionsmaximum hauptsächlich der MLCT-Übergang auf den dmcb-Liganden angeregt wird. Bei den Raman-Anregungswellenlänge von 476 nm und 458 nm werden ausschließlich Banden des dmcb-Liganden verstärkt. Im kurzwelligen Bereich (um 440 nm) konnte aufgrund von Einschränkungen der Raman-Anregungswellenlänge des Lasers nicht angeregt werden. Aus den bisherigen Ergebnissen läßt sich aber vermuten, dass der dppz-Ligand in diesem Bereich ebenfalls in die MLCT-Übergänge involviert ist.

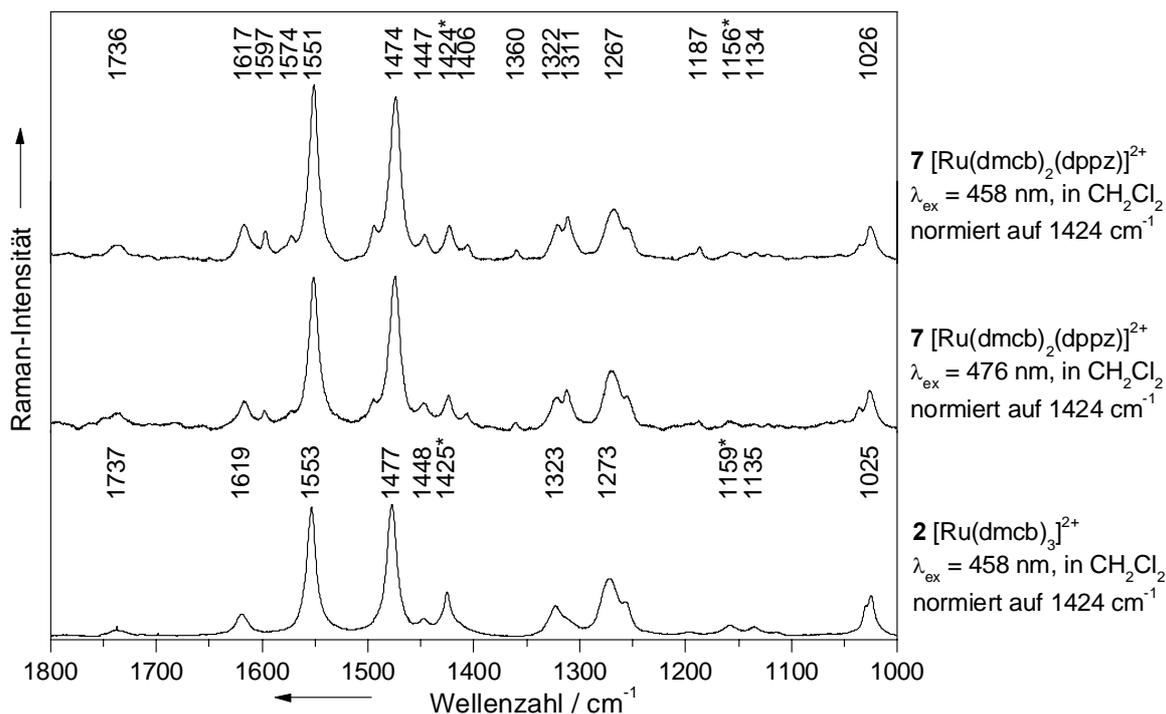


Abbildung 2.20: Resonanz-Raman-Spektren von $[\text{Ru}(\text{dmcb})_3](\text{PF}_6)_2$ (**2**) und $[(\text{dmcb})_2\text{Ru}(\text{dppz})](\text{PF}_6)_2$ (**7**) in Dichlormethan

Somit wurde durch die Resonanz-Raman-Spektroskopie die aus den UV/Vis-spektroskopischen Messungen aufgestellte Annahme bestätigt, dass der MLCT-Übergang auf den dmcb-Liganden der energetisch am niedrigsten liegende Übergang ist.

In weiteren Untersuchungen konnte der Komplex (**7**) erfolgreich an TiO_2 -Schichten fixiert werden, worauf in Kapitel 2.6 näher eingegangen werden soll.

2.2.3. Synthese eines Komplexes mit Sulfonat-Ankerfunktionen

Um den Einfluss der funktionellen Gruppe, die als Verbindungsglied zwischen Komplex und Titandioxidschicht fungieren soll, auf die Funktionsweise der Systeme untersuchen zu können, ist auch ein Komplex mit Sulfonatgruppen hergestellt worden. Von dieser Gruppe ist

bekannt, dass sie eine höhere pH-Stabilität als Carboxy-Gruppen besitzt, wenn Komplexe an der Titandioxid-Oberfläche gebunden sind. In der Literatur gibt es wenige Untersuchungen zu diesem System, speziell mit Rutheniumkomplexen, und deshalb ist es wichtig zu erfahren, ob die Sulfonatgruppe auch einen Einfluss auf den interfacialen Energietransfer besitzt.^[39, 189, 190] Die Photostromaktivität der entsprechenden Ruthenium-Komplexe sollte möglichst nicht beeinflusst werden. Von Phosphonat-Gruppen ist bekannt, dass sie zwar auch gut an TiO₂ binden, allerdings schlechtere Photoströme geben, als Carboxylat-substituierte Komplexe.^[40, 41, 163, 191]

Die Synthese des neuen Komplexes ist in Abbildung 2.21 dargestellt. Unter Standardreaktionsbedingungen in Ethanol/Wasser lässt sich (tbbpy)₂RuCl₂ mit 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolindisulfonsäure Dinatriumsalz umsetzen, und das innere Salz [(tbbpy)₂Ru(baphenS)] (**9**) entsteht in guten Ausbeuten von 78 %.

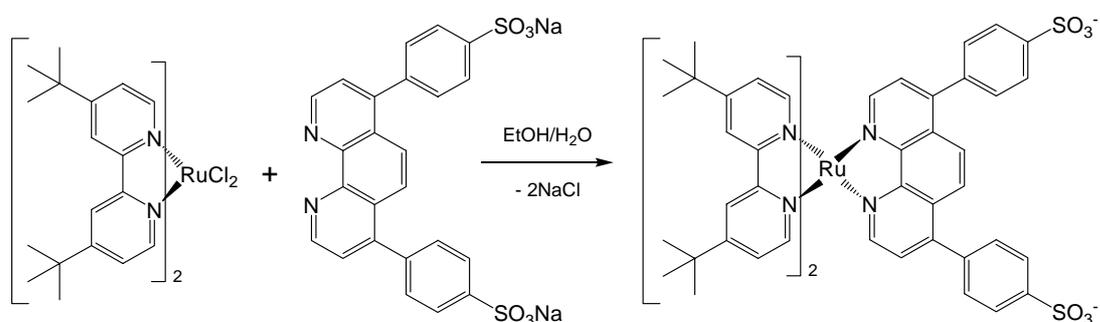


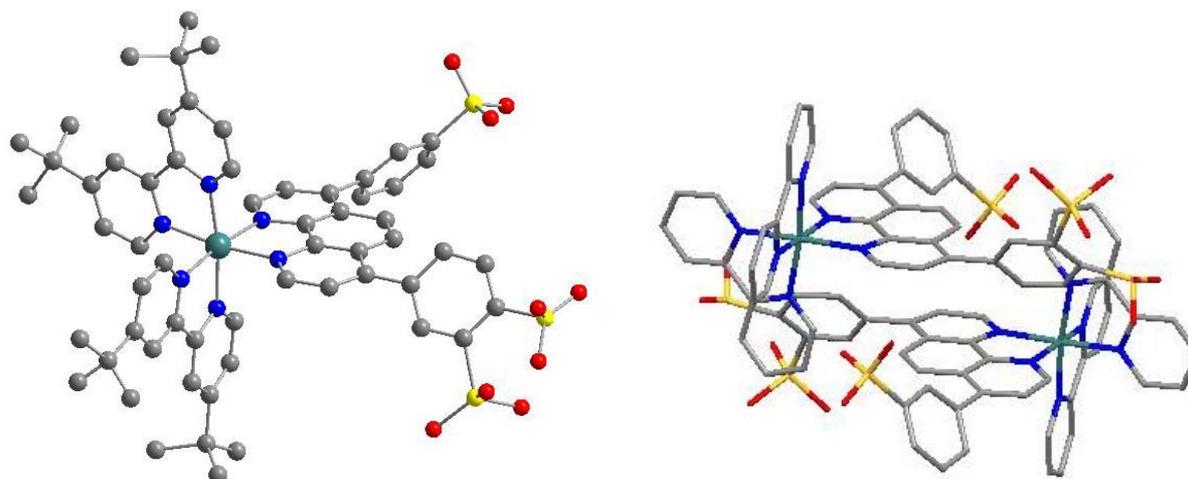
Abbildung 2.21: Struktur und Synthese des Komplexes $[\text{Ru}(\text{tbbpy})_2\text{baphenS}]$ mit baphenS = Bathophenanthrolindisulfonsäure

Die Elementaranalyse und das Massenspektrum bestätigen die Zusammensetzung des Komplexes, in dem kein weiteres Anion gebunden ist. Allerdings ist das aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum nicht so einfach strukturiert, wie man es erwarten würde. Die Signale für die beiden tbbpy-Liganden lassen sich ohne Probleme mit Hilfe von 2D-NMR-Spektren zuordnen, aber die Signale für den Bathophenanthroline-Liganden sind nicht eindeutig zuordenbar.

Eine Erklärung für diesen Befund liefert die Kristallstrukturanalyse. Aus einer Mischung aus Aceton/Ethanol/Wasser können nach einiger Zeit Kristalle isoliert werden, die einer Röntgenstrukturanalyse zugänglich sind. Das Ergebnis ist das in Figur 2.8 dargestellte Strukturmotiv.

Der von Merck gelieferte Ligand hat demnach kein einheitliches Substitutionsmuster der Sulfonat-Gruppe am Phenylrest in para-Stellung zum Phenanthroline. Es gibt zumindest an einem Substituenten eine 50%-ige Wahrscheinlichkeit der Koordination in meta-Position. Daher kommt es zu einer Unordnung im System, die zum einen für den schlechten R-Wert

der Röntgenkristallstrukturanalyse (13 %) und zum anderen für die schlechte Interpretierbarkeit der NMR-Signale verantwortlich ist.



Figur 2.8: Strukturmotiv von $[(tbbpy)_2Ru(baphenS)]$ (**9**) und Darstellung der dimeren Struktur (*tert*-Butyl-Gruppen und Wasserstoffatome sind weggelassen)

Eine Analyse des Liganden selbst ergab ein ähnliches Bild. Im 1H -NMR-Spektrum ist keine eindeutige Zuordnung der Signale möglich und auch ein aufgenommenes HPLC-Chromatogramm ergibt eine Mischung aus mehreren verschiedenen Verbindungen. Zur Trennung wurde eine Waters Symmetry Säule C18 mit dem Laufmittel 75 % Wasser / 25 % einer Mischung aus (65 % Acetonitril / 35 % 0,1 % NH_4OH in Wasser, die mit H_3PO_4 auf einen pH-Wert von 6,15 eingestellt wurde) verwendet.

Wie aus der Struktur erkennbar ist, sind die Phenylreste recht stark aus der Phenanthrolinebene herausgedreht. Außerdem kommt es in der Kristallpackung zu einer Dimerenbildung, bei der sich die jeweiligen Phenanthrolinreste durch eine π - π -Wechselwirkung übereinander legen. Der Abstand ist recht groß, da eine weitere Annäherung aufgrund der abstoßenden Wirkung der Sulfonat-Gruppen nicht möglich ist.

Der Komplex (**9**) konnte ebenfalls erfolgreich an TiO_2 -Schichten gebunden werden. Eine ausführliche Diskussion der Untersuchungen und Ergebnisse erfolgt in Kapitel 2.6.

Um einen Vergleich mit dem zuvor hergestellten Sulfonat-substituierten Komplex zu erhalten, sowie eine Referenzverbindung zu schaffen, mit der die kristallographischen und spektroskopischen Daten verglichen werden können, wurde der unsubstituierte Bathophenanthrolin-Komplex ebenfalls hergestellt. Die Synthese von $[(tbbpy)_2Ru(baphen)](PF_6)_2$ (**10**) ist in Abbildung 2.22 und seine Struktur in Figur 2.9 dargestellt.

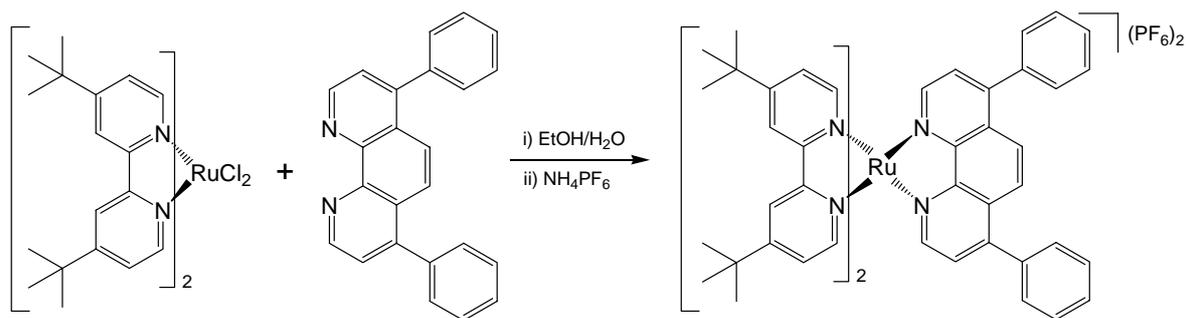
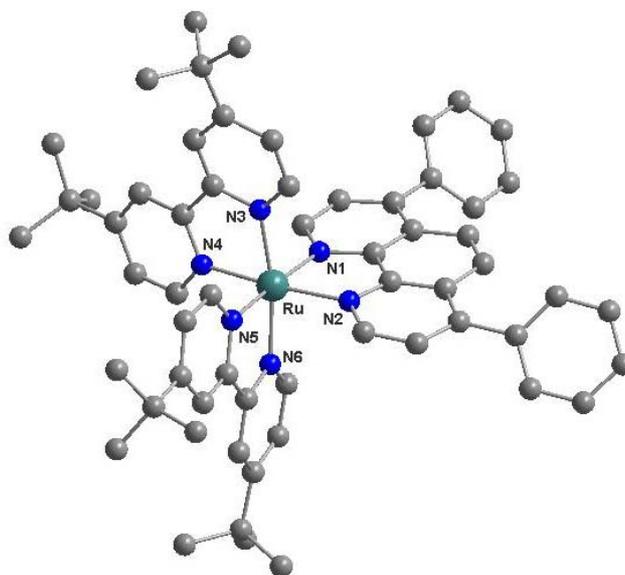


Abbildung 2.22: Synthese des Komplexes $[(tbbpy)_2Ru(baphen)](PF_6)_2$ (**10**)



Figur 2.9: Festkörperstruktur des Komplexes $[(tbbpy)_2Ru(baphen)](PF_6)_2$ (**10**).

(H-Atome und PF_6^- -Ionen wurden weggelassen) Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°): Ru-N1 2.064(3), Ru-N2 2.062(3), Ru-N3 2.058(3), Ru-N4 2.052(3), Ru-N5 2.055(3), Ru-N6 2.058(3), N1-Ru-N5 175.04(12), N2-Ru-N4 171.68(12), N3-Ru-N6 168.57(13), N1-Ru-N2 78.79(13), N3-Ru-N4 78.66(13), N5-Ru-N6 78.56(13)

Die Synthese verläuft mit 86 % Ausbeute sehr gut und liefert ein sehr reines Produkt, das komplett charakterisiert werden konnte. Elementaranalyse, Massenspektroskopie und Röntgenstrukturanalyse bestätigen die erwartete Zusammensetzung. Sowohl im 1H -NMR-Spektrum als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum lassen sich alle Signale zuordnen (Abbildung 2.23).

Die Röntgenkristallstrukturanalyse zeigt ein oktaedrisch koordiniertes Rutheniumzentrum in leicht verzerrter Umgebung, so wie es schon bei den Komplexen der Serie $[Ru(dmc_b)_n(tbbpy)_{3-n}](PF_6)_2$ mit $n = 0 - 3$ beobachtet werden konnte. Auch die Bindungsabstände und -winkel liegen innerhalb der erwarteten Parameter.

Wie schon im Beispiel des Sulfonat-substituierten Komplexes beobachtet, liegen auch hier die Phenyl-Substituenten am Phenanthrolin nicht coplanar vor, sondern sind um ca. 40° aus der Ebene des Phenanthrolins herausgedreht. Allerdings kommt es hier nicht zu der zuvor gesehenen Dimerenbildung. Vielmehr wird eine sehr dichte Packung ausgebildet, bei der zwischen den einzelnen Phenanthrolinliganden ein Abstand von etwa 7,8 Å besteht. Bei so einer großen Distanz kann nicht mehr von einer π - π -Wechselwirkung gesprochen werden.

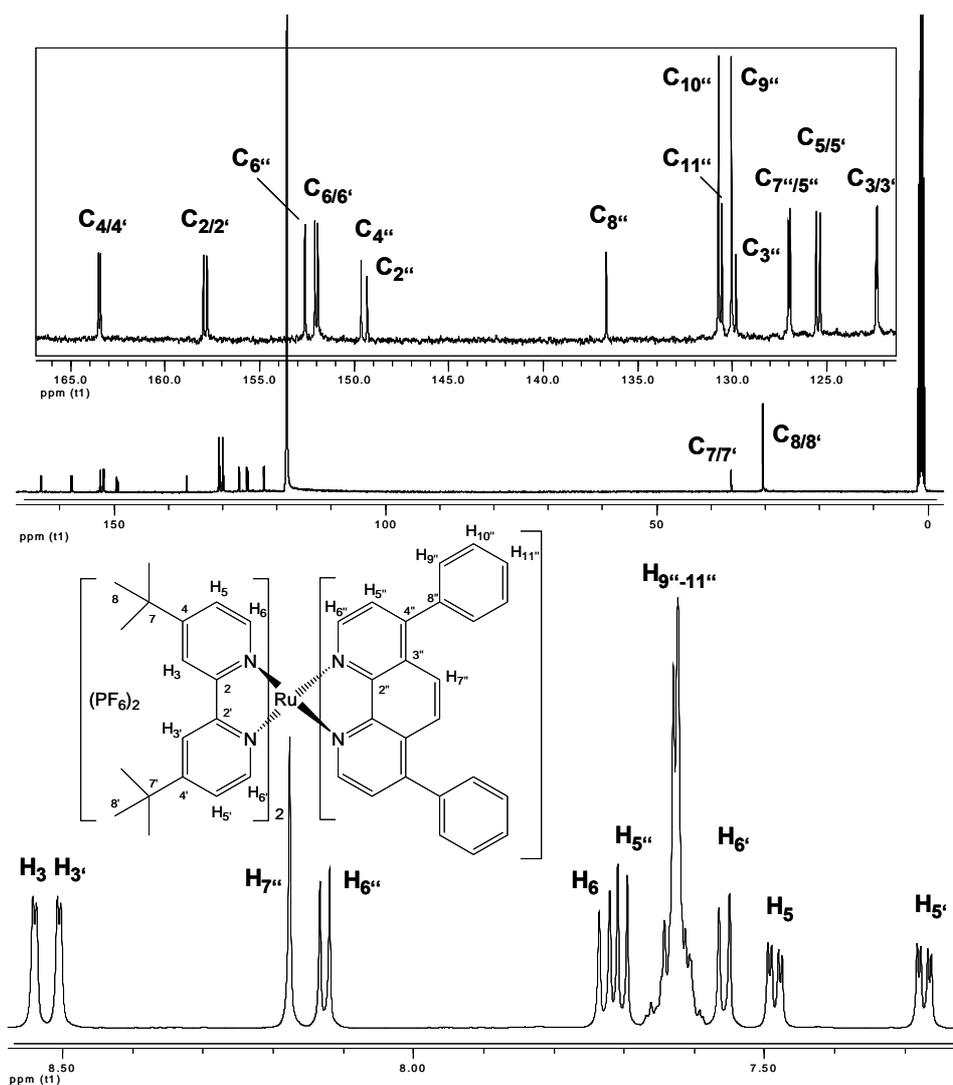


Abbildung 2.23: ^1H -NMR- (unten) und ^{13}C -NMR-Spektrum (oben) der Verbindung (9) in CD_3CN (im ^1H -NMR-Spektrum ist nur der aromatische Bereich gezeigt)

Die UV/Vis-Spektroskopie der beiden Komplexe (9) und (10) liefert die in Tabelle 2.6 dargestellten Werte. Das Absorptionsverhalten wird durch die Einführung der Sulfonat-Gruppen nicht wesentlich beeinflusst, wie man auch anhand der Spektren in Abbildung 2.24 erkennt. Die Ankergruppe scheint auch hier keinen großen Einfluss auf das π -System des substituierten Phenanthrolin-Liganden zu haben. Die breite Absorptionsbande im Bereich

von 460 nm ist bei genauer Betrachtung eine Überlagerung von zwei Banden. Diese können nach den bereits gemachten Erfahrungen den beiden MLCT-Übergängen zu den beiden unterschiedlichen Liganden, also tbbpy und baphen, zugeordnet werden.

Tabelle 2.6: Absorptions- und Emissionsmaxima der Komplexe (9) und (10) in Acetonitril und Dichlormethan; Extinktionskoeffizienten in $l/(mol \cdot cm)$ sind in Klammern angegeben

Komplex	Abs. Max. in nm in DCM	Abs. Max. in nm in ACN	Em. Max. in nm in DCM	Em. Max. in nm in ACN
9 [Ru(tbbpy) ₂ (baphenS)]	463 (18800)	457 (20700)	593	626
10 [Ru(tbbpy) ₂ (baphen)](PF ₆) ₂	461 (21000)	455 (24900)	615	630

Die Emissionsspektren zeigen ein normales Verhalten, d. h. eine breite, intensive Bande im Bereich von 620 nm tritt auf. Wie bei den carboxysubstituierten Systemen bereits beobachtet, sind die Emissionswellenlängen in Dichlormethan im Vergleich zu Acetonitril hypsochrom verschoben. Besonders auffällig wird das bei Verbindung (9), bei der die Verschiebung mit ca. 30 nm recht groß ausfällt. Als Grund lässt sich möglicherweise eine verstärkte Wechselwirkung der Sulfonatgruppen mit den Lösungsmittelmolekülen annehmen, die im Falle des Acetonitrils zu einer deutlicheren Polaritätsverschiebung im Komplex führt, was dann wieder eine stärkere Rotverschiebung der Emission zur Folge hat.

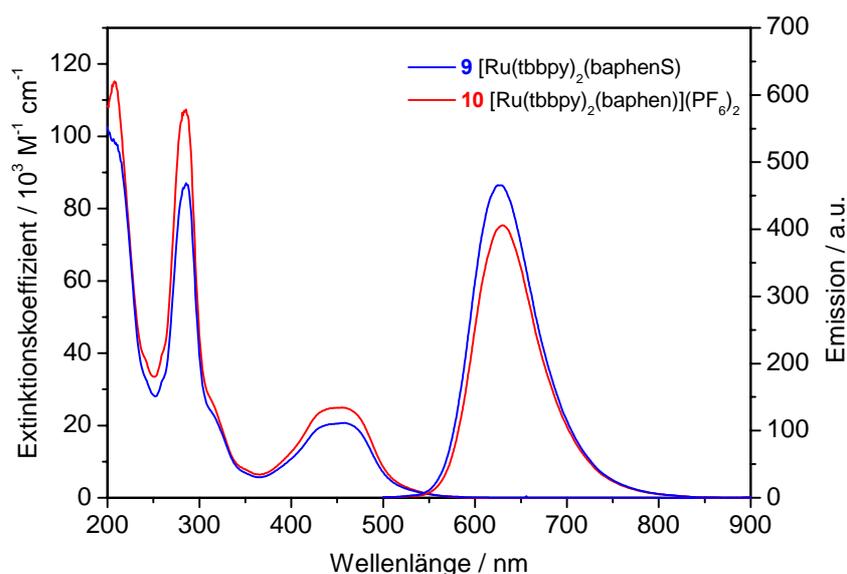


Abbildung 2.24: Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen (9) und (10) in Acetonitril

Für den Komplex $[\text{Ru}(\text{tbbpy})_2(\text{baphenS})]$ (**9**) wurde zusätzlich eine Untersuchung des Absorptionsverhaltens bei unterschiedlichen pH-Werten durchgeführt. Dazu wurde der Komplex in einer 1:1-Mischung aus Acetonitril und Wasser aufgenommen, der pH-Wert durch Zugabe von NaOH bzw. H_2SO_4 eingestellt und mittels eines pH-Meters kontrolliert. In einem Bereich zwischen $\text{pH} = 1 - 13$ gab es allerdings keine Änderung des Absorptionsspektrums. Das Absorptionsmaximum bei 452 nm variierte nur um ± 2 nm, was noch im Fehlerbereich des Spektrometers liegt.

2.2.4. Synthese eines Komplexes mit einem Benzodipyridophenazin-Liganden und dessen lichtgetriebene Oxidation

Eine weitere Referenzverbindung, die einen ausgedehnten planaren Liganden enthält, ist ebenfalls hergestellt worden. Da bekannt ist, dass *tpphz* nur befähigt ist, ein Elektron photochemisch zu speichern, wäre es interessant, auch ein System zu besitzen, welches mindestens zwei Elektronen speichern kann. So ein System wurde von MacDonnell mit dem Liganden Tetraazatetrapyridopentazin (*tatpp*) vorgestellt.^[125, 192] Genauso wie *dppz* als einfacheres Analogon von *tpphz* herangezogen werden kann, sollte Benzodipyridophenazin (*bdppz*) als Analogon zu *tatpp* dienen können.

Von Komplexen mit Liganden des Typs Polypyridophenazin ist zusätzlich bekannt, dass sie sich in bestimmte Bereiche der DNA interkalieren können, wie in der Einleitung gezeigt wurde. Das hier vorgestellte System ließe sich auch für solch eine Anwendung einsetzen.^[193]

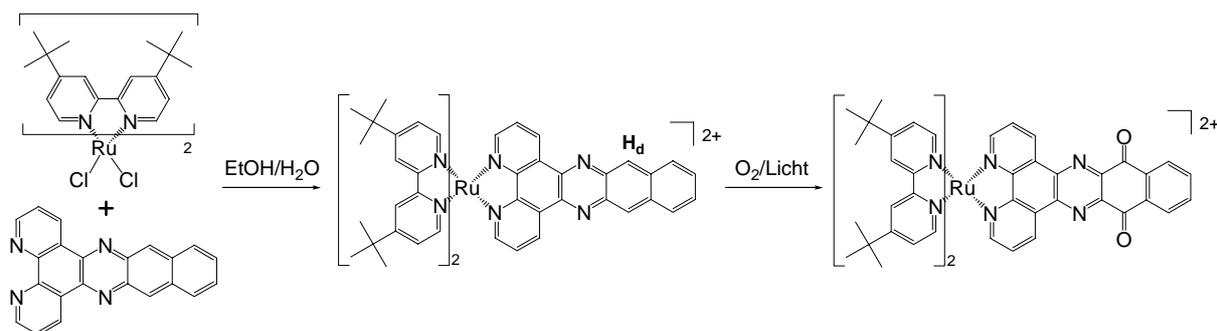


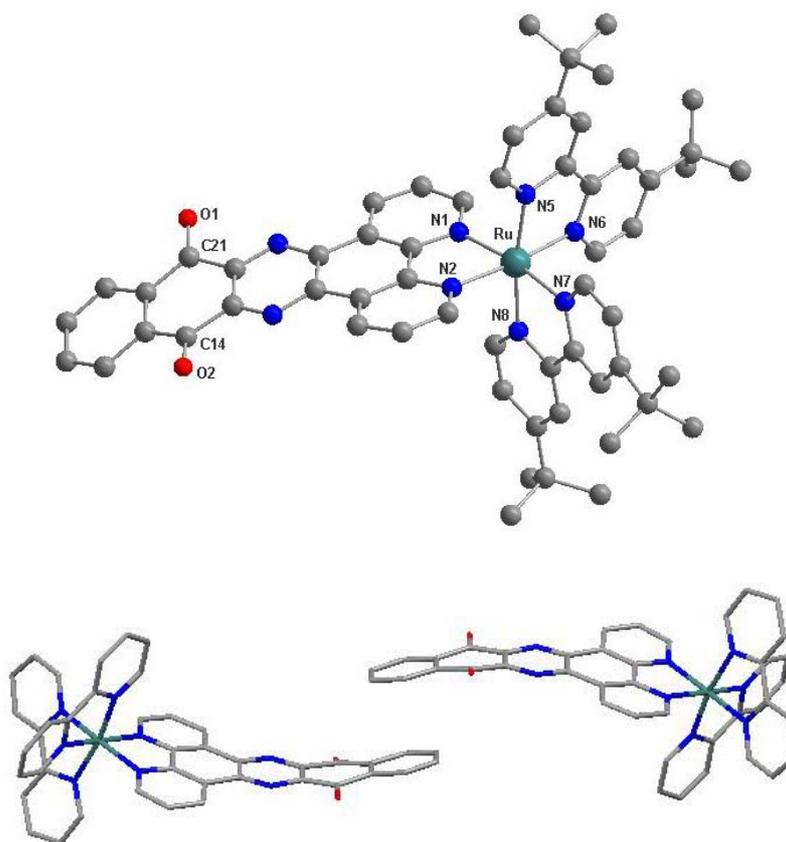
Abbildung 2.25: Synthese des Komplexes $[\text{Ru}(\text{tbbpy})_2(\text{bdppz})](\text{PF}_6)_2$ (**11**) und seine Oxidation zu Komplex (**12**)

Bei der Synthese des Komplexes $[\text{Ru}(\text{tbbpy})_2(\text{bdppz})](\text{PF}_6)_2$ (**11**) mit *bdppz* wurde festgestellt, dass bei nicht inerter Arbeitsweise ein Nebenprodukt entsteht, das nicht abgetrennt werden konnte und sich bei Umkristallisationsversuchen eher noch anzureichern schien. Bei Arbeiten unter Argonatmosphäre treten die Signale des Nebenproduktes im ^1H -NMR-Spektrum nicht mehr auf. Es scheint also unter Lichteinstrahlung bei

Raumtemperatur bereits eine Oxidation des Liganden aufzutreten, die nach NMR-Auswertung nur am peripheren Teil des bdppz-Liganden auftreten kann (Abbildung 2.25). Der so entstandene neue Komplex $[\text{Ru}(\text{tbbpy})_2(\text{bdppzO}_2)](\text{PF}_6)_2$ (**12**) konnte in mehreren folgenden Experimenten gezielt hergestellt und komplett charakterisiert werden.

Die Synthese von Komplex (**11**) verläuft zunächst glatt, wenn unter Argonatmosphäre ausgehend von $\text{Ru}(\text{tbbpy})_2\text{Cl}_2$ und bdppz in Ethanol/Wasser gearbeitet wird. Zu beachten ist, dass bei inerter Arbeitsweise die Reaktionszeit verlängert wird, weshalb die Reaktionsmischung für mehrere Tage am Rückfluss erhitzt wurde. Nach Aufarbeitung und Anionenaustausch konnte Komplex (**11**) in Ausbeuten von 60 % isoliert werden. Wahrscheinlich ist die inerte Reaktionsführung und der damit verbundene aufwendige und verlustreiche Aufarbeitungsprozess für die eher geringe Ausbeute verantwortlich. Elementaranalyse und Massenspektroskopie bestätigen die erwartete Zusammensetzung. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum können alle Signale den einzelnen Protonen zugeordnet werden, wobei besonders das Singulett von H_d bei 9,07 ppm zu erkennen ist (Abbildung 2.26). Komplex (**11**) muss unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt werden, um eine Oxidation zu Komplex (**12**) zu verhindern. Im Festkörper läuft diese Oxidation nur sehr langsam ab, und man kann Komplex (**11**) für kurze Zeit an der Luft handhaben. In gelöster Form tritt die Oxidation allerdings recht schnell ein, sodass hier nur sehr kurze Zeit an der Luft gearbeitet werden kann, und wenn möglich auf inerte Arbeitsweise zurückgegriffen werden sollte.

Der Komplex $[\text{Ru}(\text{tbbpy})_2(\text{bdppzO}_2)](\text{PF}_6)_2$ (**12**) lässt sich selektiv herstellen, indem Komplex (**11**) in Acetonitril aufgelöst und an Luft im Sonnenlicht stengelassen wird. Allerdings erfolgt die Umwandlung so nur sehr langsam. Bei Bestrahlung der Lösung mit LED-Licht der Wellenlänge 470 nm kann man die Umwandlungszeit verkürzen und erreicht je nach Konzentration nach ein bis zwei Tagen eine vollständige Umwandlung. Durch Entfernung des Acetonitrils und Umkristallisation in Aceton/Wasser erhält man vom oxidierten Produkt Kristalle, die eine vollständige Charakterisierung, einschließlich einer Röntgenstrukturanalyse, erlauben. Die daraus ermittelte Festkörperstruktur ist in Figur 2.10 dargestellt und zeigt, dass sich zwei Moleküle zu einem Dimer zusammenlagern, welche durch eine schwache π - π -Wechselwirkung der äußeren Ringe des bdppz-Liganden zusammengehalten werden. Der Abstand zwischen beiden Ringen beträgt etwa 3,62 Å.



Figur 2.10: Festkörperstruktur von Verbindung (**12**) und Ansicht eines Dimers im Kristallverband (*tert*-Butyl-Gruppen wurden zur Vereinfachung weggelassen)

(H-Atome und PF_6^- -Ionen wurden weggelassen) Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°): Ru-N1 2.064(6), Ru-N2 2.063(6), Ru-N5 2.051(6), Ru-N6 2.051(6), Ru-N7 2.057(7), Ru-N8 2.049(6), C21-O1 1.225(10), C14-O2 1.225(9), N1-Ru-N2 79.5(2), N5-Ru-N6 78.8(2), N7-Ru-N8 78.8(2), N1-Ru-N7 174.1(2), N2-Ru-N6 171.1(2), N5-Ru-N8 170.6(2)

Da durch die neu entstandenen Keto-Funktionen die Aromatizität des Systems unterbrochen wird, kommt es auch zu einer Abweichung von der Planarität: Der Idealwert von 180° wird mit 166° deutlich unterschritten. Die C=O-Abstände von $1,225(9)$ Å zeigen klar den Chinon-Charakter des oxidierten bdppz-Liganden. Ansonsten liegen die Ru-N-Abstände und N-Ru-N-Winkel um das verzerrt oktaedrisch koordinierte Metallzentrum innerhalb der zu erwartenden Parameter und weichen kaum von den bis hierher vorgestellten Werten ab.

Ein Vergleich der Massenspektren beider Komplexe bestätigt ebenfalls, dass in (**12**) der oxidierte Ligand enthalten ist, da sich sowohl der $[\text{M-PF}_6]^+$ -Peak (1115 für (**11**) und 1145 für (**12**)) als auch der $[\text{M-2PF}_6]^{2+}$ -Peak (485 für (**11**) und 500 für (**12**)) um 30 Masseinheiten unterscheiden. Dies entspricht einer Anlagerung von O_2 und einem Verlust von 2H. Wie diese beiden Wasserstoffteilchen abgespalten werden und in welcher Form sie nach der Reaktion vorliegen (z. B. ob als weiteres Nebenprodukt H_2O_2 entsteht) konnte noch nicht geklärt werden.

Die Oxidation lässt sich besonders gut mit der NMR-Spektroskopie verfolgen, wie das folgende Experiment zeigt: In einem inerten NMR-Röhrchen wurde zuerst das ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes (**11**) aufgenommen, dann wurde der Gasraum gegen Umgebungsluft ausgetauscht und das Röhrchen mit dem LED-Stab für mehrere Stunden bestrahlt. Die Veränderung des ^1H -NMR-Spektrums ist in Abbildung 2.26 gezeigt. Man erkennt deutlich das Auftreten von neuen Signalen (mit Pfeilen markiert) und die Abnahme des H_d -Signals. Am Ende steht der reine Komplex (**12**), in dem kein H_d -Signal mehr zu beobachten ist und die Signale der Protonen H_e und H_f deutlich zu tieferem Feld verschoben vorliegen. Erstaunlicherweise werden auch die anderen Signale der Verbindung beeinflusst, was aber eventuell auf Aggregationseffekte in Lösung zurückgeführt werden kann. Eine Veränderung der Signallage tritt nämlich auch auf, sobald unterschiedliche Konzentrationen an Komplex in Lösung vorliegen - ein weiterer Hinweis darauf, dass Aggregationseffekte auftreten, die sehr wahrscheinlich auf π - π -Wechselwirkungen beruhen, wie es für planare Systeme nicht ungewöhnlich ist.

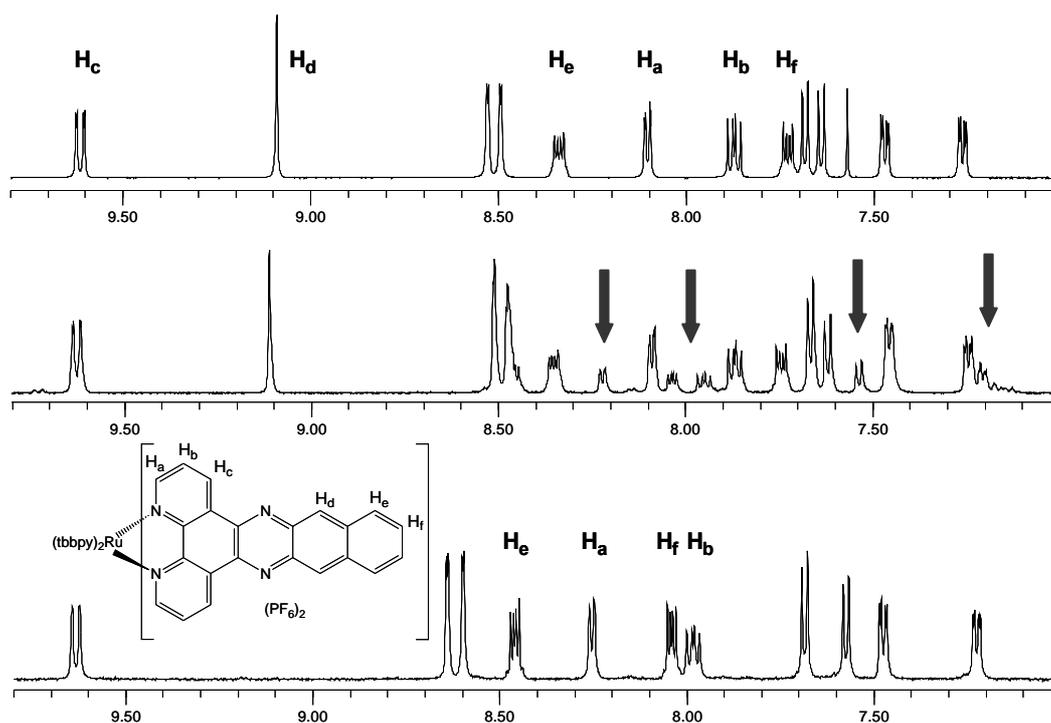


Abbildung 2.26: ^1H -NMR-Spektren der reinen Verbindung (**11**) (oben, Signal bei ca. 7.58 ppm ist Chloroform als Restlösungsmittel), einer Mischung der Komplexe (**11**) und (**12**) (Mitte); der reinen Verbindung (**12**) (unten); Lösungsmittel ist jeweils CD_3CN

Die Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen (**11**) und (**12**) wurden ebenfalls aufgenommen (siehe Tabelle 2.7 und Abbildung 2.27). Für die Verbindung $[\text{Ru}(\text{tbbpy})_2(\text{bdppz})](\text{PF}_6)_2$ (**11**) ist kein Extinktionskoeffizient bestimmt worden, da das

Abwiegen von kleinen Substanzmengen unter inerten Bedingungen mit der zur Verfügung stehenden Ausstattung nicht ohne einen großen Fehler erfolgen würde. Deshalb wird auf eine Angabe verzichtet. Anzunehmen ist jedoch, dass sie sich nicht wesentlich von den Werten der Verbindung $[\text{Ru}(\text{tbbpy})_2(\text{bdppzO}_2)](\text{PF}_6)_2$ (**12**) unterscheiden sollten, da auch die MLCT-Maxima für beide Verbindungen eine sehr ähnliche Lage aufweisen.

Tabelle 2.7: Absorptions- und Emissionsmaxima der Komplexe (**11**) und (**12**) in Acetonitril und Dichlormethan; Extinktionskoeffizienten in $\text{l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ sind in Klammern angegeben

Komplex	Abs. Max. in nm in DCM	Abs. Max. in nm in ACN	Em. Max. in nm in DCM	Em. Max. in nm in ACN
11 $[\text{Ru}(\text{tbbpy})_2(\text{bdppz})](\text{PF}_6)_2$	446	443	610	625
12 $[\text{Ru}(\text{tbbpy})_2(\text{bdppzO}_2)](\text{PF}_6)_2$	446 (19400)	444 (23300)	keine	keine

Es fällt auf, dass die Feinstruktur, wie sie bei Verbindung (**11**) auftritt, im Komplex (**12**) verloren geht. Somit beobachtet man in den Absorptionsspektren eine deutliche Veränderung im Bereich der $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge der Liganden um 300 nm sowie einen Verlust der Feinstruktur bei Wellenlängen um 410 nm. Der Grund dürfte in der Veränderung des aromatischen Systems im bdppz-Liganden liegen, welches nicht mehr über den gesamten Liganden delokalisiert ist. Durch die Oxidation gehen viele der ursprünglich möglichen $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge verloren. Das spiegelt sich in der geringeren Anzahl von Absorptionsbanden in (**12**) wieder.

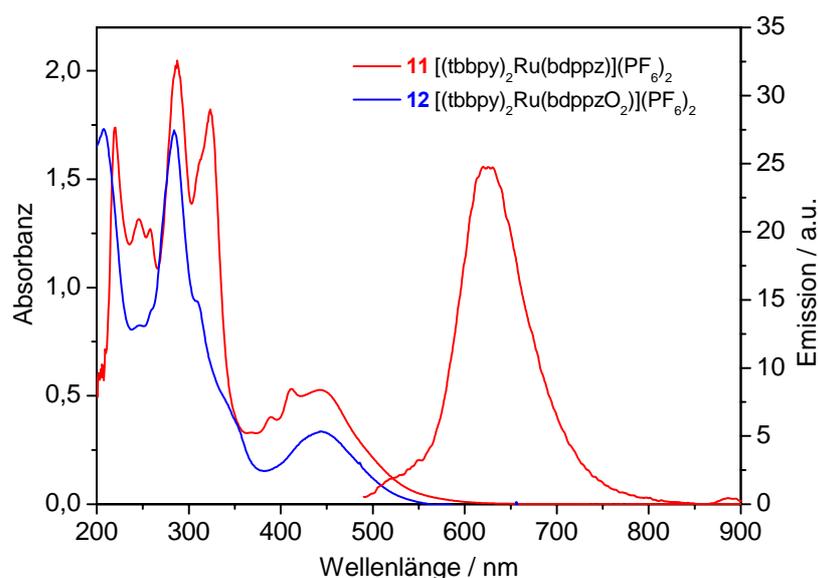


Abbildung 2.27: Absorptionsspektren der Verbindungen (**11**) und (**12**) und das Emissionsspektrum von Verbindung (**11**) in Acetonitril

Für die Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften, wie z. B. der Emissionseigenschaften, sind sehr saubere Substanzen erforderlich. Da sich die Verbindungen (**11**) und (**12**) durch Standardmethoden nicht in der gewünschten spektroskopischen Reinheit trennen lassen konnten, erfolgte die Trennung durch semi-präparative HPLC. Zum Einsatz kam eine Säule Kromasil 60 und das Laufmittel 50 % Acetonitril / 50 % (0,045 M Me₄NCl in Acetonitril + 5 % Wasser). In Abbildung 2.28 ist das Chromatogramm vor und nach der Reinigung gezeigt.

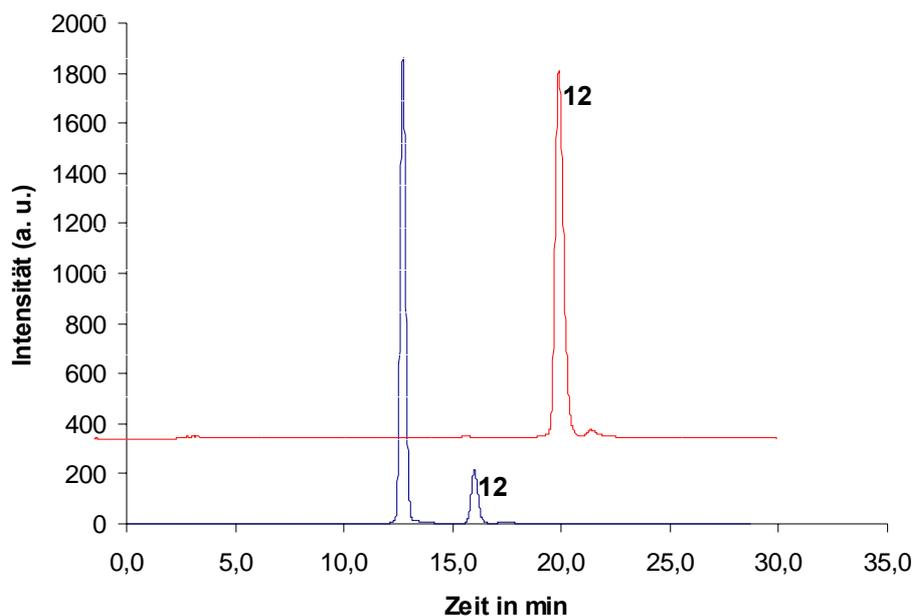


Abbildung 2.28: Chromatogramm der Mischung aus Komplex (**11**) und (**12**) (blau) und des gereinigten Komplexes (**12**) (rot)

Der so gereinigte Komplex (**12**) zeigte bei Anregung im Absorptionsmaximum keine Emission mehr, während der Ausgangskomplex (**11**) eine deutliche, wenn auch schwache, Emission besitzt. Somit hat die Oxidation des bdpz-Liganden zur Folge, dass die Emission in Komplex (**12**) vollständig gequenchet wird. Das chinoid System scheint einen Elektronentransfer zu bewirken, der für das Ausbleiben der Emission verantwortlich ist. Ähnliches wurde auch schon an vergleichbaren Komplexen von MacDonnell und Lehn beobachtet, in denen ein ebenfalls chinoides System, das kovalent mit einem Rutheniumzentrum verbunden ist, für das Quenchen des emittierenden ³MLCT-Zustands verantwortlich ist.^[124, 194, 195]

Eine interessante Frage ist, wie die Oxidation erfolgt. Um einen ersten Einblick in den Mechanismus zu bekommen, wurde ein Experiment durchgeführt, in dem der freie Ligand und [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ in Acetonitril zusammen für 48 Stunden an der Luft bestrahlt wurden. Nach Aufarbeitung und Analyse der entstandenen Produkte konnte eine Oxidation des

bdppz-Liganden festgestellt werden. Allerdings verlief die Oxidation nur zu etwa 15 % und somit bei weitem nicht so effektiv wie im vorgestellten System.

Der naheliegende Schluss aus diesem Experiment ist, dass sehr wahrscheinlich eine Singulett-Sauerstoff-Reaktion eingesetzt hat, wie es in der Literatur schon mehrfach an intermolekularen^[196-198] und auch intramolekularen Systemen^[199-201] diskutiert wurde. In unserer Arbeitsgruppe konnte die Bildung von Singulett-Sauerstoff durch Photoaktivierung mittels Rutheniumkomplex in der katalytischen Oxidation von Citronellol in modernen Mikroreaktoren ausgenutzt werden.^[202] Dabei dient das Rutheniumzentrum als effektiver Energieüberträger, der in der Lösung Triplett-Sauerstoff zu Singulett-Sauerstoff aktiviert. Dieser greift dann das aromatische System in einer Art Hetero-Diels-Alder-Reaktion an. Durch die direkte Verbindung von Rutheniumzentrum und reagierendem Liganden in dem hier untersuchten Komplex (**11**) wird die Effizienz dieser Reaktion deutlich erhöht und ist nicht so stark von Diffusionsprozessen abhängig, wie in entsprechenden Multikomponenten-Systemen.

Der strukturell ähnliche Brückenligand tatpp kann unter geeigneten Bedingungen in sein oxidiertes Analogon tatpq umgewandelt werden, wie MacDonnell zeigen konnte.^[194] Wenn eine Lösung von $[(tbbpy)_2RutatppRu(tbbpy)_2](PF_6)_4$ in Acetonitril unter den selben Bedingungen wie oben bestrahlt wird, kann sogar nach 72 Stunden keine Oxidation des Brückenliganden tatpp zu dem bekannten Komplex $[(tbbpy)_2RutatpqRu(tbbpy)_2](PF_6)_4$ beobachtet werden. In der Literatur wird für den analogen Komplex $[Ru(phen)_2(bdppz)](PF_6)_2$ ebenfalls nichts von einer Oxidation des Liganden erwähnt.^[203]

Diese Beobachtungen haben eine besondere Bedeutung für die Anwendung von Ruthenium-Komplexen in photochemischen redoxkatalytischen Prozessen. Die Tatsache, dass eine quantitative Oxidation des bdppz-Komplexes möglich war, aber im Falle des tatpp-Komplexes kein Umsatz stattfand, zeigt, dass jeder Ligand ein spezifisches Reaktionsverhalten hat, das gegenwärtig nicht vorhersagbar ist.

Die reine Verbindung $bdppzO_2$ kann auch mittels organischer Reaktionen hergestellt werden, allerdings erfordert dies einen 9-Stufen-Prozess, der eine sehr niedrige Gesamtausbeute von unter 20 % zur Folge hat.^[204] Die Nutzung der Ruthenium-katalysierten Photooxidation stellt somit einen interessanten alternativen Reaktionsweg dar.

2.3. Synthese mononuklearer Komplexe mit Brückenliganden

Nachdem erste Erfahrungen mit den Modellverbindungen gesammelt werden konnten, wurden mononukleare Komplexe hergestellt, die sowohl über einen Verbindungsliganden (zur Anbindung an TiO_2) als auch einen Brückenliganden (zur Verknüpfung zweier Metalleinheiten) verfügen.

Die Wahl geeigneter Brückenliganden ist wichtig, um eine ausreichende elektronische Kommunikation zwischen den beiden Metallzentren zu erzielen und zu steuern, wie bereits in der Einleitung erläutert wurde. Deshalb kamen die Brückenliganden Tetrapyridophenazin (tpphz), Tripyridotriazin (tpt) und Bipyrimidin (bpym) zum Einsatz, die über unterschiedliche elektronische Eigenschaften verfügen und außerdem durch ihre räumliche Struktur unterschiedliche Abstände zwischen den Metallzentren einstellen. Da in unserer Arbeitsgruppe Untersuchungen mit diesen Liganden bereits durchgeführt worden waren, ergaben sich außerdem viele Vergleichsmöglichkeiten.

Der Ligand tpt und seine Ruthenium-Komplexchemie wurden in der Gruppe von G. Hanan bereits eingehend untersucht. Die hier vorgestellten Experimente sind in Kooperation mit dieser Gruppe durchgeführt worden.

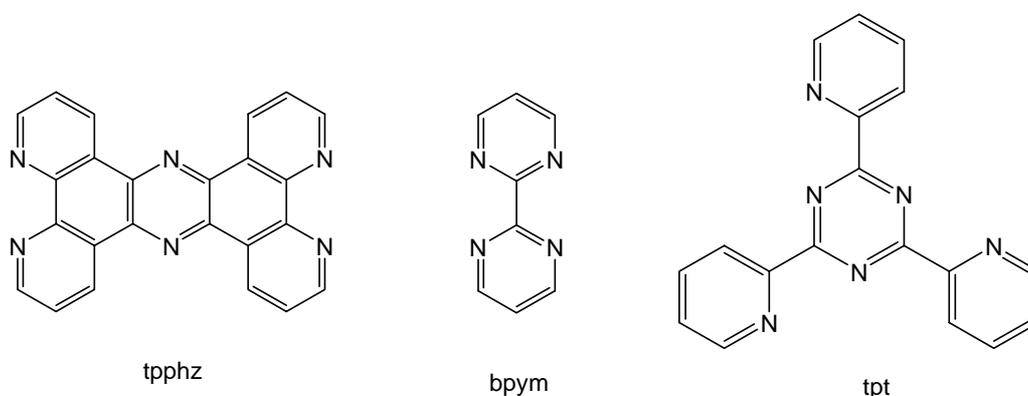


Abbildung 2.29: In der Arbeit verwendete Brückenliganden

Zunächst soll auf die Herstellung der mononuklearen Komplexe mit den erwähnten Brückenliganden eingegangen werden, bevor in Kapitel 2.5 über die Synthese der dinuklearen Komplexe berichtet wird.

Um Komplexe mit dem Brückenliganden tpphz aufzubauen, wurden zwei Reaktionswege experimentell untersucht (Abbildung 2.30):

1. der direkte Umsatz des Rutheniumausgangskomplexes mit dem Brückenliganden
2. der Aufbau des Brückenliganden aus einer Rutheniumkomplex-Zwischenverbindung (vorzugsweise eines Phenanthrolindion-Komplexes) durch Kondensation mit Phenanthrolindiamin

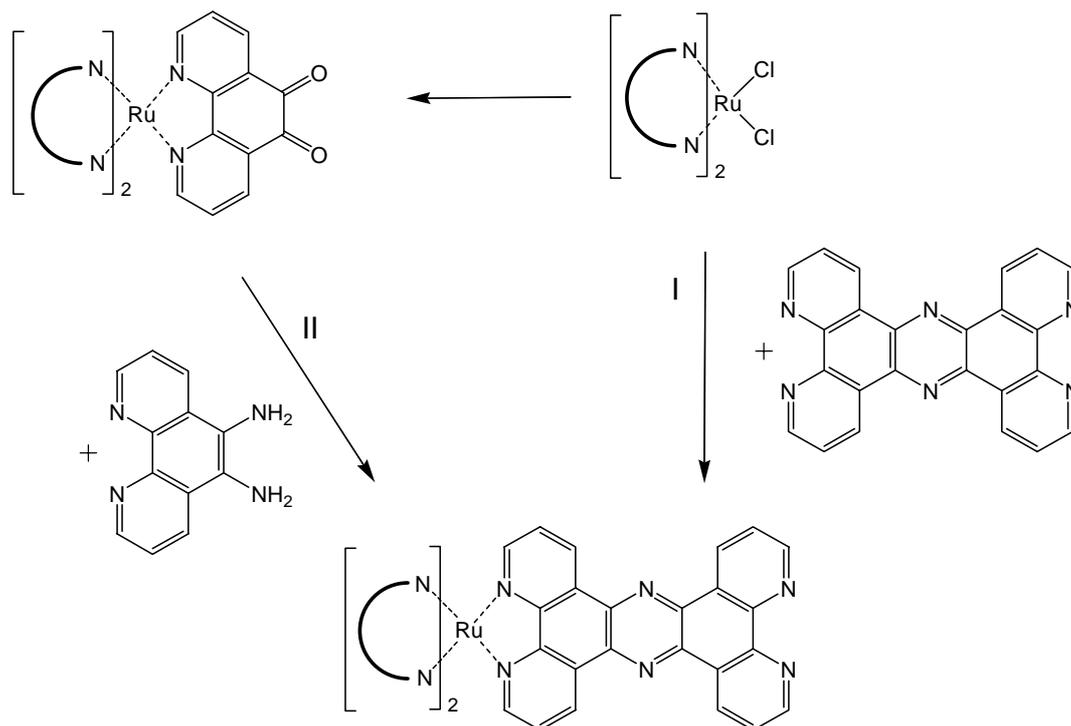


Abbildung 2.30: Zwei Reaktionswege zum Aufbau von Ruthenium-tpphz-Komplexen

Der erste Reaktionsweg lieferte keine befriedigenden Ergebnisse. Der Grund, weshalb Reaktionsweg I in diesem Falle ungeeignet ist, liegt in der Schwerlöslichkeit von tpphz in den üblichen organischen Lösungsmitteln, wie Methanol, Acetonitril oder DMF. Wie in der Arbeit von Schäfer gezeigt wurde, kann man erst in der Siedehitze von Ethylenglykol tpphz ausreichend in Lösung bringen, um diesen Liganden für weitere Reaktionen zu nutzen.^[186] In Experimenten analog zu diesen Reaktionsbedingungen, also Zutropfen des Precursors in eine Suspension aus tpphz in Ethylenglykol unter Mikrowellenbestrahlung, konnte kein reines Produkt isoliert werden. Allem Anschein nach kam es unter diesen harschen Bedingungen zu einer Decarboxylierung, wie es schon von Durham et al. beobachtet werden konnte.^[180]

Der von Schäfer benutzte Reaktionsweg lässt sich also nur mit Ausgangsverbindungen durchführen, die keine thermisch empfindlichen Substituenten an den Bipyridin- bzw. Phenanthrolin-Einheiten tragen.

Ein alternativer Weg ist, die Chlorid-Liganden am Precursor (**1**) durch schwach koordinierende Anionen wie BF_4^- zu ersetzen, was durch Reaktion mit Silbertetrafluoroborat gelang. Aber auch hier zeigte sich, dass eine weitere Komplexierung an tpphz daran scheiterte, den Brückenliganden in Lösung zu bringen. Bei niedrigen Temperaturen reicht die Löslichkeit nicht aus, um den Liganden zu koordinieren, und bei sehr hohen Temperaturen löst sich zwar der Ligand, aber die Decarboxylierung setzt ebenfalls ein. Das resultierende Gemisch aus unumgesetzten Edukten, decarboxylierten Edukten bzw. Produkten, mononuklearem Komplex und homodinuklearem Komplex lässt sich nicht ohne großen Aufwand trennen und würde die gewünschte Verbindung allenfalls in einer sehr niedrigen Ausbeute liefern.

Daher wurde dieser Reaktionsweg nicht weiter verfolgt, und es wurde der sequenzielle Aufbau des Systems untersucht. Dieser zweite Reaktionsweg läuft über die Herstellung eines Zwischenproduktes mit Phenanthrolindion-Einheit, an der dann die Kondensation zum gewünschten Brückenligandsystem durchgeführt werden kann. Die einzelnen Teilschritte lieferten, nachdem die Reaktionsbedingungen optimiert worden waren, das gewünschte Produkt in zufriedenstellender Ausbeute (ca. 50 %).

2.3.1. Synthese von *Bis(4,4'-dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridyl)-(phenanthrolin-5,6-dion)-rutheniumdihexafluorophosphat*

Die Synthese von $[\text{Ru}(\text{dmcb})_2(\text{phenO}_2)](\text{PF}_6)_2$ (**13**) erfolgte nach Standardbedingungen, wie sie schon für die Komplexe (**2**) und (**3**) angewendet wurden. Verbindung (**1**) und Phenanthrolindion (phenO_2) wurden in einer Methanol/Wasser-Mischung für mehrere Stunden am Rückfluss erhitzt (Abbildung 2.31). Nach Anionenaustausch und Umkristallisation erhält man die gewünschte Verbindung in 60 % Ausbeute.

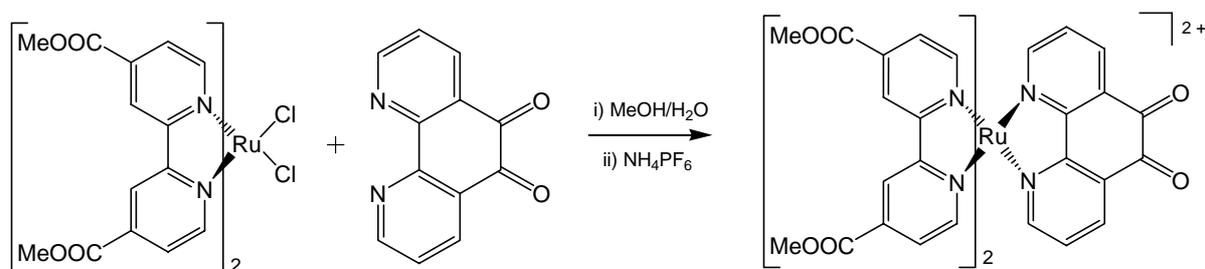


Abbildung 2.31: Synthese von $[\text{Ru}(\text{dmcb})_2(\text{phenO}_2)](\text{PF}_6)_2$ (**13**)

Die Zusammensetzung der Verbindung konnte mittels Massenspektroskopie, IR-Spektroskopie, Elementaranalyse, $^1\text{H-NMR}$ -, sowie $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie gesichert werden. Die UV/Vis-spektroskopischen Eigenschaften werden zusammenfassend mit den Komplexen (**14**) und (**15**) in Kapitel 2.3.3. diskutiert.

Als ein Beispiel für alle in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen mit Carboxy-Gruppen soll das IR-Spektrum von Komplex (**13**) diskutiert werden (Abbildung 2.32). Im Spektrum erkennt man die starke und breite Bande der Esterfunktion bei 1732 cm^{-1} . Weiterhin sind charakteristische Banden für den dmcb-Liganden bei 1325 , 1272 und 766 cm^{-1} zu erkennen. Wenn ein PF_6^- -Anion im Komplex enthalten ist, können im IR-Spektrum auch Banden dafür gefunden werden, die bei 842 und 558 cm^{-1} liegen.

Im vorliegenden Fall sollte man noch eine weitere C=O -Schwingung, die der Phenanthrolindion-Einheit, beobachten. Sehr wahrscheinlich liegt diese in der Schulter bei 1710 cm^{-1} und wird somit von der starken Bande der Esterfunktion überdeckt. Im analogen Komplex $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phenO}_2)](\text{PF}_6)_2$ liegt die C=O -Bande bei 1690 cm^{-1} .^[205]

Die restlichen Banden im Spektrum können nicht genauer zugeordnet werden.

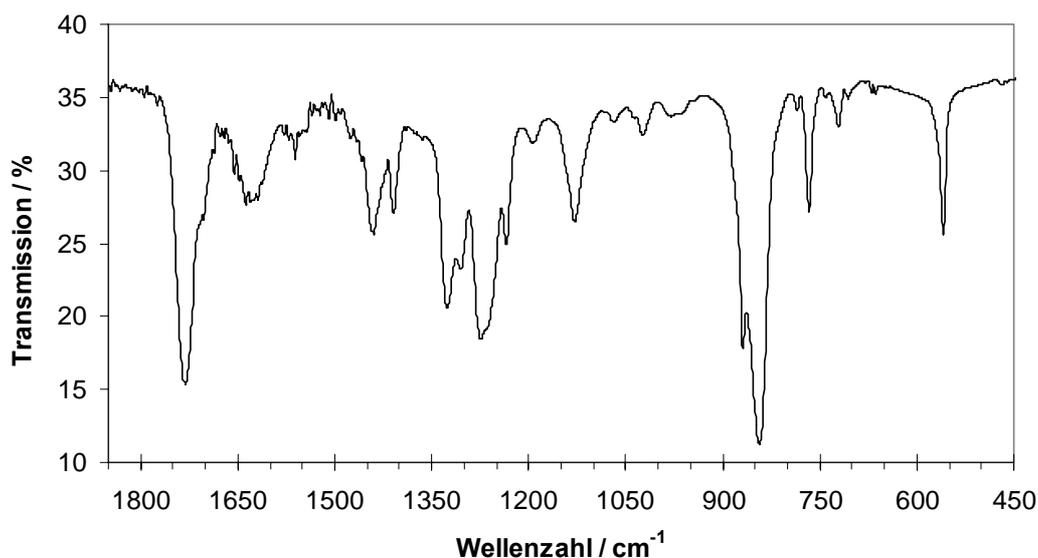


Abbildung 2.32: IR-Spektrum der Verbindung $[\text{Ru}(\text{dmcb})_2(\text{phenO}_2)](\text{PF}_6)_2$ (**13**)

2.3.2. Synthese von Bis(4,4'-dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridyl)-(tetrapyrindophenazin)-rutheniumdihexafluorophosphat

Die Synthese von $[\text{Ru}(\text{dmcb})_2(\text{tpphz})](\text{PF}_6)_2$ (**14**) erfolgte durch Kondensation von Phenanthrolindiamin ($\text{phen}(\text{NH}_2)_2$) und Komplex (**13**) (Abbildung 2.33). Für ähnliche Systeme war diese Umsetzung schon in der Literatur beschrieben worden, allerdings ist das Lösungsmittelgemisch, welches dort verwendet wurde, nicht geeignet für die Kondensation

an dem hier vorgestellten System.^[134] Die Suche nach einem geeigneten Lösungsmittelgemisch und den optimalen Reaktionsbedingungen stellte sich als sehr schwierig heraus. Die besten Bedingungen konnten mit Hilfe der Arbeitsgruppe von Frederick MacDonnell in Arlington/Texas/USA gefunden werden. Aber auch unter diesen Bedingungen war die Ausbeute nur mäßig. Anscheinend haben die Esterfunktionen einen negativen Einfluss auf das Reaktionsverhalten und somit auf die Ausbeute verglichen mit den besser reagierenden Phenanthrolin- bzw. Bipyridin-Derivaten.

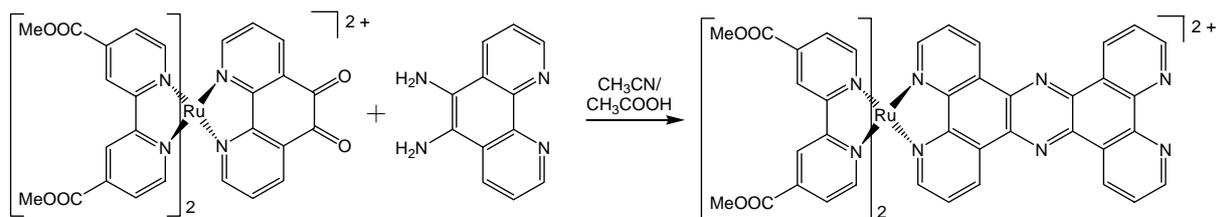


Abbildung 2.33: Synthese von [Ru(dmcb)₂(tpphz)](PF₆)₂ (**14**)

Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn in einer Mischung aus Acetonitril/Eisessig (4:1) und unter Sauerstoffausschluss gearbeitet, sowie von Zeit zu Zeit frisches phen(NH₂)₂ hinzugefügt wurde, um die Kondensation zu vervollständigen. Die Zugabe von Wasser hatte keinen positiven Effekt, wie das bei den Kondensationsreaktionen beobachtet wurde, die MacDonnell untersucht hatte. Als Nebenprodukt tritt hauptsächlich tpphz auf, das durch Selbstkondensation des phen(NH₂)₂ entsteht. Es konnte keine Reaktionsbedingung gefunden werden, die diese Selbstkondensation total unterbindet. Dies ist auch ein wesentlicher Faktor für die mäßige Ausbeute, die nach der Aufreinigung nur 50 % beträgt. Am Ende der Reaktion fallen noch weitere Verunreinigungen an, die nicht genauer untersucht wurden und ebenfalls zu einem Ausbeuteverlust führen. Als optimale Reinigungsvariante bietet sich das Umfällen mit Tetrabutylammoniumchlorid in acetonischer Lösung an. Das entstandene Chloridsalz wird mit Aceton gewaschen und kann dann in Wasser gelöst wieder in das PF₆⁻-Salz überführt werden. Durch diesen Reinigungsschritt lassen sich alle Verunreinigungen abtrennen, die durch Umkristallisation nur schwer abzutrennen sind.

Der reine Komplex wurde umfassend mit Massenspektroskopie, IR-Spektroskopie, Elementaranalyse, ¹H-NMR-, sowie ¹³C-NMR-Spektroskopie analysiert. Die UV/Vis-spektroskopischen Eigenschaften werden zusammenfassend mit den Komplexen (**13**) und (**15**) in Kapitel 2.3.3. diskutiert. Die Löslichkeit von Komplex (**14**) ist nicht sehr gut. Er ist nur noch schwach löslich in DCM und Aceton. Selbst in Acetonitril ist er in höheren Konzentrationen nicht mehr vollständig lösbar.

Obwohl die Züchtung von Einkristallen bisher nicht gelang, lässt sich die Struktur durch Auswertung der übrigen analytischen Daten eindeutig beweisen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (siehe Abbildung 2.34) lassen sich alle Signale nach Auswertung verschiedener 2D-Experimente zuordnen. Einige Signale sind in CD_3CN ziemlich breit. Dies ist wahrscheinlich auf einen Aggregationseffekt durch π - π -Stacking zurückzuführen, der auch die Löslichkeit verringert. Dadurch liegen in der Lösung auch geringe Anteile an Feststoff vor, die ebenfalls die Signalbreite erhöhen. Durch das π - π -Stacking haben manche Signale eine eher ungewöhnliche Lage im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

Um diese Aggregation zu verhindern, wird Trifluoressigsäure zur Lösung dazugeben. Damit wird die Löslichkeit erhöht, und die Konzentration an Komplex in Lösung steigt. Dadurch kommt es außerdem zur Ausbildung von scharfen Signalen im NMR-Spektrum (siehe Abbildung 2.34), und zum anderen liegen die Signale nunmehr im erwarteten Bereich. So wandern alle Signale der tbbpy-Liganden bei Zugabe von CF_3COOD zu etwas höherem Feld, während alle tpphz-Signale tieffeld-verschoben werden.

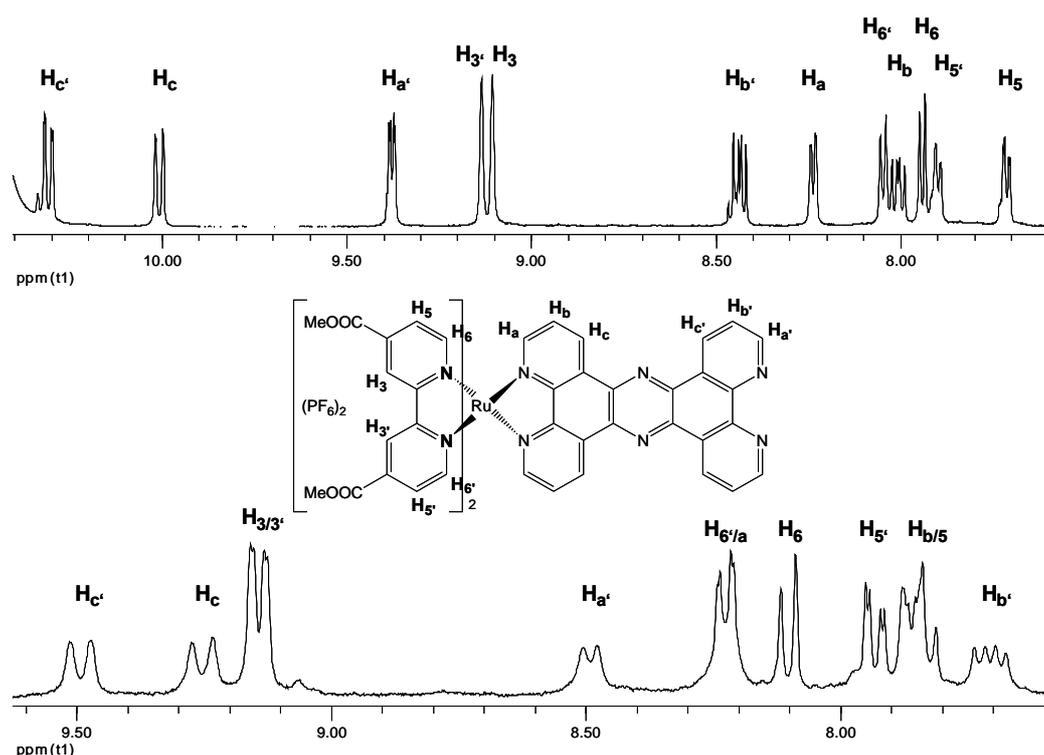


Abbildung 2.34: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung $[\text{Ru}(\text{dmcb})_2(\text{tpphz})](\text{PF}_6)_2$ (**14**) in CD_3CN (unten) und in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CF}_3\text{COOD}$ (oben)

Die Zuordnung der Protonen $\text{H}_{\text{c}'}$ und $\text{H}_{\text{a}'}$ erfolgte durch Vergleich mit Daten aus der Literatur für analoge Verbindungen.^[134, 186] Auffällig ist die doch starke Verschiebung der Signale H_{c} und $\text{H}_{\text{c}'}$, was durch die Nachbarschaft zu den Stickstoffatomen im mittleren Phenazinring erklärbar ist. Das freie Elektronenpaar an diesen Stickstoffatomen zeigt in den Raum, der

auch durch die Protonen H_c und H_c' in Anspruch genommen wird. Durch diesen elektronenziehenden Effekt kommt es zu der erwähnten Tieffeldverschiebung.

Die Protonen H_a , die sich an der Seite von tpphz befinden, an der das Ruthenium-Fragment komplexiert ist, erfahren im Gegensatz dazu eine Hochfeldverschiebung im Vergleich zu den Protonen H_a' , da sie mit den benachbarten dmcb-Liganden wechselwirken. Dieser Effekt kann bei allen Rutheniumkomplexen mit drei bipyridin-artigen Ligandensphären beobachtet werden und entsteht durch die räumliche Anordnung um das Rutheniumzentrum. Die Protonen H_a ragen in Richtung der dmcb-Liganden und spüren dabei die Ringstromeffekte der Bipyridin-Einheiten. Dadurch erfahren sie eine starke Verschiebung von ca. 1,1 ppm (im Lösungsmittel CD_3CN/CF_3COOD) im Vergleich zu den Protonen H_a' der nichtkomplexierten Seite. Die geringere Verschiebung von ca. 0,3 ppm in reinem CD_3CN kann auf einem Konzentrationseffekt beruhen, wie es schon von Bolger et al. beobachtet wurde.^[134]

2.3.3. Synthese von Bis(4,4'-dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridyl)-(2,2'-bipyrimidin)-rutheniumdihexafluorosphat

Der Komplex $[Ru(dmcb)_2(bpym)](PF_6)_2$ (**15**) konnte ebenfalls nach Standardmethoden hergestellt werden (Abbildung 2.35).

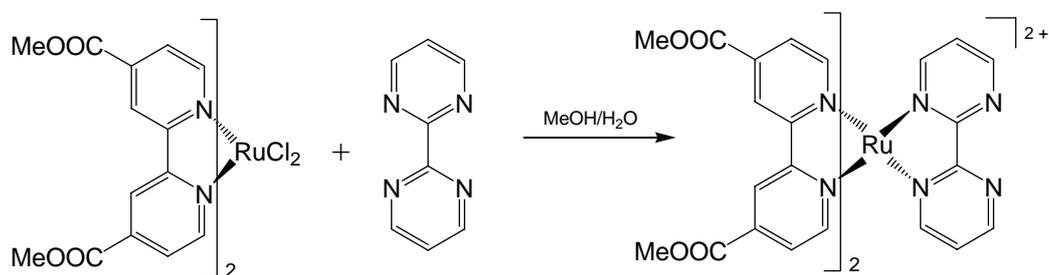


Abbildung 2.35: Syntheseweg zu Komplex $[Ru(dmcb)_2(bpym)](PF_6)_2$ (**15**)

Bei der Synthese wird ein leichter Überschuss an Brückenligand verwendet, um die Bildung des homodinuklearen Produktes zurückzudrängen. Allerdings bildet sich während der Reaktion bevorzugt der mononukleare Komplex, und der homodinukleare Komplex wird nicht oder nur in sehr kleinen Mengen beobachtet. So ist nach Umkristallisation der Komplex (**15**) in guter Reinheit und recht guter Ausbeute (65 %) erhältlich.

Die Charakterisierung erfolgte wieder umfassend mit Massenspektroskopie, IR-Spektroskopie, Elementaranalyse, 1H -NMR-, sowie ^{13}C -NMR-Spektroskopie und bestätigt die angenommene Struktur. Die Daten der UV/Vis-spektroskopischen Messungen sind in Tabelle 2.8 zusammengefasst. Das 1H -NMR-Spektrum wird zusammen mit dem Ruthenium-Palladium-Komplex (**23**) in Kapitel 2.5.1 diskutiert.

Tabelle 2.8: Absorptions- und Emissionsmaxima der Komplexe (**13**), (**14**) und (**15**) in Acetonitril und Dichlormethan; Extinktionskoeffizienten in $l/(mol \cdot cm)$ sind in Klammern angegeben; n. b. = nicht bestimmbar

Komplex	Abs. Max. in nm in DCM	Abs. Max. in nm in ACN	Em. Max. in nm in DCM	Em. Max. in nm in ACN
13 $[Ru(dmcb)_2(phenO_2)](PF_6)_2$	462 (15100)	464 (17000)	626	646
14 $[Ru(dmcb)_2(tpphz)](PF_6)_2$	463 (n. b.)	462 (24800)	626	644
15 $[Ru(dmcb)_2(bpym)](PF_6)_2$	461 (17800)	464 (17400)	612	626

Die Absorptions- und Emissionsspektren der in Tabelle 2.8 vorgestellten Verbindungen sind noch einmal ausführlich in Abbildung 2.36 dargestellt. Das längstwelligste Absorptionsmaximum um 460 nm kann immer einem MLCT-Übergang zugeordnet werden. Dabei vermischen sich die beiden möglichen MLCT-Übergänge zu den beiden unterschiedlichen Ligandentypen am Ruthenium, d. h. es existiert jeweils ein $d-\pi^*$ -Übergang zum dmcb-Liganden und ein $d-\pi^*$ -Übergang zu phenO₂ (**13**), tpphz (**14**) bzw. bpym (**15**).

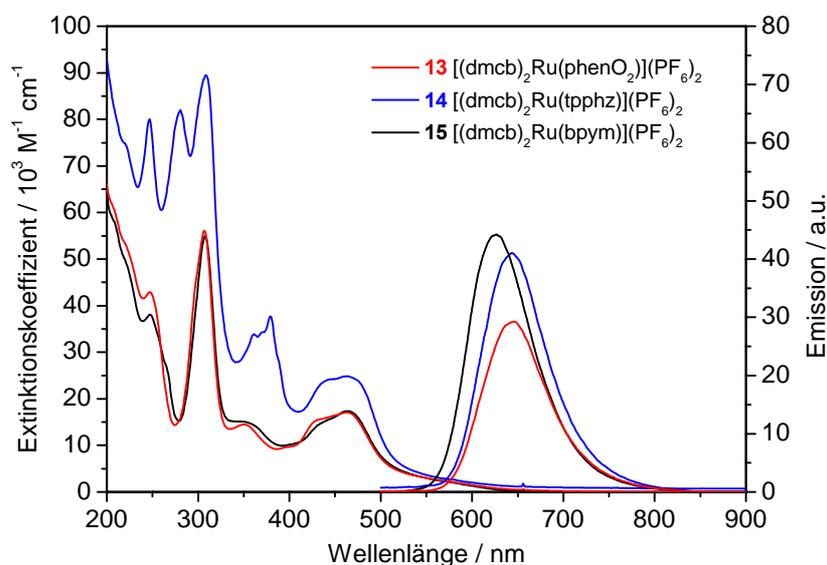


Abbildung 2.36: Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen (**13**), (**14**) und (**15**) in Acetonitril

Alle Absorptionen im Bereich von 200 – 370 nm können π - π^* -Übergängen in den Liganden zugeordnet werden. Charakteristisch ist jeweils der π - π^* -Übergang vom dmcb-Liganden bei ca. 310 nm. Dazu kommen weitere Übergänge des jeweiligen Brückenliganden, was besonders bei tpphz zu vielen zusätzlichen Banden führt und auf dem ausgedehnten aromatischen System beruht. Erstaunlich sind die nahezu gleichen Absorptionsspektren der Komplexe (**13**) und (**15**). Anscheinend haben phenO₂ und bpym als weiterer Ligand fast die gleichen elektronischen Einflüsse auf das Absorptionsverhalten, während man doch Unterschiede im Emissionsverhalten feststellen kann; auch wenn sie nur marginal sind.

Warum der tpphz-Komplex (**14**) eine erhöhte Extinktion zeigt, ist nicht einfach zu erklären. Aber auch sein Emissionsmaximum ist im Vergleich zu den anderen beiden Komplexen deutlich intensiver bei ähnlicher Konzentration. Ansonsten zeigen die drei Komplexe keine Besonderheiten in der Emission. Auch ein vermutetes Quenching des ³MLCT-Zustandes durch den phenO₂-Liganden wird nicht beobachtet, was andere Untersuchungen an dem ähnlichen System [Ru(phen)₂(phenO₂)](PF₆)₂ bestätigt.^[55, 141]

An den hier vorgestellten drei Verbindungen wurde ebenfalls die Resonanz-Raman-Spektroskopie durchgeführt.^[188, 206] Wie bereits vermutet, überlagern sich die beiden möglichen MLCT-Übergänge in den Komplexen. Bei Anregung in der längerwelligen Flanke des MLCT-Übergangs (um ca. 490 nm) wird ausschließlich der dmcb-Ligand angeregt. In der kurzwelligen Flanke des MLCT-Übergangs wird immer der jeweilige Brückenligand mit angeregt. Die Banden bilden sich allerdings nur schwach aus, sodass immer noch von einer wesentlichen Lokalisierung des Übergangs auf den dmcb-Liganden gesprochen werden kann. Zusammenfassend ergeben die Messungen, dass der erste Anregungsvorgang vorwiegend auf den dmcb-Liganden erfolgt und nicht auf den Brückenliganden, wie es bei den tbbpy-Komplexen beobachtet wird. Beide MLCT-Übergänge, also der zum Brückenliganden und der zum peripheren Liganden, liegen sehr eng beieinander, sodass schon eine leichte Veränderung der äußeren Bedingungen zu einem Wechsel der Präferenz des MLCT-Übergangs führen kann, wie er im Falle der ^{tert}Butyl-substituierten Systeme nachgewiesen werden konnte.

Als Ergänzung zu den Untersuchungen, die von Rau et al. an Komplexen der Formel [Ru(tbbpy)₂(tpphz)](PF₆)₂ und [Ru(tbbpy)₂(bpym)](PF₆)₂ durchgeführt wurden,^[139] sollte ein weiterer Brückenligand auf Polypyridylbasis untersucht werden. In einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Garry Hanan in Montreal/Kanada, wurde auf das von dieser Gruppe schon zum Teil untersuchte System Tripyridotriazin (tpt) zurückgegriffen. Als zweite Ligandensphäre neben dem Brückenliganden wurde zum einen 2,2'-Bipyridin gewählt, von dem schon Referenzverbindungen als Vergleichsmöglichkeit existieren, und zum anderen

ein Terpyridin-Derivat, das zu symmetrischen Produkten führen sollte. Der Brückenligand tpt besitzt die Fähigkeit, sowohl als zweizähniger als auch dreizähniger Ligand zu dienen, was zu vielen unterschiedlichen Koordinationsoligomeren und -polymeren führen kann (Abbildung 2.37).^[207]

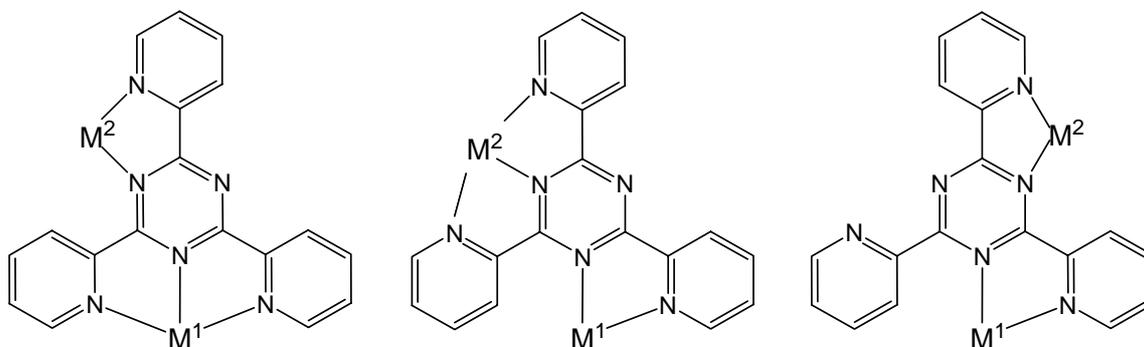


Abbildung 2.37: Mögliches Koordinationsverhalten von tpt; M¹ stellt ein Ruthenium-Komplexfragment und M² ein beliebiges katalytisch aktives Metallzentrum dar

Zunächst soll auf das 2,2'-Bipyridin- und anschließend auf das Terpyridin-System eingegangen werden.

2.3.4. Synthese von Tris(2-pyridyl)triazin-bis(2,2'-bipyridyl)-rutheniumdihexafluorophosphat

Nach der bekannten Synthese von tpt^[208, 209] wurde dieser Ligand mit einem Äquivalent Ru(bpy)₂Cl₂ in einer Ethanol/Wasser-Mischung zur Reaktion gebracht (Abbildung 2.38). Das nach Ausfällen als PF₆-Salz erhaltene Produkt (**16**) hatte schon eine gute Reinheit. Für spektroskopische Untersuchungen bietet sich allerdings noch ein weiterer Reinigungsschritt an, der entweder eine säulenchromatographische Trennung auf Silicagel und Acetonitril/Wasser/KNO₃ als Laufmittel oder eine Umkristallisation in Acetonitril/Toluol sein kann.

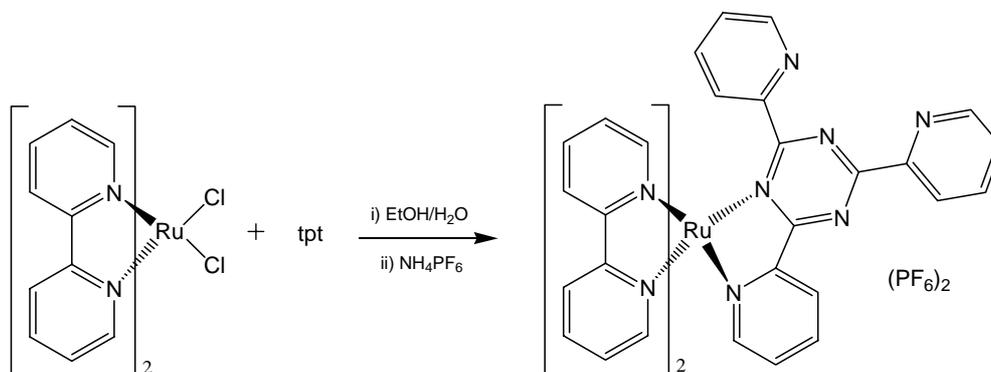


Abbildung 2.38: Synthese von [Ru(bpy)₂(tpt)](PF₆)₂ (**16**)

Komplex (**16**) konnte umfassend durch Massenspektroskopie, Elementaranalyse, $^1\text{H-NMR}$ -, sowie $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert werden. Alle Analysen bestätigten die erwartete Zusammensetzung. Durch Vergleich mit den in der Literatur bekannten Werten, konnte die erfolgreiche Synthese des Komplexes ebenfalls bestätigt werden.^[210, 211] Die UV/Vis-spektroskopischen Daten werden in Kapitel 2.3.5. genauer diskutiert.

Durch die unsymmetrische Koordination des Brückenliganden wird auch der Komplex selbst unsymmetrisch. Alle drei Pyridyl-Substituenten am tpt und die insgesamt vier Pyridyl-Einheiten der 2,2'-Bipyridin-Liganden befinden sich in einer unterschiedlichen magnetischen Umgebung. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird somit das Auftreten von sieben Signalsätzen für die Pyridyl-Einheiten erwartet, was mit den durchgeführten Messungen auch bestätigt wird. Durch die große Anzahl an Signalen im aromatischen Bereich (28 unterschiedliche Protonen) kommt es zu Überlagerungen, die bei niedrigfrequenten Spektrometern nicht mehr gut aufgetrennt werden können. Daher wurde der Komplex (**16**) an einem 700 MHz-Spektrometer vermessen. Unter diesen Bedingungen wurden fast alle 28 Signale einzeln aufgelöst (Abbildung 2.39). Mittels COSY-Spektroskopie lassen sich die zu einem Pyridylring gehörenden Signale zweifelsfrei zuordnen, sowie die Zugehörigkeit zu einem bipy- oder tpt-Liganden bestimmen.

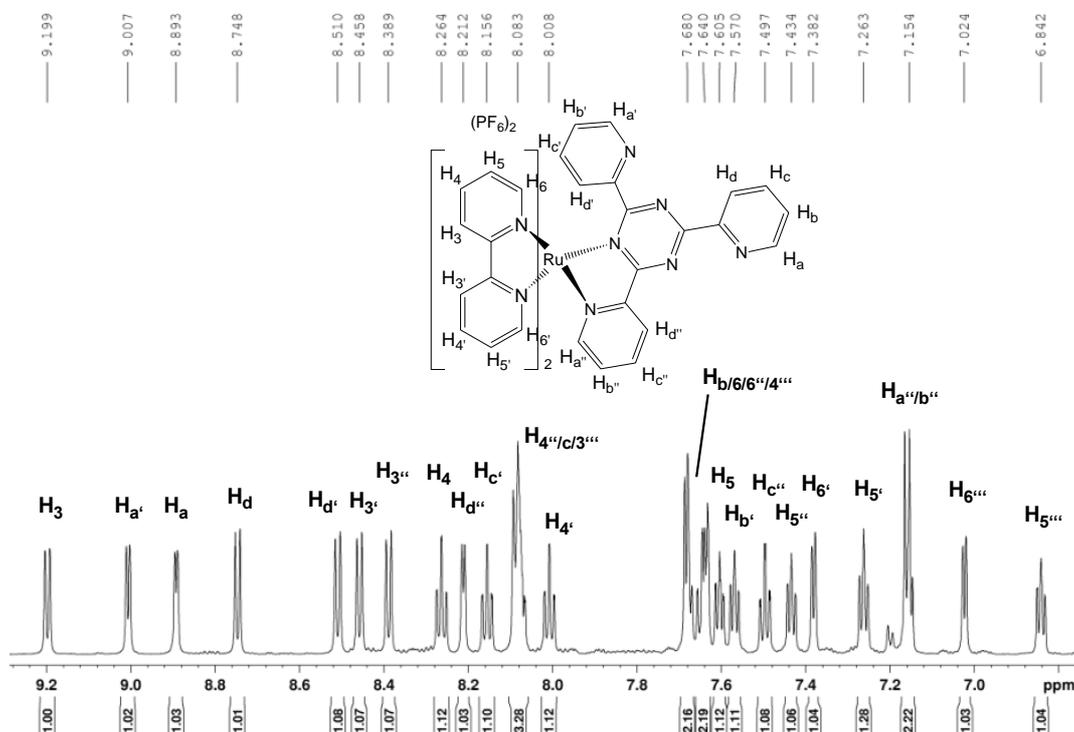


Abbildung 2.39: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{tpt})](\text{PF}_6)_2$ (**16**) in CD_3CN (700 MHz)

Allerdings kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, welcher Pyridylring in welcher Position im Komplex sitzt. Für die 2,2'-Bipyridin-Liganden ist das nicht möglich, weil die aufgenommenen NOESY-Spektren keine eindeutigen Aussagen liefern. Für den Brückenliganden lässt sich das nur durch den Vergleich mit dem Liganden selbst und ähnlichen System, wie dem im nächsten Kapitel vorgestellten Komplex (**17**), abschätzen.

Durch den nichtkoordinierten Pyridyl-Substituenten in ortho-Position des tpt-Liganden, der in Richtung des Komplexes zeigt, entsteht im System ein erheblicher „sterischer Druck“, der für die ungewöhnliche Verschiebung mancher Signale verantwortlich ist. Die 2,2'-Bipyridin-Liganden werden dadurch stärker zusammengeschoben, wodurch sich die Ringstromeffekte anders auswirken, als es von einfacheren Systemen, bekannt ist. Damit ist eine einfache Zuordnung der bpy-Signale nicht mehr möglich. Dieser „sterische Druck“ könnte auch bei einer weiteren Koordination eines Metallzentrums zu einer Instabilität und im schlimmsten Fall zu einer Dekomplexierung führen.

2.3.5. Synthese von (Bromphenylterpyridin)-(tris(2-pyridyl)triazin)-ruthenium-dihexafluorophosphat

Durch Reaktion von p-(Bromphenyl)-terpyridin-rutheniumtrichlorid (BrPhtpyRuCl_3) und tpt in Ethanol/Wasser sollte ein symmetrischer Komplex entstehen, der in hoher Ausbeute und Reinheit vorliegen müsste. Für den analogen Terpyridin-Komplex ist diese Reaktion bereits in der Literatur beschrieben worden.^[212, 213] Allerdings lässt sich nach der Reaktion kein einheitliches Produkt isolieren. Die daraufhin erfolgte Aufreinigung des Produktgemisches mittels Säulenchromatographie auf Silicagel und Acetonitril/Wasser/ KNO_3 als Laufmittel gelang sehr gut und lieferte ein doch überraschendes Ergebnis. Als Hauptprodukte der Reaktion entstanden die homoleptischen Komplexe $[(\text{BrPhtpy})_2\text{Ru}](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{Ru}(\text{tpt})_2](\text{PF}_6)_2$ in etwa der gleichen Menge (ca. 15 %) sowie der gewünschte heteroleptische Komplex $[(\text{BrPhtpy})\text{Ru}(\text{tpt})](\text{PF}_6)_2$ (**17**). Durch den unerwarteten Ligandenaustausch (Abbildung 2.40) sinkt die Ausbeute an gewünschtem Komplex sehr deutlich auf etwa 35 %. Alle drei Produkte konnten eindeutig durch ihre unterschiedlichen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren identifiziert werden. Außerdem fällt $[\text{Ru}(\text{tpt})_2](\text{PF}_6)_2$ als kristallines Produkt bei der Aufarbeitung an, womit eine Röntgenkristallstrukturanalyse möglich war. Der Vergleich mit Röntgenkristallstrukturdaten aus der Literatur liefert ein übereinstimmendes Ergebnis und bestätigt somit die beobachteten Ergebnisse.^[214]

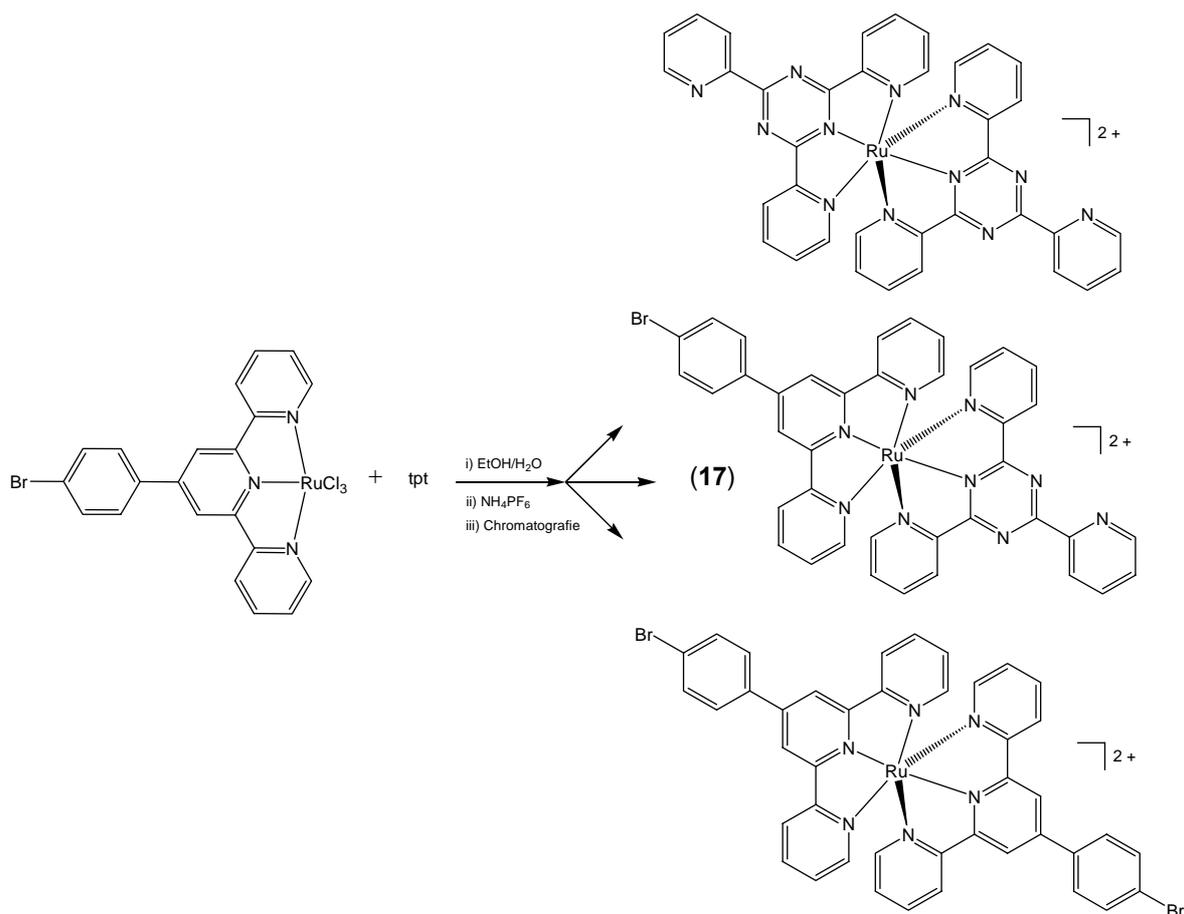


Abbildung 2.40: Reaktion von BrPhtpyRuCl₃ und tpt und die daraus entstehenden Produkte

In der Literatur finden sich nur spärliche Hinweise auf eine so ausgeprägte Ligandenaustauschreaktion. Oft kann diese als Nebenreaktion angenommen werden, da die Ausbeuten an gewünschtem heteroleptischen Produkt relativ niedrig liegen, wie auch bei Thomas zu finden ist.^[212]

Die Nebenprodukte sind zwar auch interessant im Hinblick auf supramolekulare Architekturen, denn zum einen lässt sich [Ru(tpt)₂](PF₆)₂ mit weiteren Metallsalzen zu Koordinationspolymeren umsetzen und zum anderen sind an den Bromfunktionen in [(BrPhtpy)₂Ru](PF₆)₂ übergangsmetallkatalysierte Reaktionen, wie z. B. die Sonogashira-Kopplung, denkbar. Aus Zeitgründen wurden aber in diese Richtungen keine Untersuchungen durchgeführt.

Der Komplex [(BrPhtpy)Ru(tpt)](PF₆)₂ (**17**) ließ sich nach Aufreinigung umfassend mittels Massenspektroskopie, Elementaranalyse, UV/Vis-Spektroskopie, ¹H-NMR-, sowie ¹³C-NMR-Spektroskopie charakterisieren. Alle Signale im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum konnten eindeutig zugeordnet werden. Der symmetrische Aufbau ist dafür verantwortlich, dass nur noch 15 Signale im ¹H-NMR-Spektrum auftreten, die aber zum Teil übereinander liegen. Das Spektrum soll zusammen mit dem des Ruthenium-Palladium-Komplexes in Kapitel 2.5.2.

diskutiert werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind alle zu erwartenden 24 Signale sichtbar und treten einzeln getrennt auf, wie in Abbildung 2.41 zu sehen ist.

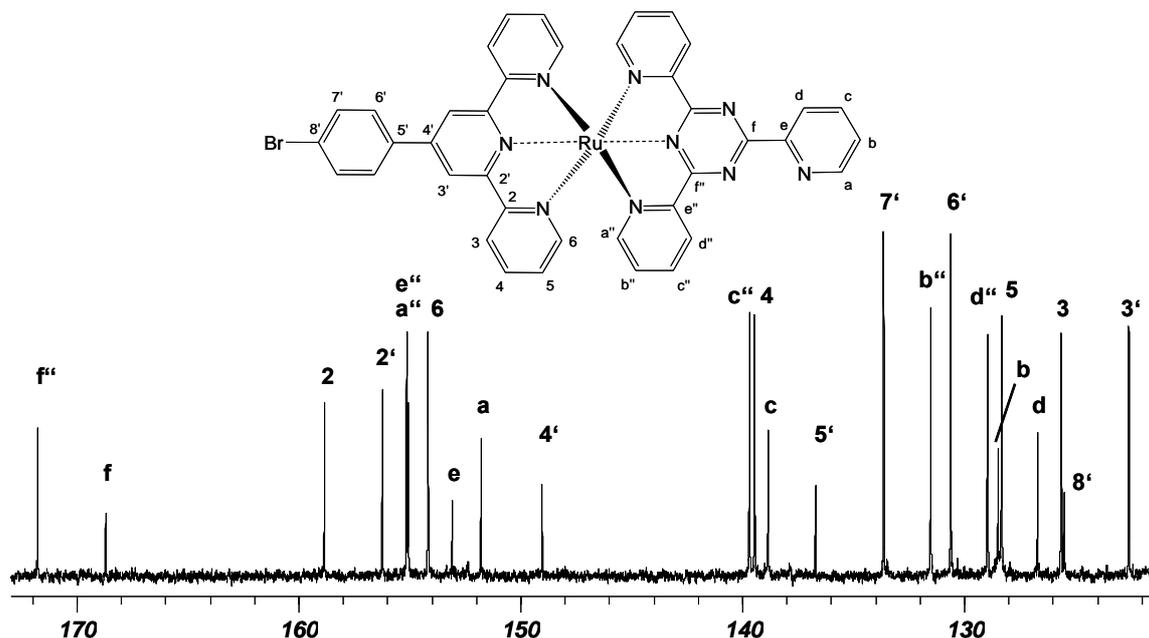


Abbildung 2.41: ^{13}C -NMR-Spektrum von Komplex $[(\text{BrPhtpy})\text{Ru}(\text{tpt})](\text{PF}_6)_2$ (17) aufgenommen in CD_3CN

Die Ergebnisse der UV/Vis-Spektroskopie der Komplexe (16) und (17) sind in Tabelle 2.9 und Abbildung 2.42 zusammengefasst.

Tabelle 2.9: Absorptions- und Emissionsmaxima der Komplexe (16) und (17) in Acetonitril und Dichlormethan; Extinktionskoeffizienten in $\text{l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ sind in Klammern angegeben

Komplex	Abs. Max. in nm in DCM	Abs. Max. in nm in ACN	Em. Max. in nm in DCM	Em. Max. in nm in ACN
16 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{tpt})](\text{PF}_6)_2$	435, 500 (sh) (13600, 9700)	434, 490 (sh) (10500, 7100)	712 (schwach)	730 (schwach)
17 $[\text{Ru}(\text{BrPhtpy})(\text{tpt})](\text{PF}_6)_2$	482 (n. b.)	481 (19800)	705 (sehr schwach)	718 (schwach)

Beide Komplexe zeigen unterschiedliche Absorptionseigenschaften. Im Falle von Komplex (16) liegt das MLCT-Maximum bei 426 nm und besitzt eine Schulter, die um 500 nm im sichtbaren Bereich zu erkennen ist, was von Berger et al. ebenfalls gefunden wurde.^[210] Komplex (17) besitzt ein gut ausgeprägtes MLCT-Maximum bei 475 nm, das mit den MLCT-Maxima analoger Verbindungen gut übereinstimmt.^[209, 212] Seine Löslichkeit in DCM ist

allerdings sehr gering, sodass keine Extinktionskoeffizienten bestimmt werden konnten. Beide Komplexe besitzen eine nur schwache Emission im Bereich von 600 - 700 nm.

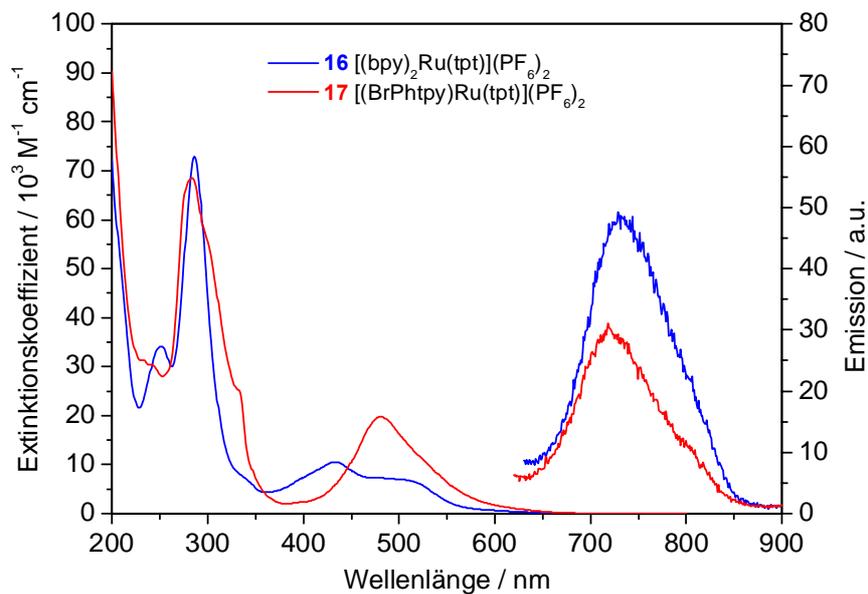


Abbildung 2.42: Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen (**16**) und (**17**) in Acetonitril

Die bis hierher erwähnten mononuklearen Rutheniumkomplexe mit Brückenliganden, sind gute Ausgangsverbindungen für binukleare Komplexe, auf die in Kapitel 2.5. genauer eingegangen werden soll.

2.4. Synthese neuer Palladium-Komplexe

2.4.1. Synthese von hochreaktiven Palladium(0)-verbindungen

In Fortsetzung meiner Diplomarbeit wurden Untersuchungen durchgeführt, die zeigen sollten, ob man an reaktive Palladium(0)-verbindungen NN-Chelatliganden binden kann.^[215] Die Ausweitung der dort beschriebenen Reaktionsbedingungen auf Norbornen (norb) als koordinierenden Liganden gelang in Zusammenarbeit mit Jens Langer (siehe Abbildung 2.43).^[217]

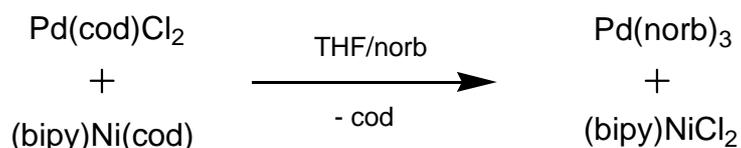


Abbildung 2.43: Synthese von Pd(norb)₃

Die beiden hochreaktiven Palladium(0)-verbindungen Pd(cod)₂ (**18**) und Pd(norb)₃ (**19**), welche nur bei Temperaturen unterhalb –20°C stabil sind, konnten umfassend analysiert werden, und ihre Röntgenkristallstrukturen sind in Figur 2.11 dargestellt.^[216] Sie sollten in der Lage sein, durch einfachen Ligandenaustausch der labilen Cycloalkene gegen NN-Chelatliganden, Phosphine, Carbene, o. ä. neuartige Metallkomplexe zu bilden. Jens Langer konnte zeigen, dass dieser Austausch mit Carbenen und Phosphinen in sehr guten Ausbeuten erfolgt.^[217]

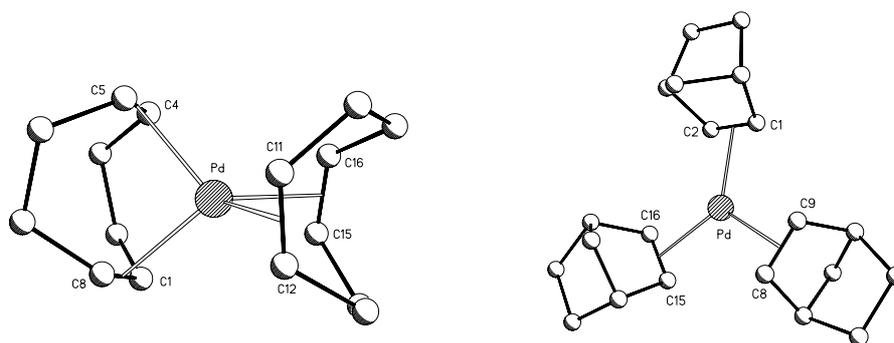


Figure 2.11: Strukturen der Komplexe Pd(cod)₂ (**18**) und Pd(norb)₃ (**19**) (H-Atome sind wegen der Übersichtlichkeit weggelassen)

Die Umsetzung von (**18**) und (**19**) mit verschiedenen NN-Chelatliganden, wie z. B. bpy, phen, dmcb, N,N'-Dimesityl-1,2-diiminoethan oder 1-Azadienen, führte bisher zu keinen isolierbaren substituierten Produkten, sondern es fand immer eine Zersetzung der

Reaktanden statt. Ob es generell nicht möglich ist, mit den Palladium-(0)-Verbindungen neuartige Komplexe herzustellen, bleibt eine offene Frage. Möglicherweise hat ein vorkoordiniertes Ruthenium an einem geeigneten Brückenliganden einen positiven Effekt auf die Stabilität der Verbindung. Dieses Problem konnte allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr bearbeitet werden.

2.4.2. Synthese eines 2,9-Diphenylphenanthrolin-Palladium(II)-komplexes

Wie bereits in Kapitel 2.1.3. erwähnt, ist die Synthese eines tp_{phz}-Liganden mit einer selektiven Bindungstasche für kleine Metallfragmente ein lohnendes Ziel, um die selektive Synthese von heterodinuklearen Polypyridyl-Ru-Komplexen zu erreichen. Da der Ligand 2,9-Diphenylphenanthrolin (phen(Ph)₂) (Kapitel 2.1.3.) als Ausgangsstoff für einen phenylsubstituierten tp_{phz}-Liganden geeignet sein könnte, wurde eine Umsetzung der Verbindung mit dem Acetonitriladdukt des Palladiumdichlorids durchgeführt (Abbildung 2.44), um zu untersuchen, ob die Koordinationstasche groß genug für die Koordination von PdCl₂ ist. Wenn die Reaktion in Chloroform bei Raumtemperatur durchgeführt und die Reaktionszeit niedrig gehalten wird (ca. 30 min), kann man das gewünschte symmetrische Produkt Pd(phen(Ph)₂)Cl₂ (**20**) in guten Ausbeuten von 55 % isolieren.

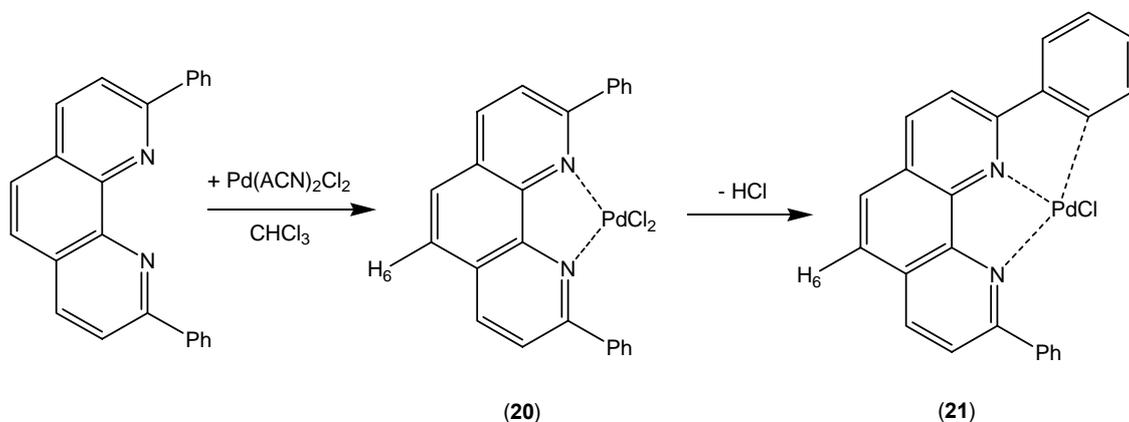


Abbildung 2.44: Reaktion von 2,9-Diphenylphenanthrolin mit Pd(ACN)₂Cl₂

Dieser Komplex ist aber instabil und geht schon bei Raumtemperatur eine C-H-Aktivierung ein. Diese kann bei erhöhter Temperatur bis zum vollständigen Umsatz in das neue Produkt Pd(phenPh₂')Cl (**21**) getrieben werden, was auch sehr gut anhand des Farbumschlags von orange nach gelb beobachtet werden kann. Beide Palladium(II)-Komplexe konnten mittels NMR- und Massenspektroskopie analysiert werden. Dabei kann im Massenspektrum eindeutig der Verlust eines Chlorid-Liganden nachgewiesen werden, da der Molpeak von $m/z = 509$ für Komplex **20** auf einen Wert von 474 für Komplex **21** fällt. Das ¹H-NMR-Spektrum von **20** weist auf einen symmetrischen Aufbau der Verbindung hin, während das

Spektrum für **(21)** deutlich mehr Signale aufweist und somit auf einen unsymmetrischen Aufbau hinweist. Beide Spektren sind zum Vergleich in Abbildung 2.45 dargestellt, wobei im Spektrum für Verbindung **(20)** schon Signale des Folgeproduktes zu erkennen sind. Es fällt auf, dass sich fast alle Signale durch die C-H-Aktivierung verschieben. Dabei wandert auch das Singulett für die Phenanthrolin-Protonen H₆ um ca. 0,15 ppm zu tieferem Feld. Interessanterweise kommt es aber zu keiner Aufspaltung des Singulett, wie man es durch die Unsymmetrie im Rest des Moleküls erwarten könnte. Durch einen Vergleich der Integrale der Signale ist der Verlust eines Protons bei Verbindung **(21)** feststellbar. Mit der Ausbildung einer Pd-C-Bindung verschieben sich vor allem die Phenyl-Signale (H₁ - H₃) von Verbindung **(20)**; interessanterweise fast nur zu höherem Feld.

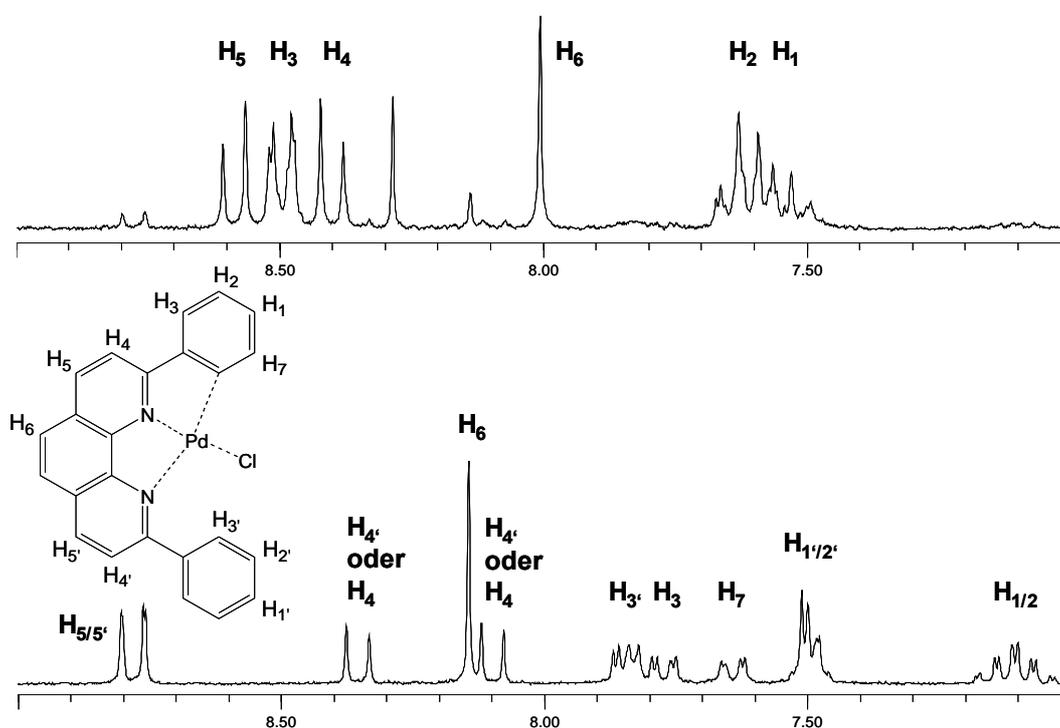
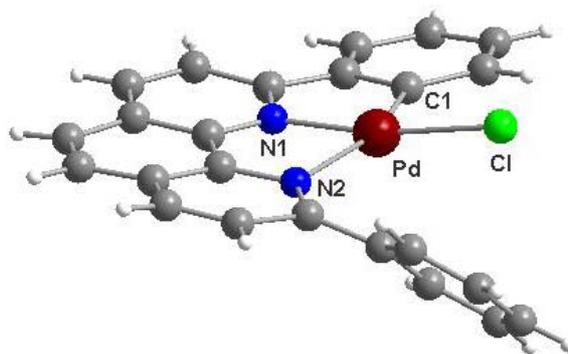


Abbildung 2.45: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren (in d₆-DMSO) von Verbindung **(20)** (oben) bzw. **(21)** (unten); der Peak bei ca. 8,3 ppm im oberen Spektrum ist eine Verunreinigung im Lösungsmittel

Von Komplex **(21)** konnten Einkristalle erhalten werden, die einer Röntgenkristallstrukturanalyse zugänglich waren (siehe Figur 2.12). Der C1-Pd-Abstand ist mit 1,974 Å genauso groß wie der N1-Pd-Abstand (1,975 Å) des benachbarten Stickstoffatoms. Der N2-Pd-Abstand (2,289 Å) des gegenüberliegenden Stickstoffatoms ist deutlich größer. Anscheinend bevorzugt das Palladium eine neue Bindungstasche, die nicht der vorgegebenen NN-Chelatssphäre entspricht, sondern jetzt im wesentlichen aus einer NC-Chelatssphäre besteht. Dieser Sachverhalt wurde auch schon in anderen Arbeiten beobachtet.^[218-220] Die Bindungsgeometrie um das Palladiumatom entspricht einer verzerrt

quadratisch planaren Umgebung. Die Abweichungen vom Idealwert 90° sind hauptsächlich auf sterische Restriktionen zurückzuführen. So ist z. B. der Winkel N2-Pd-Cl mit ca. 107° deutlich vergrößert, was wahrscheinlich auf einer abstoßenden Wechselwirkung mit dem unkoordinierten Phenyl-Substituenten beruht. Dieser Effekt ist möglicherweise auch dafür verantwortlich, dass der Chlorid-Ligand etwas aus der Ebene des Phenanthrolin-Grundkörpers heraussteht (ca. 10°).



Figur 2.12: Festkörperstruktur der Verbindung Pd(phenPh₂')Cl (**21**)

Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel ($^\circ$): Pd-N1 1.975(9), Pd-N2 2.289(9), Pd-C1 1.974(10), Pd-Cl 2.314(3), C1-Pd-N1 80.4(4), C1-Pd-N2 157.8(4), N1-Pd-N2 77.5(4), C1-Pd-Cl 95.0(3), N1-Pd-Cl 170.2(2), N2-Pd-Cl 107.2(3)

Eine C-H-Aktivierung ist für Palladiumkomplexe nicht ungewöhnlich und konnte an vielen Beispielen schon gezeigt werden.^[221] Auch andere Übergangsmetalle wie Gold, Iridium oder Ruthenium neigen zu derartigen Reaktionen, wenn sie sich in räumlicher Nähe zu einer C-H-Bindung befinden.^[222-225] Erstaunlich ist aber, dass im Komplex [(phen(*p*-^{tert}ButylPh)₂)PdCH₃(cod)]triflat, der von Burger hergestellt wurde, keine CH-Aktivierung beobachtet werden konnte.^[226] Anscheinend hat hier der schon koordinierte Alkyl-Ligand und die Fünffachkoordinierung eine desaktivierende Funktion.

Erste spektroskopische Untersuchungen deuten darauf hin, dass beide Komplexe (**20** und **21**) sehr ausgeprägte Absorptions- und Emissionseigenschaften haben (Abbildung 2.46), die zu interessanten Anwendungen, wie z. B. OLEDs (Organic Light Emitting Diodes), führen könnten, was in der Literatur für ähnliche Beispiele bereits gezeigt wurde.^[227, 228] Zunächst wurden nur qualitative Daten für die Absorption und Emission gesammelt, da beide Komplexe eine sehr starke Absorption zeigen und somit für die Untersuchungen extrem verdünnt werden müssen. Wird Komplex (**20**) in Acetonitril über Nacht erhitzt, so verschiebt sich das längstwelligste Absorptionsmaximum hypsochrom von 332 nm zu 313 nm. Außerdem tritt jetzt eine Feinstruktur mit zwei Banden bei 240 und 269 nm auf. Das Emissionsspektrum des Komplexes zeigt nach längerem Erhitzen eine Erhöhung der

Intensität des Maximums bei 386 nm (welches sich in der Lage nicht verändert). Wahrscheinlich geht diese Emission also auf eine Lumineszenz des Komplexes (**21**) zurück. Allerdings sind die Untersuchungen hierzu noch in einem Anfangsstadium und bedürfen weiterer Experimente.

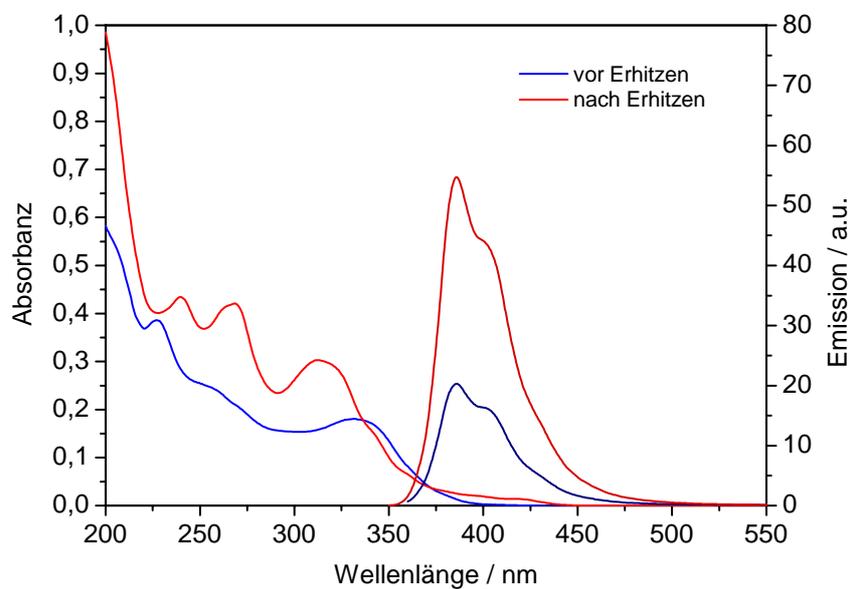


Abbildung 2.46: Absorptions- und Emissionsspektrum von Verbindung (**21**)

2.5. Synthese von heterobinuklearen Komplexen

2.5.1. Synthese von Ruthenium-Palladium-Komplexen mit Carboxy-Ankerfunktionen

Basierend auf den Erfahrungen, die mit den empfindlichen Palladium(0)-Komplexen (**18**) und (**19**) gemacht wurden, wurde für die Synthese der angestrebten Ruthenium-Palladium-Komplexe $\text{Pd}(\text{ACN})_2\text{Cl}_2$ mit ACN = Acetonitril als Ausgangsstoff verwendet (Abbildung 2.47). Eine Umsetzung mit Palladium(II)-Verbindungen sollte auf jeden Fall die gewünschten binuklearen Komplexe liefern, während bei der Verwendung von Palladium(0)-Verbindungen eine Zersetzungsreaktion zu befürchten war. Durch die Reaktion von $[\text{Ru}(\text{dmcb})_2\text{tpphz}](\text{PF}_6)_2$ (**14**) bzw. $[\text{Ru}(\text{dmcb})_2\text{bpym}](\text{PF}_6)_2$ (**15**) mit $\text{Pd}(\text{ACN})_2\text{Cl}_2$ wurden die Komplexe $[\text{Ru}(\text{dmcb})_2\text{tpphzPdCl}_2](\text{PF}_6)_2$ (**22**) bzw. $[\text{Ru}(\text{dmcb})_2\text{bpymPdCl}_2](\text{PF}_6)_2$ (**23**) in guten Ausbeuten erhalten. Die neuen Verbindungen konnten mittels NMR-, Massen-, UV/Vis- und IR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse charakterisiert werden.

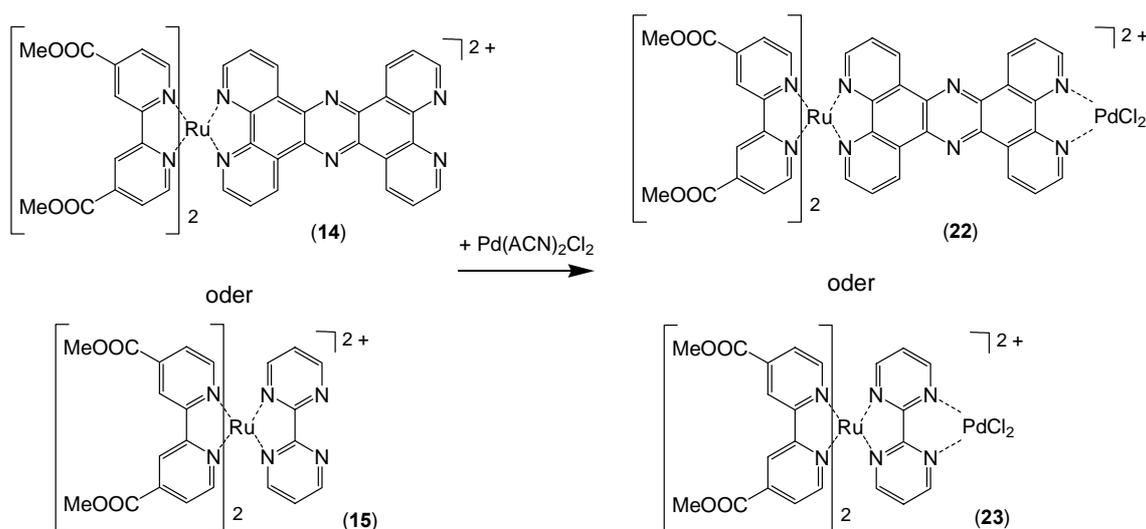


Abbildung 2.47: Umsetzung von Komplex (**14**) bzw. (**15**) zu Komplex (**22**) bzw. (**23**), als Anion dient jeweils Hexafluorophosphat (PF_6^-)

Komplex (**23**) ist dabei sehr einfach herzustellen, da er aus der Reaktionslösung (Dichlormethan) als schwerer lösliche Komponente in sehr reiner Form ausfällt. Im Unterschied dazu muss für die Isolierung und Reinigung von Komplex (**22**) ein größerer Aufwand betrieben werden. Da sich der Ausgangskomplex (**14**) nur sehr ungenügend in Dichlormethan löst, muss auf das Lösungsmittel Acetonitril zurückgegriffen werden, in dem allerdings die Komplexbildungsreaktion nicht vollständig abläuft, sodass eine Aufarbeitung in mehrfachen Schritten erfolgen muss. Zuerst wird das gesamte Acetonitril entfernt. Der

resultierende Niederschlag wird in Aceton aufgeschlämmt und filtriert, sodass durch mehrfaches Waschen mit Aceton der Ausgangsstoff entfernt werden kann. Das im Filter befindliche Produkt wird nunmehr in Acetonitril aufgenommen, wobei im Filter noch nicht definierte unlösliche Reste zurückbleiben. Eine anschließende Fällung mit NH_4PF_6 -haltigem Ethanol ergibt ein reines Produkt an dinuklearem Komplex.

Im Vergleich zu den mononuklearen Ausgangskomplexen sind die dinuklearen Ruthenium-Palladium-Komplexe deutlich schlechter löslich. Nur in Acetonitril und Lösungsmitteln wie DMF oder DMSO lässt sich genug Substanz für analytische Untersuchungen lösen. Der tpphz-Komplex ist dabei noch schwerer löslich als der bpym-Komplex. Deshalb erfolgte auch die NMR-spektroskopische Untersuchung bei diesem System in einer Mischung aus $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CF}_3\text{COOD}$. Nur durch Zugabe der starken Säure lässt sich ein gut interpretierbares NMR-Spektrum gewinnen. Wie in Abbildung 2.48 dargestellt, sind die Spektren von Ausgangsstoff (**14**) und Reaktionsprodukt (**22**) deutlich voneinander zu unterscheiden.

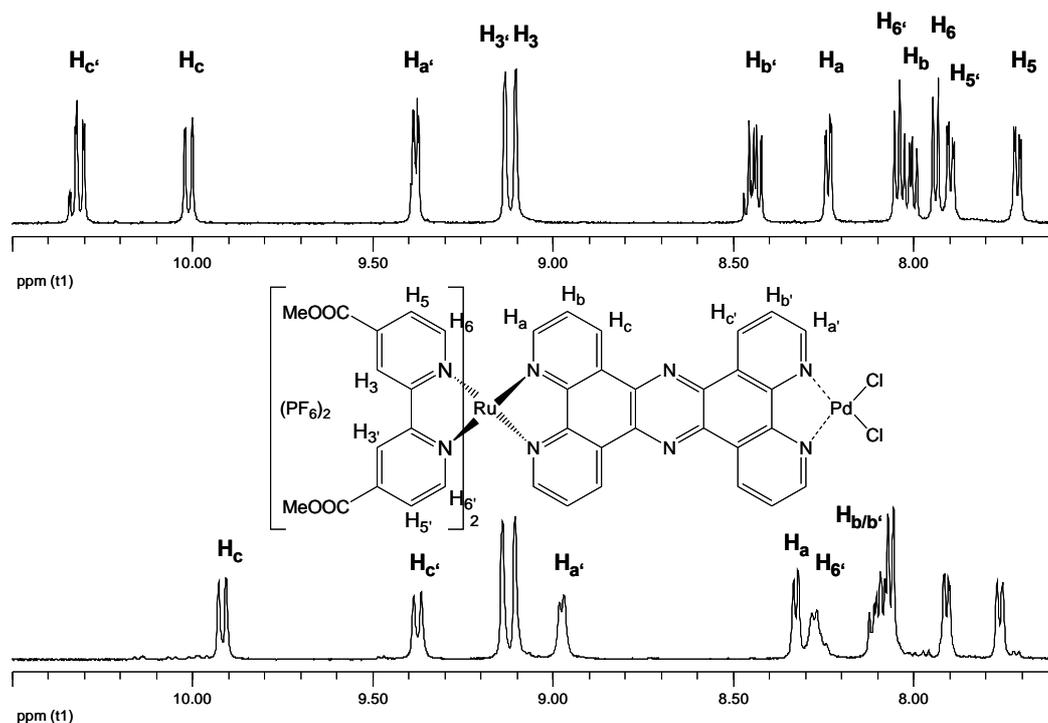


Abbildung 2.48: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Ru}(\text{dmcb})_2\text{tpphz}](\text{PF}_6)_2$ (**14**) (oben) und $[\text{Ru}(\text{dmcb})_2\text{tpphzPdCl}_2](\text{PF}_6)_2$ (**22**) (unten) aufgenommen in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CF}_3\text{COOD}$ bei 400 MHz (gezeigt ist nur der aromatische Bereich)

Die Signalverschiebung für das $(\text{dmcb})_2\text{Ru}$ -Fragment ist nur marginal. Die Protonen H_6 sind die einzigen, die etwas tieffeld-verschoben werden. Der Shift fällt mit ca. 0,3 ppm recht groß aus und dies liegt wahrscheinlich daran, dass H_6 durch seine räumliche Anordnung über dem π -System des Brückenliganden liegt, welches durch die Koordination des Palladiums

stark beeinflusst wird. Dadurch verändern sich die Ringstomeffekte des π -Systems von tpphz und $H_{6'}$ befindet sich in einer leicht veränderten magnetischen Umgebung. Am deutlichsten ist eine Verschiebung der Signale $H_{a'}$, $H_{b'}$ und $H_{c'}$, die um ca. 0.4, 0.3 bzw. 0.9 ppm zu höherem Feld verschoben werden. Das ist in zweierlei Hinsicht überraschend: Für diese Signale ist eher eine Tieffeldverschiebung zu erwarten, und die größte Verschiebung sollte $H_{a'}$ zeigen, da es dem koordinierten Pd-Zentrum am nächsten ist. Der Einfluss der Koordination des Palladiumzentrums kann auch noch bei den Protonen H_a , H_b und H_c beobachtet werden. Allerdings werden diese nur noch um ca. 0.1 ppm in unterschiedliche Richtungen verschoben.

Im Gegensatz dazu wird bei der Koordination von Palladium an Komplex (**15**) eine Tieffeldverschiebung der Signale für H_a (um 0.2 ppm), für H_b (um 0.3 ppm) und für H_c (um 0.1 ppm) beobachtet (Abbildung 2.49). Die Verschiebungen sind also deutlich geringer im Vergleich zum tpphz-System. Wegen der größeren räumlichen Nähe zum koordinierten Palladium werden auch die Protonensignale der dmcb-Liganden beeinflusst. Vor allem H_5 und H_6 erfahren eine Tieffeldverschiebung. Dabei fällt die Verschiebung mit ca. 0.3 ppm für H_6 ähnlich groß aus, wie im Falle des tpphz-Liganden. Daher scheinen hier dieselben Einflüsse zu wirken, wie im obigen Beispiel bereits diskutiert.

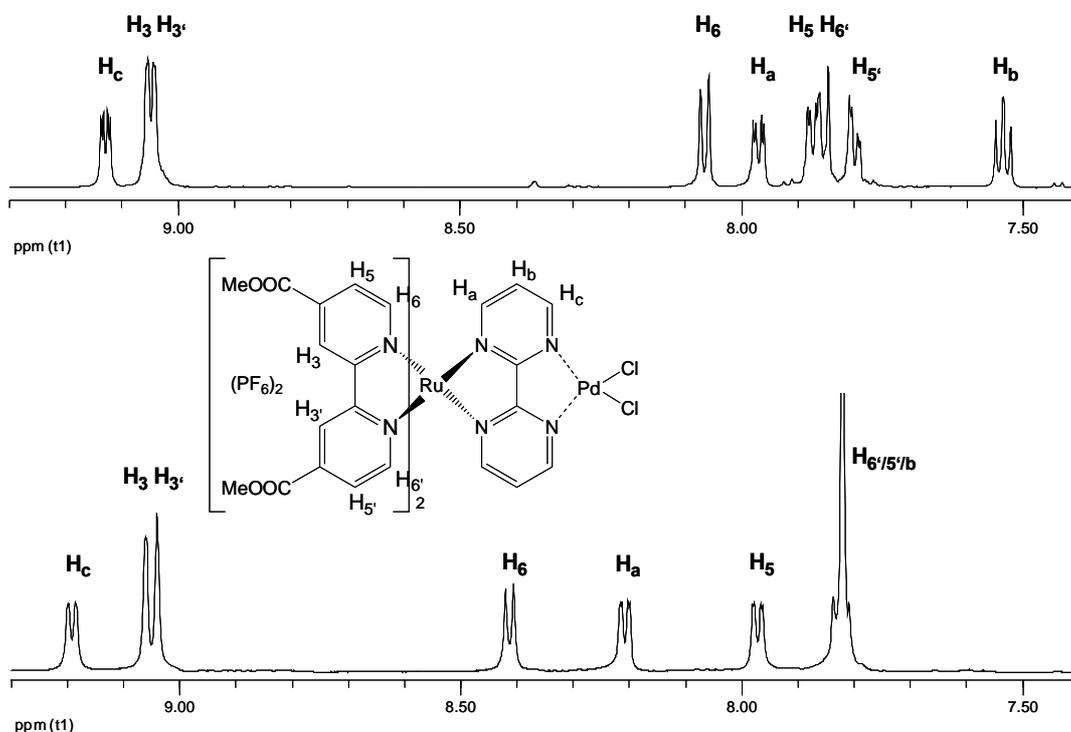


Abbildung 2.49: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $[\text{Ru}(\text{dmcb})_2\text{bpym}](\text{PF}_6)_2$ (**15**) (oben) und $[\text{Ru}(\text{dmcb})_2\text{bpymPdCl}_2](\text{PF}_6)_2$ (**23**) (unten) aufgenommen in CD_3CN bei 400 MHz (gezeigt ist nur der aromatische Bereich)

Dass unterschiedliche Änderungen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe mit den Liganden bpym und tpphz bei der Koordination von Palladium auftreten, sind nicht einfach zu erklären. Anscheinend haben einerseits die unterschiedlichen Abstände zwischen den beiden verbundenen Metallzentren, als auch die elektronischen Eigenschaften des jeweiligen Brückenliganden einen Einfluss auf dieses Verhalten.

Um den Einfluss der Koordination eines Palladiumzentrums auf das Absorptions- und Emissionsverhalten der hergestellten Komplexe zu untersuchen, wurden UV/Vis- und Emissionsspektren aufgenommen. Tabelle 2.10 zeigt die Absorptions- und Emissionsmaxima der vier Verbindungen. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Ruthenium-Palladium-Komplexe in Dichlormethan sind nur die Werte für Acetonitril als Lösungsmittel im Vergleich zu den jeweiligen mononuklearen Ausgangskomplexen angegeben.

Tabelle 2.10: Absorptions- und Emissionsmaxima der Komplexe (**14**), (**15**), (**22**) und (**23**) in Acetonitril; Extinktionskoeffizienten in $\text{l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ sind in Klammern angegeben

Komplex	Abs. Max. in nm	Em. Max. in nm
14 $[\text{Ru}(\text{dmcb})_2(\text{tpphz})](\text{PF}_6)_2$	462 (24800)	644
22 $[\text{Ru}(\text{dmcb})_2(\text{tpphz})\text{PdCl}_2](\text{PF}_6)_2$	466 (24900)	636
15 $[\text{Ru}(\text{dmcb})_2(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$	464 (17400)	626
23 $[\text{Ru}(\text{dmcb})_2(\text{bpym})\text{PdCl}_2](\text{PF}_6)_2$	434 (16100)	627

Im Falle des tpphz-Liganden hat die Koordination von Palladium keinen großen Einfluss auf das Absorptionsverhalten des Komplexes (Abbildung 2.50), was auch schon bei dem vergleichbaren tbbpy-substituierten Komplex beobachtet werden konnte.^[186] Offensichtlich ist die Distanz zwischen Palladium und Ruthenium zu groß, um einen Effekt auf die Absorptionsprozesse zu haben. Lediglich kleinere Änderungen im Bereich von 280 nm sind zu beobachten. Dies sind aber sehr wahrscheinlich $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge des tpphz-Liganden, die natürlich durch die Koordination des Palladiums beeinflusst werden. Interessanterweise verändert sich der Extinktionskoeffizient bei beiden Brückenligandsystemen durch die Koordination fast gar nicht. Auch das kann auf die große räumliche Distanz zwischen

photoaktivem Metallzentrum und katalytisch aktivem Metallzentrum zurückzuführen sein. Überraschenderweise zeigen beide Ru-Pd-Komplexe eine starke Emission – im Unterschied zu in der Literatur bekannten ähnlichen Systemen, bei denen durch die Koordination des zweiten Metallzentrums die Emission gequencht wird.^[196, 229]

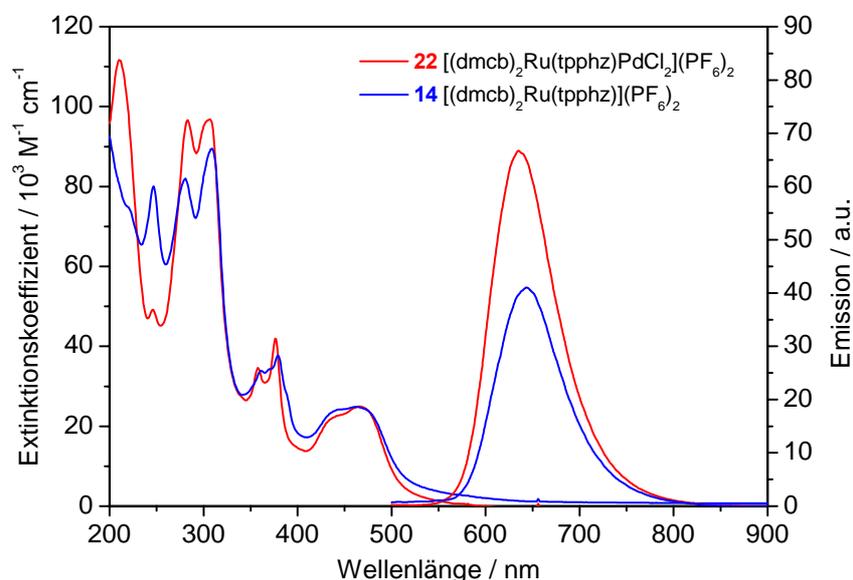


Abbildung 2.50: Vergleich der Absorptions- und Emissionsspektren von (14) und (22) in Acetonitril

Hingegen ist bei dem kürzeren Brückenliganden bpym ein deutlicher Effekt der Palladiumkoordination zu sehen. Die Absorptionsspektren der Verbindungen (15) und (23) (siehe auch Abbildung 2.51) zeigen, dass das MLCT-Maximum um ca. 30 nm hypsochrom durch die Palladiumkoordination verschoben wird. Auch ein vermutlicher π - π^* -Übergang des Brückenliganden bei etwa 360 nm wird dadurch hypsochrom verschoben. Anscheinend hat das Palladiumzentrum, wegen des kurzen Abstandes zum Ruthenium, einen stärkeren Einfluss auf die metallzentrierten Orbitale des Rutheniumzentrums, was zur Folge hat, dass sowohl der $^1\text{MLCT}$ -Übergang am Ruthenium als auch der π - π^* -Übergang des bpym-Liganden bei höherer Energie erfolgen. Der dmcb-basierte Übergang bei ca. 310 nm bleibt hingegen unverändert.

Im Emissionsspektrum der Verbindung (23) ist, wenn auch deutlich schwächer im Vergleich zu Verbindung (15), immer noch ein Maximum bei ca. 626 nm erkennbar. Demnach wird also der emittierende Zustand in seiner energetischen Lage nicht wesentlich beeinflusst, sondern es wird lediglich seine Population heruntermgesetzt. Wahrscheinlich werden jetzt zunehmend thermische Relaxationswege bevorzugt.

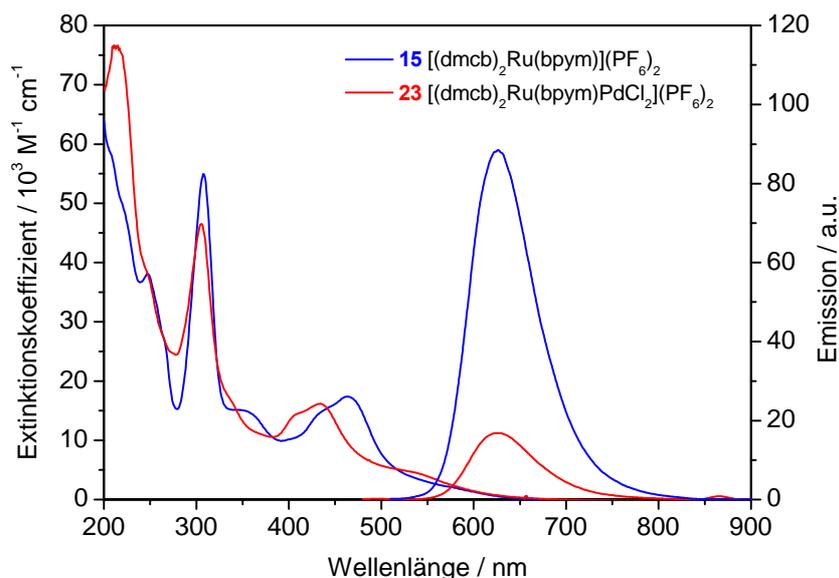


Abbildung 2.51: Vergleich der Absorptions- und Emissionsspektren von **(15)** und **(23)** in Acetonitril

Die hier vorgestellten dinuklearen Verbindungen **(22)** und **(23)** sind auch Raman-spektroskopisch untersucht worden. Allerdings ist die Auswertung der Ergebnisse noch nicht abgeschlossen, sodass an dieser Stelle keine ausführliche Diskussion durchgeführt werden kann. Als Grundaussage scheint sich aber anzudeuten, dass das koordinierende Palladium-Zentrum keinen oder nur einen geringen Einfluss auf die Raman-spektroskopischen Eigenschaften der Komplexe, im Vergleich zu den mononuklearen Ausgangsverbindungen, besitzt.

2.5.2. Synthese von Ruthenium-Palladium-Komplexen ohne Carboxy-Ankerfunktionen

Mit den mononuklearen Komplexen $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{tpt})](\text{PF}_6)_2$ (**16**) und $[\text{Ru}(\text{BrPhtpy})_2(\text{tpt})](\text{PF}_6)_2$ (**17**) sollten ebenfalls dinukleare Ruthenium-Palladium-Komplexe hergestellt werden (Abbildung 2.52), die in der Literatur noch nicht bekannt sind. Die Synthese gelang auch im Falle des Komplexes **(17)** sehr gut, allerdings konnte bei der Umsetzung von Komplex **(16)** mit $\text{Pd}(\text{ACN})_2\text{Cl}_2$ kein einheitliches Produkt isoliert werden. Der tief violette Feststoff, der bei der Reaktion ausfällt, zeigt im MS einige Peaks, die einem Ruthenium-Palladium-Komplex zugeordnet werden können. Und auch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sieht man eine Verschiebung bestimmter Signale. Allerdings lässt sich durch weitere Aufarbeitung kein Reinigungseffekt erzielen, und die NMR-Spektren werden mit der Zeit immer komplexer und sind nicht mehr interpretierbar. Allem Anschein nach kommt es zu einer Zersetzung des gebildeten dinuklearen Komplexes, der sich durch den weiter erhöhten sterischen Druck oder durch eine Aktivierung am Palladium erklären lässt. Dieser Einfluss scheint eine Folgereaktion (z. B. Hydratisierung oder Dekomplexierung) einzuleiten, die in verschiedenen

Abbauprodukten endet. In der Literatur wird die Instabilität des tpt-Liganden gegenüber bestimmten Metallkoordinationen ebenfalls beobachtet.^[207, 212, 214]

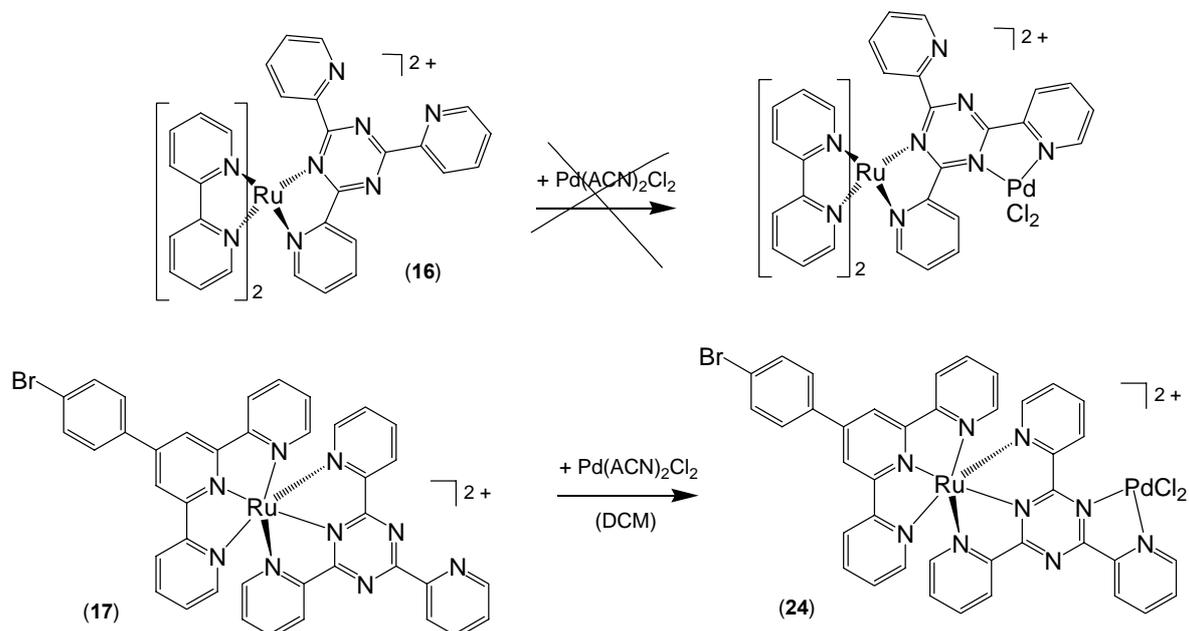


Abbildung 2.52: Umsetzung von Komplex (16) bzw (17) mit Pd(ACN)₂Cl₂, als Anion dient jeweils Hexafluorophosphat (PF₆⁻)

Im Falle der Reaktion von Komplex (17) mit Pd(ACN)₂Cl₂ in Dichlormethan fällt als violettes Produkt der Komplex [(BrPhtpy)Ru(tpt)PdCl₂](PF₆)₂ (24) aus. Die anschließende Charakterisierung mit MS und NMR-Spektroskopie bestätigt die erwartete Zusammensetzung. Interessanterweise verschieben sich die Signale des dinuklearen Komplexes im ¹H-NMR-Spektrum im Vergleich zum mononuklearen Komplex nicht so stark, wie zuvor bei den carboxysubstituierten Systemen beobachtet werden konnte. In Abbildung 2.53 sind beide Spektren dargestellt, die zeigen, dass im wesentlichen nur eine Veränderung der Signallage des tpt-Liganden erfolgt. Die Signale H_{d'}, H_d und H_a, welche am nächsten zum Palladium stehen, sind die einzigen, die sich um mehr als 0,1 ppm verschieben. Erstaunlicherweise bleibt das Spektrum symmetrisch. Zur Zeit können keine Gründe für diese Ergebnisse aufgeführt werden.

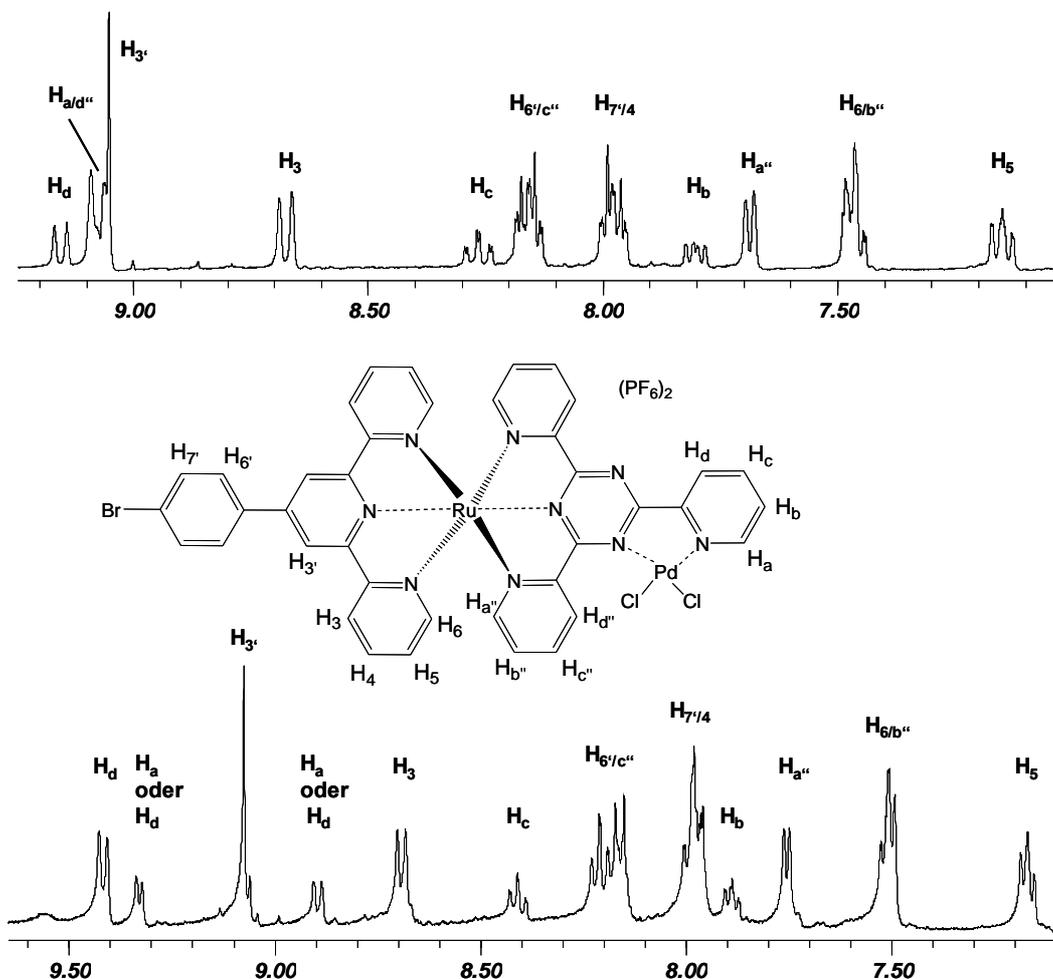


Abbildung 2.53: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von $[(\text{BrPhpty})\text{Ru}(\text{tpt})](\text{PF}_6)_2$ (**17**) (oben) und $[(\text{BrPhpty})\text{Ru}(\text{tpt})\text{PdCl}_2](\text{PF}_6)_2$ (**24**) (unten) aufgenommen in CD_3CN bei 400 MHz

Die Ergebnisse der UV/Vis-Spektroskopie sind in Tabelle 2.11 und Abbildung 2.54 im Vergleich zum mononuklearen Ausgangskomplex wiedergegeben. Auch hier erkennt man keinen großen Effekt der Palladiumkoordination auf die Absorptionseigenschaften des Komplexes, wie beim analogen $\text{Ru}(\text{tpt})\text{PdCl}_2$ -Komplex beobachtet werden konnte. Das MLCT-Maximum wird nicht stark verschoben und es gibt nur kleine Veränderungen bei den Ligand-basierten Übergängen unterhalb 350 nm. Die Emission des Ru-Pd-Komplexes fällt jetzt unter die Nachweisgrenze. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass sie komplett gequencht wird. Es scheint also eine stärkere strahlungslose Deaktivierung des angeregten Zustandes durch den Einfluss des Palladiumzentrums zu geben. Wie im Falle des Brückenliganden bpy^m ist auch hier von einer starken Wechselwirkung zwischen den beiden Metallzentren auszugehen, die diesen Effekt verursacht.

Tabelle 2.11: Absorptions- und Emissionsmaxima der Komplexe (**17**) und (**24**) in Acetonitril und Dichlormethan; Extinktionskoeffizienten in $l/(mol \cdot cm)$ sind in Klammern angegeben

Komplex	Abs. Max. in nm in DCM	Abs. Max. in nm in ACN	Em. Max. in nm In DCM	Em. Max. in nm in ACN
24 $[Ru(BrPhtpy)(tpt)PdCl_2](PF_6)_2$	490 (29000)	483 (24000)	keine	keine
17 $[Ru(BrPhtpy)(tpt)](PF_6)_2$	482 (n. b.)	481 (19800)	705 (schwach)	718 schwach

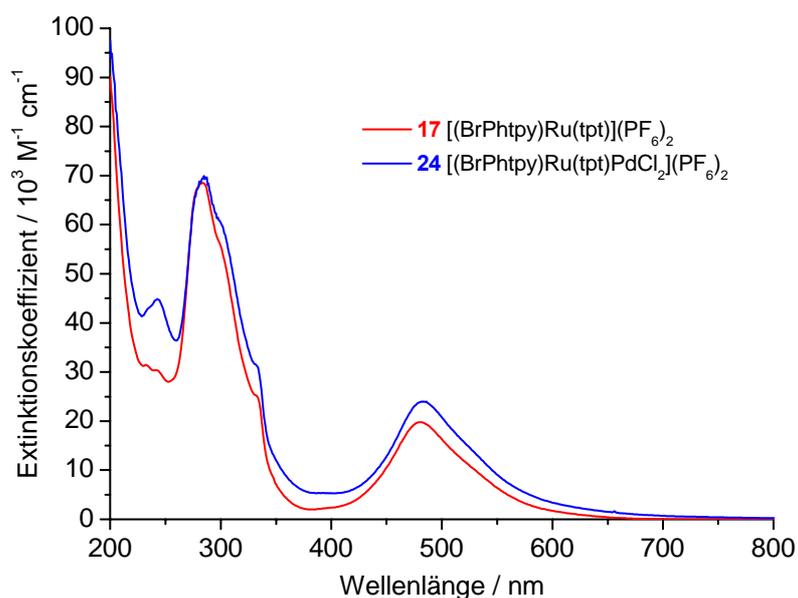


Abbildung 2.54: Vergleich der Absorptionsspektren von (**17**) und (**24**) in Acetonitril

2.5.3. Synthese von Ruthenium-Ruthenium-Komplexen

Die bisher synthetisierten Ruthenium-Palladium-Komplexe wurden mit dem Ziel hergestellt, neue homogene Photokatalysatoren für die lichtgetriebene Wasserstoffproduktion aus Protonen zu entwickeln. Auf der anderen Seite ist es natürlich von besonderem Interesse, auch das Potential ähnlicher Ru-Komplexe für Oxidationsreaktionen von Substraten zu untersuchen, die als Elektronenlieferanten für die Reduktion von Protonen dienen können. Das sind in den bisher untersuchten photokatalytischen Reaktionen zur Protonenreduktion meist Amine, deren Oxidationsprodukte nicht selektiv gebildet werden und keine Wertprodukte darstellen.

Arbeiten von Beller haben unlängst gezeigt, dass eine Isopropanol-Oxidation unter Bildung von Wasserstoff mittels Ruthenium-katalysierter Reaktion möglich ist.^[100, 101] Die Systeme,

die dabei zur Anwendung kommen, sind hauptsächlich durch in-situ-Reaktion erzeugte Katalysezentren. Als besonders geeigneter Präkatalysator hat sich dabei die Verbindung $[\text{RuCl}_2(\text{cymol})]_2$ erwiesen, die mit Phosphinen oder NN-Chelatliganden zu katalytisch aktiven Komplexen umgesetzt wird. Durch Verwendung von Brückenliganden wie Bipyrimidin ist es prinzipiell möglich, sowohl das Komplexfragment $[\text{RuCl}(\text{cymol})]^+$ als auch das Fragment $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$ zu koordinieren; also eine katalytisch aktive Spezies mit einem photoaktiven Metallzentrum über den Brückenliganden zu verknüpfen. Welche katalytischen Eigenschaften derartige heterobinukleare Komplexe besitzen, wurde bisher noch nicht untersucht. Um das katalytische Potential dieser Komplexe für Oxidationsreaktionen auszuloten, wurden in der vorliegenden Arbeit solche binukleare Komplexe synthetisiert und auf ihr katalytisches Verhalten getestet.

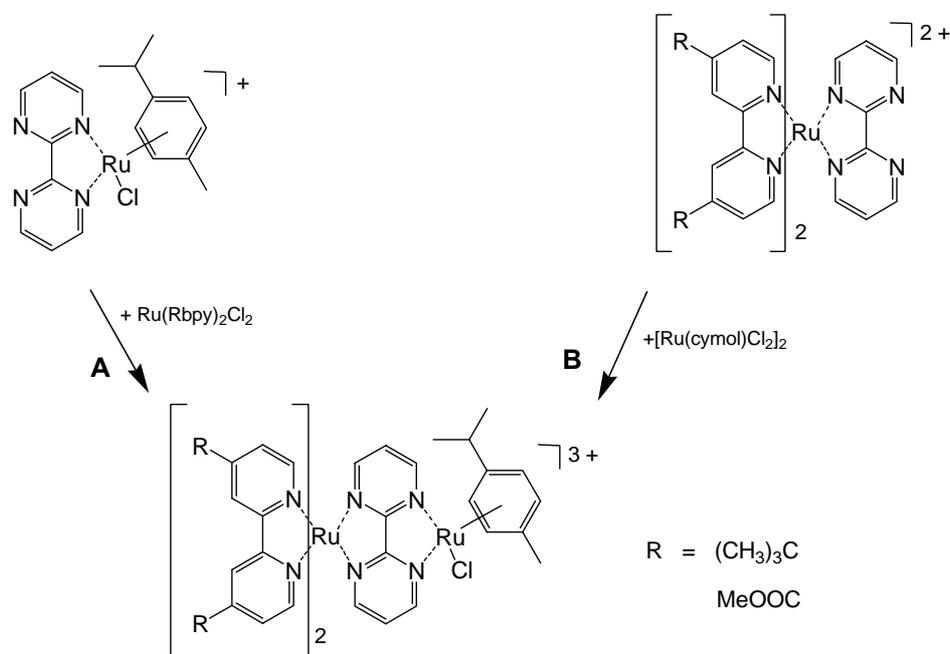


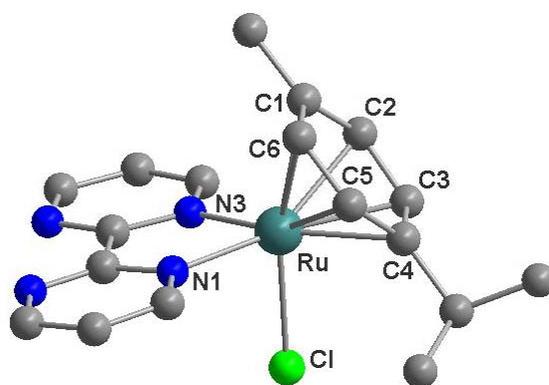
Abbildung 2.55: Zwei Synthesewege für den Aufbau von Ruthenium-Bipyrimidin-Ruthenium-Verbindungen

Für den Aufbau der angestrebten binuklearen Komplexe bieten sich zwei Synthesewege an (Abbildung 2.55). Bei Variante **A** wird zuerst das $[\text{RuCl}(\text{cymol})]^+$ -Fragment, das als katalytisch aktives Zentrum dienen soll, an den Brückenliganden koordiniert, und anschließend das photoaktive Rutheniumfragment auf der anderen Seite gebunden. Bei Variante **B** wird zunächst der Brückenligand an ein Bis-2,2'-bipyridin-System koordiniert und anschließend das katalytische Zentrum eingeführt. Als Substituenten R sollen zum einen *tert*Butyl-Substituenten und zum anderen Methoxycarbonyl-Substituenten verwendet werden. Erstere dienen dem Vergleich zu Verbindungen mit bpym-Liganden, die früher in der

Arbeitsgruppe synthetisiert wurden, und letztere sollen eine Anbindung des Komplexes an Titandioxid-Oberflächen ermöglichen.

Variante **A** beginnt mit der Synthese des Komplexes $[(\text{bpym})\text{RuCl}(\text{cymol})](\text{PF}_6)$ (**25**), der kürzlich auf einem ähnlichen Syntheseweg als Chlorid-Salz in der Literatur vorgestellt wurde.^[230] In der hier vorliegenden Arbeit wurde durch Reaktion von Bipyrimidin und dem Dimer $[\text{Ru}(\text{cymol})\text{Cl}_2]_2$ in Toluol und anschließender Fällung des Komplexes als PF_6 -Salz die Verbindung (**26**) isoliert. Durch Umkristallisation in Aceton/Wasser werden Einkristalle erhalten, die einer Röntgenstrukturanalyse zugänglich sind. Aus Figur 2.13 geht hervor, dass der erwartete mononukleare Komplex erhalten wurde, dessen Bindungslängen und -winkel mit denen in der Literatur angegebenen recht gut übereinstimmen. Kleinere Abweichungen können auf die unterschiedliche Packung zurückgeführt werden, da die unterschiedlichen Gegenionen unterschiedliche Platzansprüche aufweisen und zusätzlich noch schwache Bindungen zu den peripheren Liganden des Ruthenium-Komplexes eingehen können. Das hier verwendete Gegenion PF_6^- bewirkt, dass ein triklines Kristallgitter ausgebildet wird, während im Falle des Chlorid-Anions eine monokline Zelle mit deutlich größeren Gitterparametern gefunden wird.

Auch Elementaranalyse, Massenspektroskopie, NMR- und UV/Vis-Spektroskopie bestätigen die Struktur und zeigen ähnliche Werte wie die Daten in der Literatur.



Figur 2.13: Festkörperstruktur von $[(\text{bpym})\text{RuCl}(\text{cymol})](\text{PF}_6)$ (**25**)

(H-Atome und PF_6 -Ion wurden weggelassen) Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°):

Ru-N1 2.090(2), Ru-N3 2.088(3), Ru-Cl 2.412(1), Ru-C1 2.202(3), Ru-C2 2.202(3), Ru-C3 2.195(3), Ru-C4 2.233(3), Ru-C5 2.205(3), Ru-C6 2.161(3), N1-Ru-N3 76.93(9), N1-Ru-Cl 84.49(7), N3-Ru-Cl 85.62(7), N1-Ru-C6 92.94(10), N3-Ru-C2 95.11(11), Cl-Ru-C4 92.16(8), Cl-Ru-C1 159.75(8)

Die anschließende Umsetzung von Komplex (**25**) mit $\text{Ru}(\text{tbbpy})_2\text{Cl}_2$ zeigte, dass überraschenderweise keine einheitliche Umsetzung erfolgte. Zwar kann man den gewünschten dinuklearen Komplex $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{bpym})\text{RuCl}(\text{cymol})](\text{PF}_6)_3$ (**26**) mittels Massen- und NMR-Spektroskopie nachweisen, allerdings wird er nur in wenigen Prozent

Ausbeute gebildet. Warum die Komplexierung nicht problemlos erfolgt, bleibt ungeklärt und wurde auch nicht weiter untersucht.

Bei Variante **B** startet man von dem bereits bekannten Rutheniumkomplex $[(tbbpy)_2Ru(bpym)](PF_6)_2$.^[177] Dessen Umsetzung mit $[Ru(cymol)Cl_2]_2$ in Ethanol/Wasser verläuft wie erwartet, und nach fraktionierter Kristallisation aus Aceton/Wasser kann der binukleare Komplex $[(tbbpy)_2Ru(bpym)RuCl(cymol)](PF_6)_3$ (**26**) in guter Ausbeute von 85 % isoliert werden. (Abbildung 2.56).

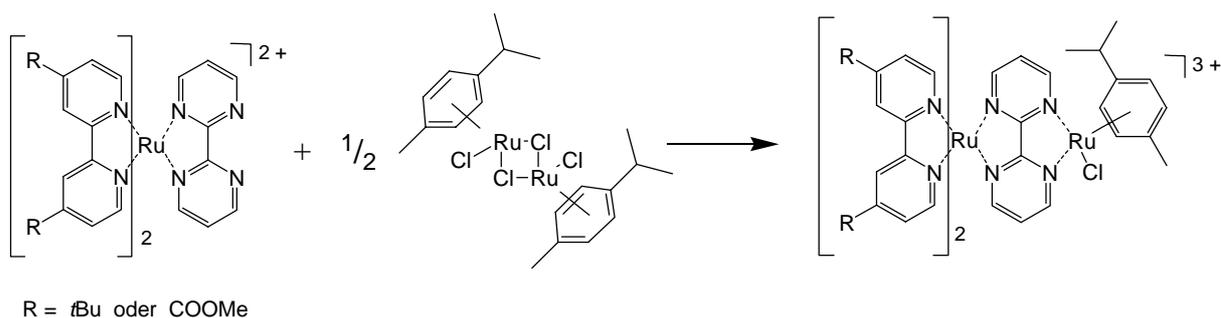


Abbildung 2.56: Synthese der Ruthenium-Ruthenium-Komplexe (**26**) und (**27**); als Anion dient immer PF_6^-

Komplex (**26**) konnte umfassend mittels NMR-, Massen- und UV/Vis-Spektroskopie sowie Elementaranalyse charakterisiert werden. Die Ergebnisse bestätigen die angenommene Struktur. Besonders auffällig ist dabei die ungewöhnliche Aufspaltung der NMR-Signale (Abbildung 2.57). So werden für die beiden tbbpy-Liganden insgesamt vier Signalsätze gefunden, was auf eine unterschiedliche magnetische Umgebung der vier Pyridyl-Untereinheiten hinweist. Dieser Befund lässt sich einfach anhand der Ebenendarstellung erklären, bei der der Brückenligand als planare Ebene eine obere und eine untere Hälfte abtrennt. Wie schon aus Figur 2.13 erkennbar ist, sind die beiden Hälften nicht gleich, da sich auf der einen Seite der Chlorid-Ligand und auf der anderen Seite der Cymol-Ligand befindet. Da die beiden bpy-artigen Liganden recht weit über den Brückenliganden hinausragen, wie in Untersuchungen von Keene et al. gezeigt werden konnte,^[231, 232] „spürt“ der eine tbbpy-Ligand eher die Nähe des Chlorid-Liganden, und der andere eher die Nähe des Cymol-Liganden. Somit befinden sich alle Pyridyl-Einheiten in einer anderen magnetischen Umgebung, was das Auftreten von vier Signalsätzen erklärt. Das Isopropyl-Fragment am Cymol-Liganden zeigt ebenfalls eine Aufspaltung im 1H -NMR-Spektrum. Wahrscheinlich ist die Lage der Isopropylgruppe dafür verantwortlich, in der eine der beiden Methylgruppen eher zum Komplexzentrum gerichtet ist, während die andere Methylgruppe eher davon weg zeigt, wie in einer Arbeit von Hamelin et al. röntgenkristallographisch

nachgewiesen werden konnte.^[230] Leider konnte dieser Sachverhalt noch nicht mittels Röntgenkristallstrukturanalyse an dem hier vorliegenden Komplex bestätigt werden.

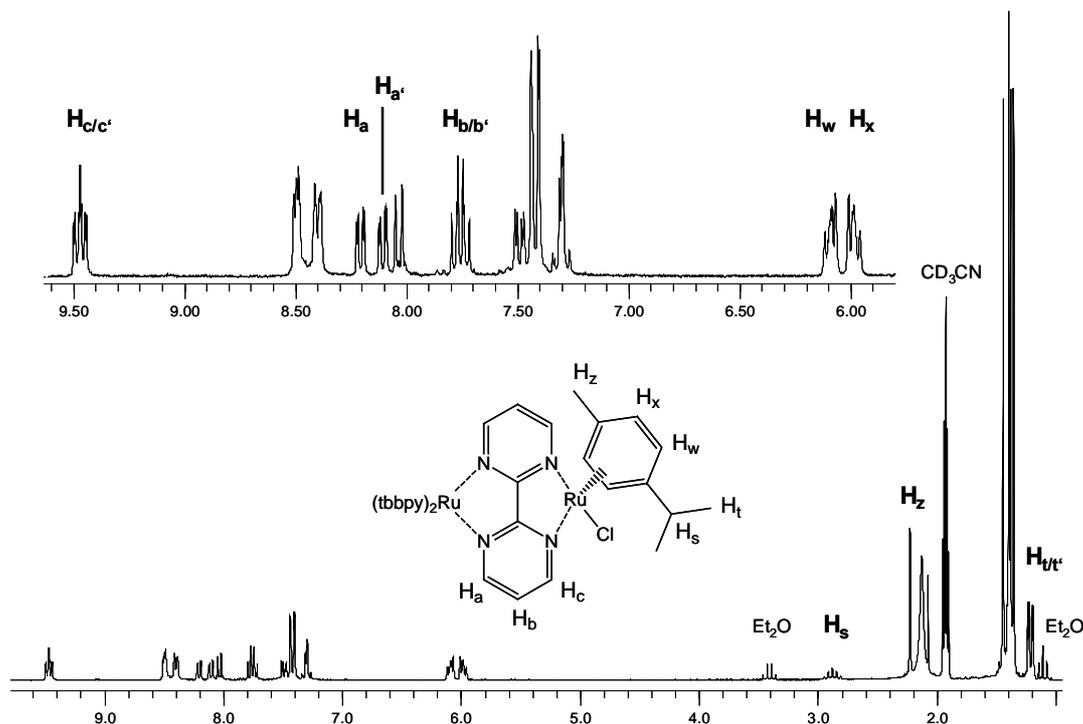


Abbildung 2.57: ¹H-NMR-Spektrum von Komplex (26) in CD₃CN

Die Synthese des zweikernigen Komplexes [Ru(dmcb)₂bpymRuCl(cymol)](PF₆)₃ (**27**), der über Carboxylat-Ankerfunktionen verfügt, erfolgt analog zu Komplex (26) (Abbildung 2.56); allerdings wird hier der Ausgangsstoff [(dmcb)₂Ru(bpym)](PF₆)₂ (**15**) verwendet. Leider findet auch hier keine selektive Umsetzung statt, und bei längerem Stehen an Luft im Sonnenlicht setzt eine langsame Zersetzung des dinuklearen Komplexes zu unterschiedlichen Produkten ein. Die Untersuchung eines Abbauproduktes durch ¹H-MNR-Spektroskopie scheint auf eine Dekomplexierung hinzuweisen, bei der das Spaltprodukt [(bpym)RuCl(cymol)]⁺ entsteht. Das steht auch im Einklang mit der zuvor gemachten Beobachtung, dass [(bpym)RuCl(cymol)](PF₆) sich nicht mit Ru(tbbpy)₂Cl₂ umsetzen lässt. Anscheinend ist das Fragment [(bpym)RuCl(Cymol)]⁺ sehr stabil. Ein sterischer Grund ist auszuschließen, da sowohl in der Literatur dinukleare Komplexe bekannt sind, als auch mit dem tbbpy-Komplex (**26**) ein weiteres Beispiel synthetisiert werden konnte. Eventuell hat der vorkoordinierte Ruthenium-Cymol-Teil am Bipyrimidin einen energetisch ungünstigen Einfluss auf eine folgende Komplexierung.

Die Synthese des Komplexes (**27**) verlief jedoch erfolgreich, wenn unter Schutzgasatmosphäre gearbeitet wurde. Die Umkristallisation des Rohprodukts in Wasser/Acetonitril führt zu einem fast reinen Produkt, während durch Waschen oder Extraktion des Rohprodukts mit verschiedenen Lösungsmitteln keine Reinigung erreicht

wurde. Das Massenspektrum bestätigt die erwartete Zusammensetzung, und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind nur noch kleinere Fremdpeaks zu beobachten. Es wird wie im analogen Komplex mit tbbpy-Liganden ein sehr unsymmetrisches Spektrum erhalten, das – wie Komplex (26) - ebenfalls vier Signalsätze der Pyridyl-Untereinheiten und zwei Dubletts für die Isopropyl-Gruppe aufweist. Die Ergebnisse UV/Vis-spektroskopischer Untersuchungen, die einen Vergleich zwischen den Komplexen (25), (26) und (27) erlauben, sind in Tabelle 2.12 und in Abbildung 2.58 wiedergegeben.

Die Absorptionsmaxima des mononuklearen Komplexes (25) liegen im kurzwelligen Bereich. Im Unterschied dazu zeigen die dinuklearen Komplexe (26) und (27) ein sehr ausgeprägtes Absorptionsverhalten mit intensiveren Absorptionsmaxima bei größeren Wellenlängen. Für Komplex (26) tritt die MLCT-Bande in ACN im Bereich von 420 nm und zusätzlich noch eine langwellige Absorption bei ca. 590 nm auf, die aufgrund der niedrigen Extinktionswerte eventuell auf eine Absorption des Ru-Cymol-Fragmentes zurückzuführen ist. Es handelt sich definitiv um keine Verunreinigung, da sowohl NMR- als auch MS-Untersuchungen ein reines Produkt nachweisen. Für Komplex (27) liegt das MLCT-Maximum in ACN bei etwa 436 nm; die langwelligste Absorption tritt hier bereits bei ca. 540 nm auf.

Tabelle 2.12: Absorptions- und Emissionsmaxima der Komplexe (25), (26) und (27) in Acetonitril und Dichlormethan; Extinktionskoeffizienten in $\text{l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ sind in Klammern angegeben; n. b. = nicht bestimmbar, sh = Schulter

Komplex	Abs. Max. in nm in DCM	Abs. Max. in nm in ACN	Em. Max. in nm In DCM	Em. Max. in nm in ACN
25 [(bpym)RuCl(cymol)](PF ₆)	308, 400 (sh) (n. b.)	305, 400 (sh) (16800, 6900)	keine	keine
26 [(tbbpy) ₂ Ru(bpym)RuCl(cymol)](PF ₆) ₃	416, 591 (24900, 7600)	416, 586 (19100, 4000)	keine	keine
27 [(dmcb) ₂ RubpymRu(cymol)Cl](PF ₆) ₃	433, 535 (sh) (17100, 5100)	436, 535 (sh) (23400, 7400)	631	635

Anhand der Spektren ist erneut der unterschiedliche Einfluss der Liganden dmcb und tbbpy zu erkennen. Zunächst sind die $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge der Liganden eindeutig zuzuordnen; für dmcb liegt er bei ca. 310 nm und für tbbpy bei ca. 290 nm. Das entspricht auch den Befunden für die Komplexe der Serie [Ru(dmcb)_n(tbbpy)_{3-n}](PF₆)₂ mit $n = 0 - 3$. Der MLCT-Übergang des dmcb-Komplexes (27) ist im Vergleich zum tbbpy-Komplex (26) um ca. 20 nm bathochrom verschoben. Dieser Unterschied kann auch bei anderen Verbindungen, wie dem tpphz-haltigen System (15), durch Vergleich mit Literaturdaten festgestellt werden.^[186] Der

beobachtete Unterschied von 20 nm scheint charakteristisch zu sein bei einem Wechsel von einem tbbpy-substituierten zu einem dmcb-substituierten System.

Eine Emission ist bei den Komplexen (25) und (26) nicht eindeutig feststellbar. Für ersteren ist das Ergebnis nicht weiter verwunderlich, da bei Emissionsmessungen an anderen Verbindungen mit Ru-Cl-Bindungen ähnliche Beobachtungen gemacht wurden. Im letzteren Komplex wird der angeregte Zustand durch das koordinierte [RuCl(cymol)]-Fragment offensichtlich effektiv gequencht. Dieser Sachverhalt steht im Einklang mit den Untersuchungen von Rau et al. an ähnlichen Brückenligandensystemen, die das (tbbpy)₂Ru-Fragment auf der einen Seite und ein Metallzentrum auf der anderen Seite enthalten.^[229]

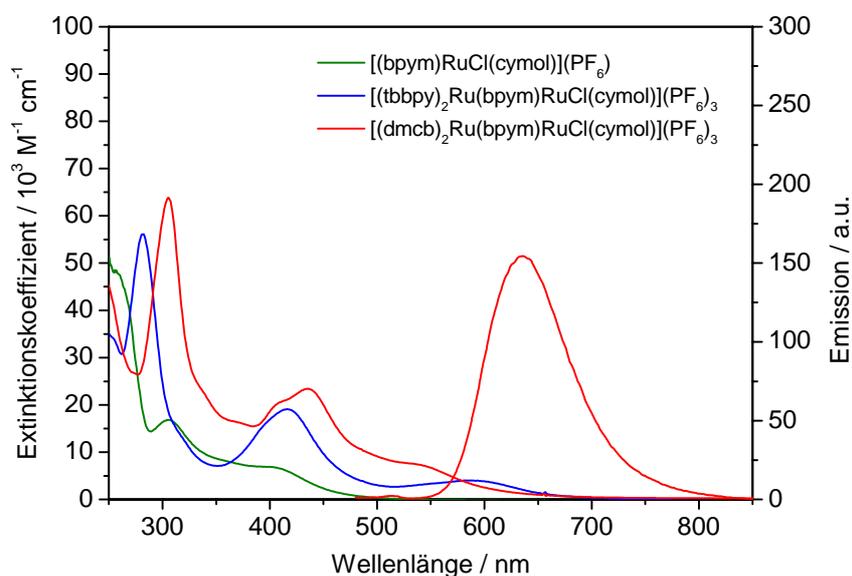


Abbildung 2.58: Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen (25), (26) und (27) in Acetonitril

Im Gegensatz dazu steht wieder der dmcb-substituierte Komplex, welcher eine deutliche Lumineszenz zeigt. Durch die Koordination von dmcb-Liganden wird der MC-Zustand des photoaktiven Rutheniumzentrums offenbar energetisch so ungünstig, dass er für die Deaktivierungsprozesse nur noch eine untergeordnete Rolle spielt. Andererseits sollte der MLCT-Übergang zu einem dmcb-Liganden auch energetisch abgesenkt worden sein, sodass er nicht mehr so stark mit dem MC-Übergang wechselwirkt, wie bei den mononuklearen Systemen schon diskutiert wurde. Die Emission dürfte also von einem MLCT-Zustand des dmcb-Liganden erfolgen. Um zu beweisen, dass diese Annahme zutreffend ist, sollen weitere spektroskopische Untersuchungen (z. B. Raman-Messungen) in zukünftigen Arbeiten durchgeführt werden.

2.6. Fixierung ausgewählter Komplexe an Titandioxid

Die Fixierung von Metallkomplexen an Titandioxid-Oberflächen eröffnet mehrere interessante Anwendungsgebiete. Zum einen kann TiO_2 als Elektronenspeicher dienen, was eine Vielzahl von Redoxkatalysen, einschließlich einer Wasserzersetzung, erlauben würde. Zum anderen lassen sich die so gewonnenen Aggregate als Photostromerzeuger nutzen, der als Maß der elektronischen Kommunikation zwischen Katalysator und Halbleiter dient oder gegebenenfalls auch kommerziell in Solarzellen genutzt werden kann.

Alle hier vorgestellten Komplexe mit Ankergruppen lassen sich unter den jeweils geeigneten Bedingungen an Titandioxid-Oberflächen fixieren. Dabei wurden spezielle TiO_2 -Schichten (SOLECTRO[®]-Schichten) der Arbeitsgruppe Kreisel eingesetzt.^[233, 234] Dem Herstellungsverfahren (ein elektrochemisch getriebenes Sol-Gel-Verfahren) unter hohen Spannungen ist inhärent, dass die Schichtdicke zwischen 10 und 70 μm einstellbar ist. Weiterhin besitzen sie eine mesoporöse spezifische Oberfläche von 21,25 m^2/g , wie durch BET-Messungen ermittelt wurde.^[235] Die durchschnittliche Zusammensetzung des TiO_2 wird mit einem Phasenverhältnis von 30 % Anatas zu 70 % Rutil angegeben.

Der Sulfonat-Komplex (**9**) wird bereits durch Einlegen der SOLECTRO[®]-Schichten in eine Acetonitrillösung des Komplexes auf der Schicht adsorbiert. Bei den Carboxyl-Komplexen bereitet die schon eingangs erwähnte Schwerlöslichkeit durch freie Carbonsäure-Funktionen einige Probleme im Hinblick auf die Fixierung. Diese Komplexe sind nur in Wasser sehr gut und wenig in Methanol bzw. DMF löslich. Leider gelingt die Fixierung aus diesen Lösungsmitteln mit nicht zufriedenstellendem Bedeckungsgrad, was in Versuchen mit dem Komplex $\text{Na}_2[(\text{dcbpy})_2\text{Ru}(\text{dppz})]$ (**8**) in verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelkombinationen (aus Methanol, Wasser, DMF, Triethylamin) getestet wurde.

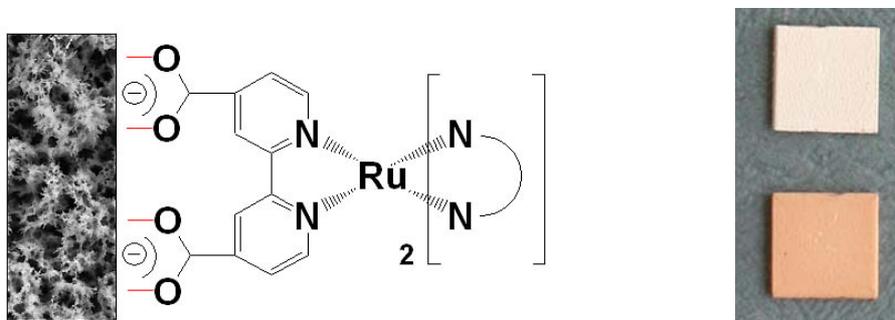


Abbildung 2.59: Carboxylat-Bindung der Komplexe an der Oberfläche und der Farbwechsel von einer unbedeuteten SOLECTRO[®]-Schicht zu einer Farbstoff-imprägnierten Schicht

Dieses Problem wurde dadurch gelöst, dass eine in-situ-Entschützung der Ester-Funktionen durchgeführt wurde. Dazu wurden die SOLECTRO[®]-Schichten basisch vorbehandelt, indem sie für ca. zwei Stunden in eine 1,5 M Natriumhydroxidlösung eingelegt, danach mit destilliertem Wasser abgespült und im Trockenschrank bei ca. 75°C getrocknet wurden. Die so vorbereiteten basischen Schichten wurden in eine Lösung der Esterkomplexe in Acetonitril für 12 Stunden eingelegt. Unter diesen Bedingungen erfolgte die Hydrolyse der Methylestergruppen an der TiO₂-Oberfläche und eine starke Chemiesorption der gebildeten Carboxylatgruppen. Diese Bindung ist optisch am Farbwechsel der Schicht von weiß nach orange zu erkennen (siehe Abbildung 2.59).

Die Adsorption der Komplexe kann auch durch Reflexionsmessung mit Hilfe einer Ulbricht-Integrations-Kugel im UV/Vis-Bereich bestätigt werden, die für mehrere Komplexe durchgeführt wurde, und an einem ausgewählten Beispiel näher erläutert werden soll, dass für alle hier vermessenen Komplexe repräsentativ ist.

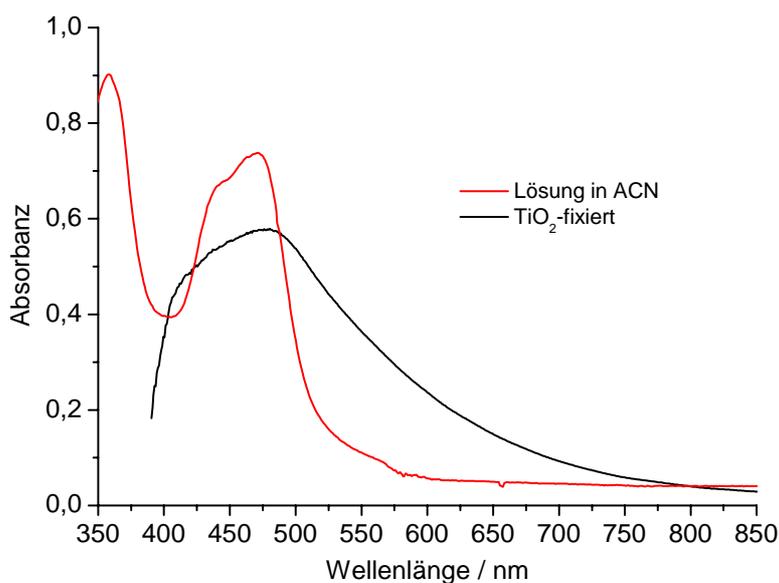


Abbildung 2.60: Vergleich des Absorptionsspektrums in acetonitrilischer Lösung und das durch Reflexionsmessung gewonnene Absorptionsspektrum des trägerfixierten Komplexes (7)

Als Referenz diente eine nicht imprägnierte SOLECTRO[®]-Schicht. Anschließend wurde die mit dem jeweiligen Komplex imprägnierte Schicht vermessen. Das Ergebnis der Spektrensubtraktion zeigt das Absorptionsspektrum der jeweiligen Komplexe auf der Schicht. Es fällt auf, dass sich das längstwelligste Absorptionsmaximum fast nicht verschiebt. Allerdings kann eine genaue Auswertung nicht erfolgen, da die Eigenabsorption des Titandioxids bis ca. 400 nm reicht und somit noch zu einem unbekanntem Teil in das

Absorptionsmaximum der Ruthenium-Farbstoffe reicht. Für das System $\text{TiO}_2/[(\text{dmcb})_2\text{Ru}(\text{dppz})](\text{PF}_6)_2$ (**7**), dessen Photostrom gemessen wurde, ist in Abbildung 2.60 ein Vergleich der Absorptionsspektren in Lösung und auf der Oberfläche gezeigt.

Das Absorptionsspektrum auf der Titandioxidschicht entspricht den Spektren aller hier untersuchten Komplexe mit Carboxy-Ankerfunktionen, die fast alle im Bereich von 410 bis 470 nm ihr längstwelligstes Absorptionsmaximum besitzen. Auffällig ist die starke Verbreiterung des Absorptionsmaximums um 450 nm und eine sehr langsam abfallende Absorption im längerwelligen Bereich, was auf mögliche Oberflächeneffekte schließen lässt.

Eine Abschätzung der Beladung der TiO_2 -Schicht mit Komplexmolekülen wurde auf zwei Wegen durchgeführt. Zunächst wurde für den Komplex $[\text{Ru}(\text{dmcb})_2(\text{tpphz})](\text{PF}_6)_2$ (**14**) eine Abschätzung mittels UV/Vis-Spektroskopie durchgeführt. Dazu wurde zunächst eine Acetonitrillösung bekannter Konzentration des Komplexes vermessen. Danach wurde eine SOLECTRO[®]-Schicht in diese Lösung eingelegt, und nach erfolgter Chemiesorption wurde erneut ein UV/Vis-Spektrum der nunmehr abgereicherten Acetonitrillösung aufgenommen. Durch den Vergleich der Intensität der Absorptionsmaxima und dem bekannten Extinktionskoeffizienten des Komplexes wurde ein Konzentrationsunterschied ermittelt, der auf die Menge an fixierten Komplex umgerechnet werden konnte. Für eine 1×1 cm (gleich 1 cm^2) große TiO_2 -Schicht (auf der sich ca. 2,5 - 3 mg TiO_2 befindet) wurden die Werte $4 \cdot 10^{-8}$ und $5 \cdot 10^{-8}$ mol aus zwei unterschiedlichen Experimenten bestimmt. Das zeigt zum einen, dass die Beladung der Schicht in einem doch recht engen Bereich eingestellt werden kann und zum anderen, dass es eine gewisse Schwankung der Werte gibt, die auf die unterschiedlichen mesoporösen TiO_2 -Strukturen zurückzuführen sind. Aufgrund des Herstellungsprozesses fällt jede SOLECTRO[®]-Schicht etwas unterschiedlich aus und wird dementsprechend auch mit etwas unterschiedlicher Menge an Komplex beladen. Man kann aber auch davon ausgehen, dass dieser Wert für alle hier hergestellten Komplexe als Richtwert angenommen werden kann, da ähnliche Bedeckungsgrade auch in der Literatur bestimmt werden konnten.^[236]

Eine andere Methode, mit der die Beladung der TiO_2 -Schichten durch $[\text{Ru}(\text{dmcb})_2\text{tpphzPdCl}_2](\text{PF}_6)_2$ (**22**) und $[\text{Ru}(\text{dmcb})_2\text{bpymPdCl}_2](\text{PF}_6)_2$ (**23**) bestimmt wurde, war die Ermittlung des Palladiums auf der Schicht mittels ICP-MS (Tabelle 2.13). Die Beladung erfolgte wiederum durch Einlegen von basisch vorbehandelten SOLECTRO[®]-Schichten in die entsprechenden Lösungen der Komplexe in Acetonitril. Dabei sollte auch der Unterschied zwischen Fixierung des zuvor hergestellten Ru-Pd-Komplexes und der Pd-Imprägnierung von Ru-Komplexen, die zuvor an TiO_2 fixiert wurden, untersucht werden. Hierzu wurden ebenfalls TiO_2 -Schichten mit den zuvor verankerten Komplexen

[Ru(dmcb)₂tpphz](PF₆)₂ (**14**) und [Ru(dmcb)₂bpym](PF₆)₂ (**15**) in eine Lösung aus Pd(ACN)₂Cl₂ in Dichlormethan eingelegt.

Nach Trocknung der Schichten im Ofen bei etwa 70°C wurden diese in einer Mischung aus konz. Salzsäure und konz. Salpetersäure aufgeschlossen. Die Rückstände wurden in 1 M Salzsäure aufgenommen und mittels ICP-MS vermessen. Es wurde jeweils eine Doppelbestimmung durchgeführt.

Tabelle 2.13: Ergebnisse der ICP-MS-Untersuchung an mit Ru-Pd-Komplexen imprägnierten TiO₂-Schichten der Größe 1x1 cm

Komplex	Pd-Gehalt in 10 ⁻⁶ g/cm ²	durchschnittlicher Pd-Gehalt in 10 ⁻⁸ mol/cm ²
14 [Ru(dmcb) ₂ bpym](PF ₆) ₂ + Pd(ACN) ₂ Cl ₂	20,3 12,6	15,5
22 [Ru(dmcb) ₂ bpymPdCl ₂](PF ₆) ₂	7,55 7,52	7,1
13 [Ru(dmcb) ₂ tpphz](PF ₆) ₂ + Pd(ACN) ₂ Cl ₂	14,5 12,5	12,7
21 [Ru(dmcb) ₂ tpphzPdCl ₂](PF ₆) ₂	1,62 1,15	1,3

Aus Tabelle 2.13 ist zu entnehmen, dass die ermittelten Werte für den Pd-Gehalt (und damit für die gebundenen Ru-Pd-Komplexe) auf der Schicht in einem ähnlichen Bereich liegen, wie bei der oben diskutierten spektroskopischen Bestimmung. Dass der ermittelte Pd-Gehalt für [Ru(dmcb)₂tpphzPdCl₂](PF₆)₂ relativ niedrig liegt, ist wahrscheinlich auf die sehr geringe Konzentration der zur Verankerung benutzten Lösung dieses Komplexes zurückzuführen. Ansonsten sind die Abweichungen innerhalb eines Komplex-Systems recht gering. Sie sind sehr wahrscheinlich auf die leicht unterschiedliche Oberflächenstruktur jeder SOLECTRO[®]-Schicht zurückzuführen.

Im Falle der Bipyrimidin-Komplexe ist aber offensichtlich der Beladungsgrad größer als bei den tpphz-Komplexen. Das dürfte auf den kleineren räumlichen Anspruch der entsprechenden Komplexe im Vergleich zu den größeren tpphz-Komplexen zurückzuführen sein.

Wie man aus Tabelle 2.13 weiter entnehmen kann, ist der Palladium-Gehalt von TiO₂-Schichten, die mit vorfixiertem Ruthenium-Palladium-Komplex behandelt wurden, deutlich geringer als Schichten, die zunächst mit dem mononuklearen Komplex beladen und erst

danach mit Palladiumdichlorid versetzt wurden. Der Unterschied ist für Komplexe mit dem Bipyrimidin-Liganden (doppelter Pd-gehalt) noch relativ gering im Vergleich zum fast zehnfachen Wert im Falle des tpphz-Brückenliganden. Diese Ergebnisse scheinen darauf hinzudeuten, dass PdCl_2 als kleines Teilchen nicht nur an der freien NN-Chelatsphäre des mononuklearen Komplexes koordiniert wird, sondern sich auch noch zusätzlich an freie Koordinationsstellen der TiO_2 -Oberfläche anlagert.

Eine andere Möglichkeit, diesen Unterschied zu erklären, besteht darin, dass nicht nur PdCl_2 an der freien Koordinationssphäre des fixierten mononuklearen Komplexes bindet, sondern auch dimere oder oligomere $(\text{PdCl}_2)_n$ -Spezies, die über Chlorbrücken miteinander verknüpft sind, vorhanden sind und dadurch den Palladiumgehalt drastisch erhöhen.

Die Imprägnierung mit PdCl_2 hat allerdings keinen Effekt auf das Absorptionsverhalten der Titandioxidschicht, wie durch Reflexionsmessungen gezeigt werden konnte (Abbildung 2.61).

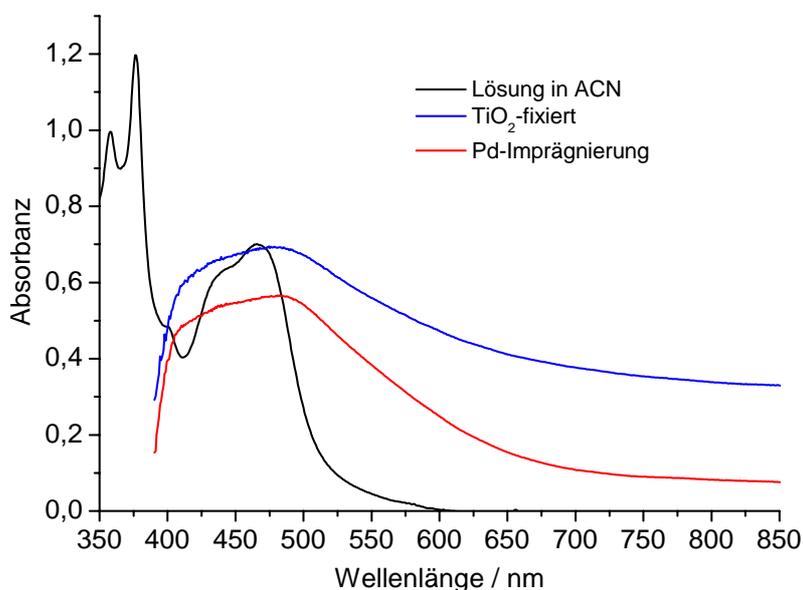


Abbildung 2.61: Vergleich der Absorptionsspektren von $\text{Ru}_2\text{tpphzPd}$ in acetonitrilischer Lösung, als direkt trägerfixierter Komplex und nach Imprägnierung einer mit mononuklearen Ru_2tpphz -Komplex beladenen TiO_2 -Schicht mit einer palladiumhaltigen Lösung

Ob diese zusätzliche Beladung mit Palladium einen positiven, negativen oder gar keinen Effekt auf die Photostromgenerierung hat, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr beantwortet werden.

Der Carboxylat-Komplex $[(\text{dmcb})_2\text{Ru}(\text{dppz})](\text{PF}_6)_2$ (**7**) und der Sulfonatkomplex $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{baphenS})]$ (**9**) wurden in Photostromexperimenten eingesetzt, die von der Arbeitsgruppe Kreisler (Institut für Technische Chemie, Universität Jena) durchgeführt wurden. In Tabelle 2.14 sind die Ergebnisse der Photomessungen für ersteren und in Tabelle 2.15 die Ergebnisse für letzteren Komplex dargestellt. Zunächst wurden beide Systeme mit

dem Standardelektrolytsystem (0,5 M Tetrabutylammoniumiodid (TBAI), 0,1 M LiI, 0,005 M I₂ und 0,5 M Tertbutylpyridin (TBP) in Acetonitril (ACN)) vermessen. Der Carboxylat-Komplex wurde dazu auf den basisch vorbehandelten Schichten verankert. Die verwendete Messapparatur ist in Abbildung 2.62 dargestellt. Die Bestrahlung erfolgte mit LED-Licht unterschiedlicher Wellenlänge in einer speziell entwickelten Apparatur.^[239] In Abbildung 2.62 ist aus Übersichtsgründen die Messzelle weggelassen worden und nur schematisch in nebenstehender Grafik gezeigt.

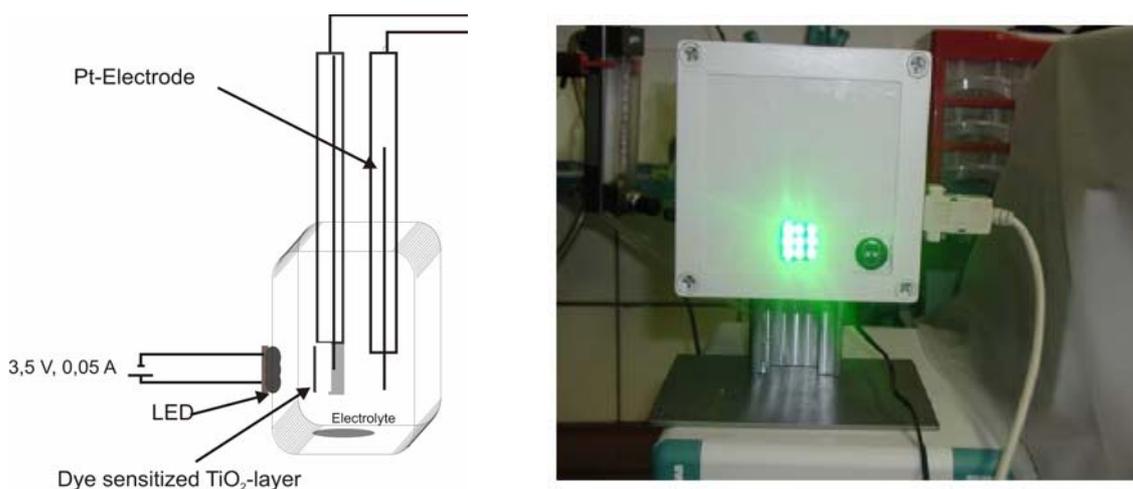


Abbildung 2.62: Messanordnung für die Photostrommessungen an imprägnierten SOLECTRO[®]-Schichten; links – schematisch, rechts – LED-Lichtquelle ohne Elektrolytbad

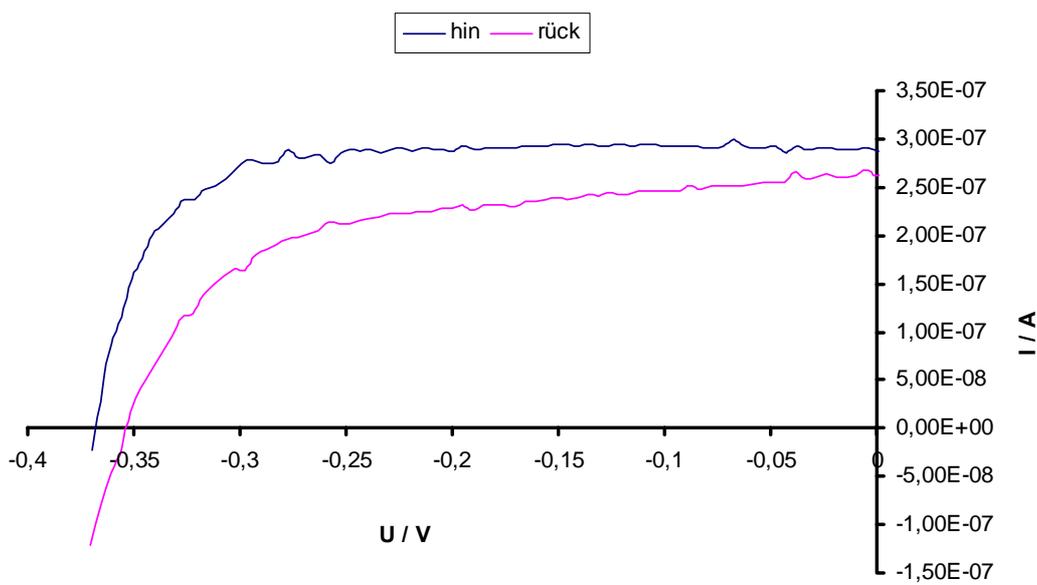
Die ermittelten IPCE-Werte und Effizienzen (η) sind zwar sehr viel kleiner als die zur Zeit erreichbaren Werte in den besten Grätzelzellen (80 % und 10 %)^[31, 237, 238], zeigen jedoch die prinzipielle Anwendbarkeit der hier vorgestellten Systeme. Der Verlauf des I-U-Diagramms ist sehr gut, sowohl für den Weg der Potentialerhöhung (hin) als auch den der Potentialerniedrigung (rück). Es entspricht in etwa dem idealen Verlauf, wie er in der Einleitung vorgestellt wurde. Daher ist das elektrochemische Verhalten der Zelle bereits sehr zufriedenstellend.

Von T. Fidler konnte gezeigt werden, dass bei basisch vorbehandelten SOLECTRO[®]-Schichten eine Verschlechterung der Kenndaten für die Photoströme der verankerten Komplexe zu erwarten ist.^[239] Wenn in weiteren Arbeiten ein anderer Weg gefunden werden kann, um die Carboxy-substituierten Komplexe unter neutralen Bedingungen zu verankern, würde das sehr wahrscheinlich zu höheren IPCE-Werten führen. Für den Komplex [Ru(dmcb)(tbbpy)₂](PF₆)₂ (**4**) in seiner entschützten Form konnten auf so einem alternativen Weg auch schon IPCE-Werte von 4,5 % an neutralen Schichten erreicht werden.^[240]

Tabelle 2.14: Zusammenfassung der Ergebnisse für die Photostromuntersuchungen am Komplex (7) (Mittelwert aus vier Messungen) und ausgewählte Kenndaten für eine Bestrahlung der SOLECTRO®-Schicht bei 488 nm sowie die graphische Darstellung dazu

nm	η [%]	IPCE [%]
400	0,0099	0,118
428	0,0033	0,030
440	0,0019	0,027
465	0,0035	0,043
488	0,0046	0,047
520	0,0037	0,038

	λ [nm]	P_{\max} [W]	V_{oc} [V]	FF	η [%]	I_{ph} [A]	I [μ A]	IPCE [%]
hin	488	8,27E-08	0,3651	0,79	0,00552	2,88E-07	0,2877	0,049
rück	488	5,52E-08	0,3513	0,60	0,00368	2,62E-07	0,2618	0,044
					0,00460		0,2748	0,047



Aus Abbildung 2.63 kann man auch sehr gut erkennen, dass der Verlauf der IPCE-Werte ungefähr dem Absorptionsspektrum des Komplexes in Lösung entspricht. Bei einer feineren Einteilung der Messpunkte würde die Übereinstimmung sicherlich noch besser sein. Warum das Spektrum der IPCE-Werte leicht rot-verschoben erscheint, konnte noch nicht geklärt werden; möglicherweise ist auch dieser Befund auf die geringe Anzahl der Messwerte zurückzuführen.

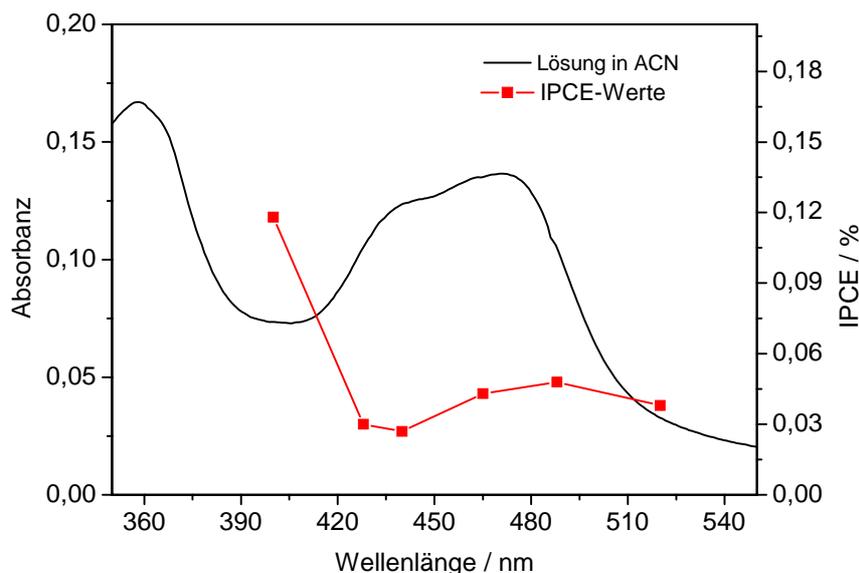


Abbildung 2.63: Vergleich der IPCE-Werte des Komplexes (7) mit seinem Absorptionsspektrum in acetonitrilischer Lösung

Auch der Komplex $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{baphenS})]$ (9) mit Sulfonatankergruppen konnte erfolgreich an SOLECTRO[®]-Schichten verankert werden. Die Kenndaten der Photostrommessungen sind in Tabelle 2.15 dargestellt. Die Werte sind deutlich besser als die zuvor bestimmten Werte für Komplex (7). Allerdings sind auch hier die IPCE- und η -Werte weit entfernt von den besten in der Literatur angegebenen erreichbaren Werten, die aber ausschließlich für Komplexe mit Carboxylat-Gruppen ermittelt wurden. Für Sulfonat-Komplexe findet man in der Literatur keine Vergleichsdaten für Photostrommessungen. Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen also erstmals die prinzipielle Eignung der Sulfonat-Gruppe als Ankerfunktion in Farbstoffsolarzellen. Der Füllfaktor ist hierbei mit Werten von z. T. über 0,9 besonders hervorzuheben.

Tabelle 2.15: Zusammenfassung der Ergebnisse für die Photostromuntersuchungen am Komplex (9)

λ [nm]	P_{max} [W]	V_{oc} [V]	FF	η [%]	I_{ph} [A]	I [μA]	IPCE [%]
400	1,01E-06	0,38	0,76	0,068	3,52E-06	3,52	0,73
428	1,51E-06	0,39	0,92	0,100	4,19E-06	4,19	0,81
440	1,49E-06	0,40	0,94	0,100	3,99E-06	3,99	0,75
465	1,61E-06	0,42	0,89	0,107	4,31E-06	4,31	0,77
488	1,73E-06	0,42	0,89	0,115	4,61E-06	4,61	0,78
520	1,78E-06	0,43	0,90	0,119	4,61E-06	4,61	0,73

Um einen Einfluss des verwendeten Elektrolyten und um neue alternative Redoxmediatoren zu testen, wurde neben dem Standardsystem (0,5 M TBAI, 0,1 M LiI, 0,005 M I_2 und 0,5 M TBP in ACN) auch noch der Kobaltkomplex $(\text{BrPhtpy})\text{CoCl}_2$ der Arbeitsgruppe Hanan

eingesetzt.^[241] In Arbeiten von verschiedenen Arbeitsgruppen konnte bereits gezeigt werden, dass solche Kobaltkomplexe prinzipiell in der Lage sind, das Iodid/Triiodid-System zu ersetzen.^[242-244] In Abbildung 2.64 sind die erhaltenen IPCE-Werte vergleichend dargestellt. Dabei ist der Kobaltkomplex allein (als 0,01 molare Lösung in ACN) nicht so effektiv wie das Iodid/Triiodid-System. Wird allerdings noch das Leitsalz Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat TBA(BF₄) dazugegeben, werden die erhaltenen IPCE-Werte fast identisch zum Iodid/Triiodid-System. Die ausführlichen experimentellen Daten sind im Anhang zusammengefasst. Eine Begründung für diesen Effekt besteht möglicherweise darin, dass durch das Leitsalz der kapazitive Widerstand zwischen den Elektroden herabgesetzt wird und eine deutlich verbesserte Ladungsübertragung möglich ist.

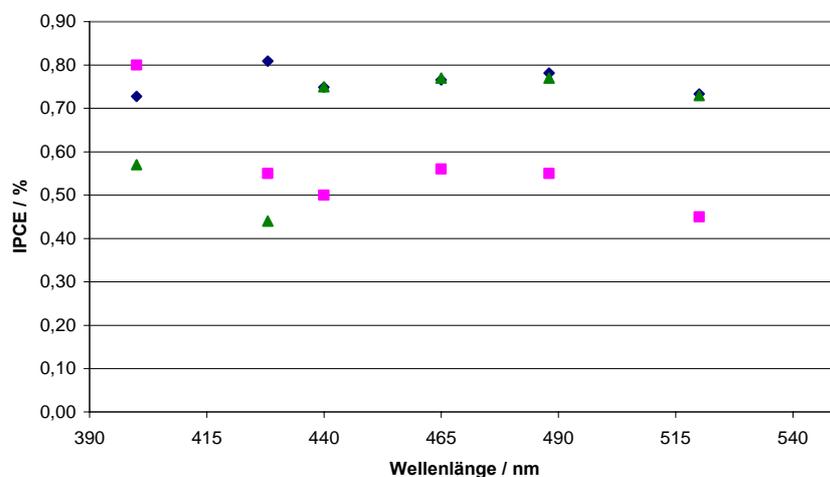


Abbildung 2.64: Vergleich der IPCE-Werte bei der Verwendung von unterschiedlichen Lösungsmittelsystemen (blau = Iodid/Triiodid, pink = Kobaltkomplex, grün = Kobaltkomplex + TBA(BF₄))

Es lässt sich demnach zusammenfassend festhalten, dass auch andere Elektrolyte und Redoxmediatoren für den Einsatz in Grätzelzellen geeignet sind. Es kommt lediglich darauf an, eine Feinjustierung der wichtigsten Parameter durchzuführen, um eine effektive Zelle aufzubauen.

2.7. Katalytische Reaktionen mit Ru-Pd-Komplexen

Die Eignung der hier vorgestellten Ruthenium-Palladium-Komplexe als Photokatalysatoren für die Generierung von Wasserstoff soll in diesem Kapitel diskutiert werden. Die photokatalytischen Reaktionen wurden anfangs nach einem Standardverfahren von Schäfer durchgeführt, das in unserer Arbeitsgruppe entwickelt worden war.^[139] Dazu wurden in Schlenkgefäßen die jeweiligen dinuklearen Ru-Pd-Komplexe eingewogen, mit einer 2 M Triethylaminlösung in Acetonitril versetzt und mittels LED-Stab ($\lambda = 470 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$) bestrahlt. Die Experimente wurden in Zusammenarbeit mit M. Auth am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der FSU-Jena durchgeführt.

Zunächst kann festgestellt werden, dass weder der Komplex $[\text{Ru}(\text{BrPhtpy})(\text{tpt})\text{PdCl}_2](\text{PF}_6)_2$ (**24**) noch der Komplex $[\text{Ru}(\text{dmcb})_2\text{bpymPdCl}_2](\text{PF}_6)_2$ (**23**), welcher während der Reaktion ausfällt, eine Aktivität unter den Standardbedingungen zeigen. Beim Komplex $[\text{Ru}(\text{dmcb})_2\text{tpphzPdCl}_2](\text{PF}_6)_2$ (**22**) ist zwar anfangs eine Wasserstoffproduktion festzustellen, allerdings fällt dieser Komplex bei längerer Reaktionszeit aus, weil die Estergruppe entschützt wird und der ausgefallene Feststoff keine Aktivität mehr zeigt. Einen Überblick über die unter den Standardbedingungen erhaltenen Aussagen zur Wasserstoffproduktion liefert Tabelle 2.16.

Tabelle 2.16: Zusammenfassung der Wasserstoffproduktion verschiedener Ru-Pd-Komplexe unter den Standardreaktionsbedingungen (Katalysatorkonzentration ca. $3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, Lösungsmittel = Acetonitril / 2 M Triethylamin; bbz = Bibenzimidazol, Temperierung auf 25°C mittels Wasserkühlung)

Komplex	Wasserstoffproduktion?
$[\text{Ru}(\text{tbbpy})_2\text{bbzPd}(\text{allyl})_2](\text{PF}_6)_4$ ^[149]	nein
$[\text{Ru}(\text{tbbpy})_2\text{bpymPdCl}_2](\text{PF}_6)_2$ ^[149]	nein
$[\text{Ru}(\text{tbbpy})_2\text{tpphzPdCl}_2](\text{PF}_6)_2$ ^[149]	ja
24 $[\text{Ru}(\text{BrPhtpy})(\text{tpt})\text{PdCl}_2](\text{PF}_6)_2$	nein
23 $[\text{Ru}(\text{dmcb})_2\text{bpymPdCl}_2](\text{PF}_6)_2$	nein
22 $[\text{Ru}(\text{dmcb})_2\text{tpphzPdCl}_2](\text{PF}_6)_2$	(ja)

Wie schon vorher festgestellt wurde, ist die genaue Wahl des Brückenliganden entscheidend für eine photokatalytische Wasserstoffproduktion. Unter den gewählten Standardbedingungen sind nur die Komplexe mit tpphz als Brückenligand zur katalytischen Protonenreduktion aktiv. Allerdings verhindert das Ausfallen des Komplexes (**22**) (und auch

des Komplexes (**23**) eine genauere Untersuchung der Reaktion, weil der bei der Hydrolyse der Esterfunktionen entstandene Carboxylat-Komplex im verwendeten Lösungsmittelgemisch unlöslich ist.

Die Abspaltung der Methyl-Schutzgruppe konnte mit Hilfe eines NMR-Experimentes in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}/\text{TEA}$ am Komplex (**22**) nachgewiesen werden. Die NMR-Signale der Methoxy-Gruppe verschwinden mit der Zeit und sind schon nach wenigen Stunden nicht mehr zu erkennen.

Für unsere weiteren Untersuchungen wurde nunmehr ein neu entwickelter Mikroreaktor eingesetzt, dessen Aufbau in Abbildung 2.65 gezeigt ist. In diesem Mikroreaktor ist es möglich, mehrere Proben parallel von unten mit Licht zu bestrahlen. Außerdem erfolgt durch spezielle Ventilatoren eine Temperierung des Systems auf Raumtemperatur. Ein großer Vorteil dieses Aufbaus ist zum einen der geringere Verbrauch an Katalysator und zum anderen die verbesserte Gasdichtheit durch Verwendung von GC-Vials als Reaktionsgefäß, im Vergleich zum Gebrauch von Schlenkgefäßen.

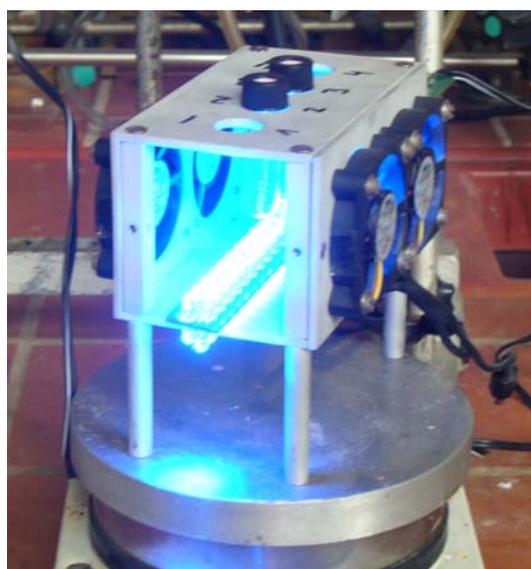


Abbildung 2.65: Aufbau des verwendeten neuen Mikroreaktors

Um die Spaltung der Esterfunktion in den Komplexen und die damit verbundene Ausfällung des Carboxylatkomplexes im basischen Acetonitril/Triethylamin-Lösungsmittelgemisch zu vermeiden, wurde in weiteren Experimenten Wasser hinzugefügt. Diese Änderung liefert, wie Tabelle 2.17 ausweist, ein überraschendes Ergebnis: Die Komplexe bleiben in Lösung und liefern bei Bestrahlung unter diesen Bedingungen Wasserstoff. Das gilt nicht nur für den *tpphz*-Komplex (**22**), sondern auch für den Bipyrimidin-Komplex (**23**). Komplex (**23**) ist damit das erste System, das Wasserstoff bei Bestrahlung erzeugt und Bipyrimidin als

Brückenliganden enthält. Für beide Komplexe lassen sich TON-Werte unter verschiedenen Reaktionsbedingungen ermitteln, was in Tabelle 2.17 zusammenfassend aufgelistet ist.

Tabelle 2.17: Zusammenfassung der Experimente zur Wasserstoffproduktion der Komplexe $[\text{Ru}(\text{dmcb})_2\text{bpymPdCl}_2](\text{PF}_6)_2$ (**23**) und $[\text{Ru}(\text{dmcb})_2\text{tpphzPdCl}_2](\text{PF}_6)_2$ (**22**) im Vergleich zu $[\text{Ru}(\text{tbbpy})_2\text{tpphzPdCl}_2](\text{PF}_6)_2$ (**22t**) in einer Mikroreaktionsapparatur in verschiedenen Lösungsmittelzusammensetzungen (Katalysatorkonzentration ca. $3 \cdot 10^{-5}$ M, ACN = Acetonitril, NEt_3 = Triethylamin, H_2O = Wasser, Temperatur = 26°C , bestrahlt wird mehrere Stunden mit einem LED-Stab)

Komplex	ACN (in ml)	H_2O (in ml)	NEt_3 (in ml)	Zeit (in h)	TON
22	1	1	0,6	22	106
22t	1	1	0,6	22	27
23	0,45	1	0,55	4	0,12
23	1,25	0,2	0,55	17	54
22	3,0	0	0,5	24	0*
22	1,0	1,0	0,1	24	226
22	0,5	1,5	0,1	24	158
22	0,1	1,9	0,1	24	26
22	0	2,0	0,1	24	12

*fällt aus Reaktionsmischung aus

Wird Komplex (**22**) nur in einer sauerstofffreien Mischung aus Wasser und Triethylamin untersucht, so zeigt sich unter Bestrahlung auch hier eine Wasserstoffproduktion. Diese kann dramatisch erhöht werden (bis zum 20fachen und eventuell noch mehr), wenn Acetonitril dazu gegeben wird. Tabelle 2.17 zeigt, dass es ein Optimum der Lösungsmittelzusammensetzung geben muss, welches sich zwischen 1:4 und 1:1 Wasser/Acetonitril befinden dürfte, da in diesem Bereich das Katalysatorsystem noch löslich sein sollte. Der Einfluss der unterschiedlichen Lösungsmittel auf die Aktivität des katalytischen Systems kann allerdings zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht rationalisiert werden. Dazu werden gegenwärtig weitere Experimente zur Katalyse, aber auch spektroskopische Messungen (wie beispielsweise Ultrakurzzeitspektroskopie) durchgeführt. Eine umfassendere Auswertung der Katalysereaktionen wird von M. Auth aus unserer Arbeitsgruppe vorgenommen.^[245]

2.8. Katalytische Reaktionen mit Ru-Ru-Komplexen

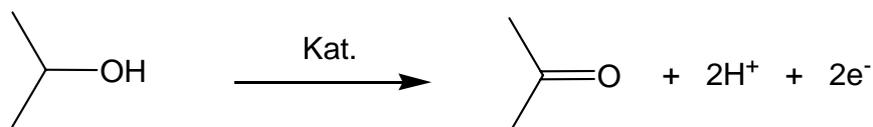


Abbildung 2.66: Katalytische Oxidation von Isopropanol zu Aceton

Wie bereits in Kapitel 2.5.3. erwähnt, sollen die dort vorgestellten Ruthenium-Komplexe mit dem katalytisch aktiven Fragment $[(\text{bpym})\text{RuCl}(\text{cymol})]^+$ als Katalysatoren der Isopropanol-Oxidation getestet werden (Abbildung 2.66). Der Einfluss, den ein zusätzlicher photoaktiver Komplextteil auf die katalytischen Eigenschaften besitzt, ist dabei die zentrale Frage, die in diesen Experimenten geklärt werden soll.

Die Reaktionen wurden dabei wie folgt durchgeführt: Zunächst wurde in ein Schlenkgefäß eine definierte Menge an Katalysator eingewogen und dann mit einer 0,1 M Lösung an Natronlauge in Isopropanol versetzt. Die Bestrahlung erfolgte mittels LED-Stab (470 nm) in einem thermostatierten Wasserbad (siehe auch Abbildung 2.67). In bestimmten Zeitabständen wurden Proben für GC-Messungen entnommen.



Abbildung 2.67: Aufbau der Versuchsapparatur zur katalytischen Isopropanol-Oxidation

Die bisher von Beller und Junge vorgestellten Katalysen wurden immer nur thermisch bei erhöhter Temperatur durchgeführt.^[100, 101] Die besten Katalysatorsysteme sind dabei erst ab 90°C aktiv. So zeigt die Kombination aus $[\text{RuCl}_2(\text{cymol})]_2$ und Tetramethylethylendiamin in einer Isopropanollösung mit 0,8 M Natriumisopropanolat eine TON von ca. 320 nach 2 Stunden bei 90°C. In der vorliegenden Arbeit sollte getestet werden, ob eine Bestrahlung bei Raumtemperatur schon zu einer merklichen Umsetzung von Isopropanol zu Aceton führt. Ganz allgemein konnte festgestellt werden, dass die drei Komplexe $[(\text{bpym})\text{RuCl}(\text{cymol})](\text{PF}_6)$ (**25**), $[(\text{tbbpy})_2\text{Ru}(\text{bpym})\text{RuCl}(\text{cymol})](\text{PF}_6)_3$ (**26**) und $[(\text{dmcb})_2\text{Ru}(\text{bpym})\text{RuCl}(\text{cymol})](\text{PF}_6)_3$ (**27**) Katalysatoren für die Reaktion von Isopropanol zu Aceton und Wasserstoff sind. Allerdings sind die Systeme thermische und keine Photokatalysatoren, die aber bereits bei Raumtemperatur aktiv sind. Wird z. B. eine Lösung des Komplexes (**26**) mit Bestrahlung und eine ohne Bestrahlung für mehrere Stunden bei derselben Temperatur gerührt, so erhält man innerhalb der Fehlergrenzen die gleiche Ausbeute an Aceton (Abbildung 2.68). Wird die Temperatur der nicht bestrahlten Lösung erhöht, so erhöht sich auch sehr schnell die gebildete Acetonmenge. Daher wurden alle folgenden Katalysen auch nur noch thermisch, ohne Bestrahlung, durchgeführt.

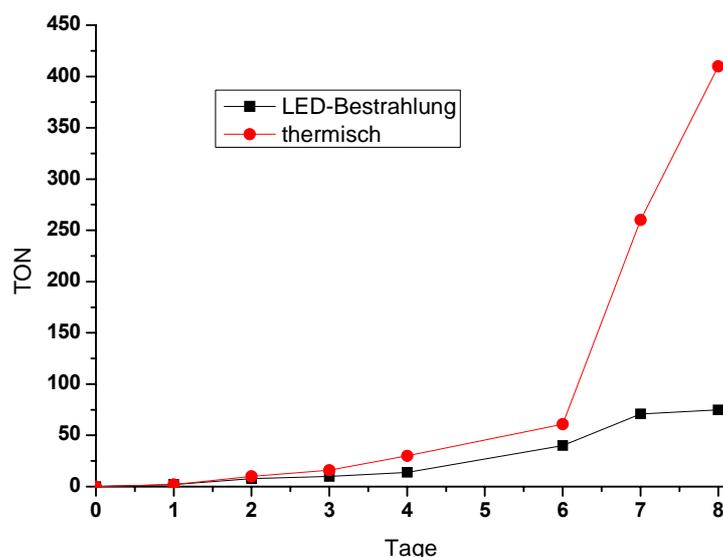


Abbildung 2.68: Zeitlicher Verlauf der Umsatzzahlen des Komplexes (**26**) in einer bestrahlten Lösung bei 25°C und einer unbestrahlten Lösung bei 25°C bzw. ab Tag 6 bei 55°C

Um eine quantitative Aussage über die Aktivität der Komplexe zu erhalten, wurde der Gehalt an entstandenem Aceton aus den GC-Spektren abgeschätzt, indem die Peakflächen von Aceton und Isopropanol verglichen wurden. Dazu wurde in vorhergehenden Experimenten mit definiert hergestellten Lösungsmittelkombinationen an Aceton/Isopropanol eine Vergleichsreihe aufgestellt. Somit wurde aus der ermittelten Gaszusammensetzung, die man aus den GC-Spektren ablesen kann, auf die Lösungsmittelzusammensetzung geschlossen.

Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass sich die Dampfdrücke von Aceton und Isopropanol deutlich unterscheiden, und damit das Verhältnis der beiden Stoffe in Lösung nicht der Zusammensetzung in der Gasphase entspricht. Es konnte weiter festgestellt werden, dass es auch keinen einfachen linearen Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung in Lösung und in der Gasphase bei unterschiedlichen Volumenverhältnissen gibt. Daher werden nach diesem Verfahren nur Schätzwerte ermittelt, die zwar einen Vergleich der Komplexe untereinander erlauben, aber nur bedingt zu einem Vergleich mit anderen Daten aus der Literatur herangezogen werden können. In Tabelle 2.18 sind für die in der Arbeit hergestellten Systeme die wichtigsten katalytischen Daten zusammengefasst.

Tabelle 2.18: Ergebnisse der thermischen katalytischen Isopropanol-Oxidation der Komplexe $[(\text{bpym})\text{RuCl}(\text{cymol})](\text{PF}_6)$ (**25**), $[(\text{tbpy})_2\text{Ru}(\text{bpym})\text{RuCl}(\text{cymol})](\text{PF}_6)_3$ (**26**) und $[(\text{dmcb})_2\text{Ru}(\text{bpym})\text{RuCl}(\text{cymol})](\text{PF}_6)_3$ (**27**) (Lösungsmittel ist eine 0,1 M NaOH in Isopropanol, conc. = Katalysatorkonzentration, Temp. = Temperatur)

Komplex	Conc. (in mol/l)	Temp. (in °C)	Zeit in Tagen	TON
25	$3,9 \cdot 10^{-4}$	60	4	34
25	$3,9 \cdot 10^{-4}$	60	7	45
26	$6,7 \cdot 10^{-5}$	25	4	25
26	$6,7 \cdot 10^{-5}$	60	4	400
27	$1,4 \cdot 10^{-4}$	60	4	35
27	$1,4 \cdot 10^{-4}$	60	7	106

Wie aus Tabelle 2.18 ersichtlich ist, zeigen der mononukleare Komplex (**25**) und der dinukleare Komplex (**27**) zu Beginn der Reaktion sehr ähnliche Umsatzzahlen; nach 4 Tagen bei 60°C wird eine TON von ca. 35 erreicht. D. h. das Komplexfragment $(\text{dmcb})_2\text{Ru}$ scheint keinen Einfluss auf die Aktivität des katalytischen Systems zu besitzen. Allerdings erkennt man auch, dass bei längerer Reaktionszeit das zusätzliche Komplexfragment einen stabilisierenden Einfluss ausübt: Die dinuklearen Verbindungen (**26**) und (**27**) bleiben länger katalytisch aktiv und zersetzen sich erst später unter Bildung nicht definierter Feststoffe als der mononukleare Komplex (**25**).

Der dinukleare Komplex (**26**) weist eine erhöhte Aktivität gegenüber den beiden anderen Komplexen auf; nach 4 Tagen bei 60°C ist die TON mit ca. 400 um das 10fache höher als bei den anderen beiden Komplexen mit einer TON von ca. 35. D. h. das Komplexfragment

(tbbpy)₂Ru hat einen positiven Einfluss auf die katalytische Aktivität des Systems, das auch bei niedrigeren Temperaturen bemerkenswerterweise schon aktiv ist. Alle drei Komplexe weisen sehr niedrige turn-over-frequency-Werte auf. Ein Grund ist definitiv die niedrige Temperatur. Wenn man den Wert nach vier Tagen bei 60°C für Komplex **(26)** heranzieht, ergibt sich eine TOF von 100 mol Aceton pro mol Katalysator pro Tag bzw. 4 mol/(h*mol Kat.). Dies ist natürlich deutlich niedriger als die Werte, die Junge für seine Systeme bei 90°C oder höher angibt, die z. T. deutlich über 400 mol/(h*mol Kat.) liegen.^[100] Ungeachtet dessen stellen die binuklearen Komplexe interessante Systeme dar, deren Aktivität sicherlich durch systematische Variation der einzelnen Parameter noch gesteigert werden kann.

Da es auch in der Literatur noch keinen eindeutig bewiesenen Mechanismus für die Alkoholoxidation gibt, bleiben also noch viele Fragen offen, die in weiteren Experimenten geklärt werden sollen. Einige allgemeine Aussagen lassen sich aber dennoch festhalten: Das denkbare zweite Reaktionsprodukt Wasserstoff lässt sich in diesem Fall aufgrund der gebildeten geringen Mengen nur schwer, aber in Spuren, nachweisen. Die katalytisch aktive Spezies dürfte erst durch die Base generiert werden, da bei Komplex **(25)** und **(26)** ein Farbumschlag von grün nach rot erfolgt. Dies lässt auf eine Substitution des Chlorid-Liganden gegen ein Hydroxid- oder Isopropanolat-Ion schließen. Wie dann der eigentliche Oxidationsprozeß erfolgt und welche Oxidationsstufen der Metallzentren involviert sind, bleibt offen. Meyer hat an einem ähnlichen, auf TiO₂-Oberflächen fixiertem System, Ruthenium(IV)-Intermediate vorgeschlagen.^[163] Ob ähnliches auch bei den homogenen Systemen auftritt, bleibt fraglich.

Eine Ausbeutesteigerung an Aceton kann nach Zugabe von Benzochinon erreicht werden, das als Wasserstoffakzeptor dient und in Hydrochinon überführt wird. Allerdings ergibt sich bei einer genaueren Untersuchung des Systems, dass das auch ohne Ru-Katalysator funktioniert und dass eine Bestrahlung keinen Einfluss auf die Reaktion hat. Dieses Ergebnis lässt sich somit als eine rein organische, thermisch induzierte, Reaktion (eine Transferhydrierung) zusammenfassen.^[246-249]

Für weitere Experimente sollte deshalb auf eine Zugabe von Benzochinon verzichtet werden.

2.9. Katalytische Reaktionen an Titandioxid-Schichten

Mit der Fixierung der hier vorgestellten dinuklearen Komplexe mit Carboxy-Ankerfunktionen an TiO₂-Schichten ist die Heterogenisierung dieser Systeme erfolgreich durchgeführt worden. Titandioxid-Schichten, die mit dem Komplex [Ru(dmcb)₂tpphzPdCl₂](PF₆)₂ (**22**) imprägniert wurden, sind in Experimenten zur Wasserstoffproduktion getestet worden. Dabei wurde das Lösungsmittel und der Elektronendonator variiert, wie in Tabelle 2.19 zusammengefasst ist.

Tabelle 2.19: verschiedene Lösungsmittelzusammensetzungen für eine katalytische Wasserstoffproduktion an Titandioxidschichten, die mit Komplex (**22**) beschichtet wurden (TEA = Triethylamin, DMP = p-Dimethylaminopyridin, ACN = Acetonitril, lpr = Isopropanol)

Elektronendonator	Lösungsmittel	Ablösen des Kat.?	H ₂ -Detektion?
keiner	ACN	nein	nein
TEA	ACN	ja	nein
TEA	ACN/H ₂ O (1:1)	ja	nein
TEA	ACN/lpr (2:1)	ja	nein
DMP	ACN	ja	nein
TEAH(BF ₄)	ACN	nein	nein
TEA/ TEAH(BF ₄)	ACN	ja	nein

In keinem der hier durchgeführten Experimente konnte allerdings Wasserstoff nachgewiesen werden. Leider sind die Schichten sehr instabil gegenüber basischen Bedingungen. Deshalb ist die Verwendung der Standardlösungsmittel, wie Acetonitril, Triethylamin oder Wasser, nicht mehr möglich, da sich der Ruthenium-Komplex dabei wieder von der Schicht ablöst. Auch eine Veränderung des Elektronendonors (Dimethylpyridin) brachte keinen Erfolg. Genauso wenig brachte die Verwendung von TEAH(BF₄) als Protonenquelle positive Effekte.

Titandioxid-Schichten, die sowohl mit dem Komplex (**22**) als auch mit dem Komplex [Ru(dmcb)₂bpymRuCl(cymol)](PF₆)₃ (**27**) imprägniert wurden, sind auch als Katalysatoren für die Isopropanoloxidation zu Aceton und Wasserstoff untersucht worden. Allerdings zeigte sich auch hier bisher kein Erfolg. Weder in reinem Isopropanol noch durch Zugabe der Basen Kaliumtertbutanolat oder Natriumisopropanolat lässt sich eine Bildung von Aceton nachweisen.

2.10. Ausblick

Abschließend soll noch einmal darauf hingewiesen werden, dass die hier vorgestellten Katalysatoren auch prinzipiell für den Einsatz in photoelektrochemischen Zellen geeignet sind. So konnte am Komplex $[\text{Ru}(\text{dmcb})_2\text{tpphzPdCl}_2](\text{PF}_6)_2$ (**22**) die katalytische Wasserstoffbildung beobachtet werden und der Komplex $[\text{Ru}(\text{dmcb})_2\text{bpymRuCl}(\text{cymol})](\text{PF}_6)_3$ (**27**) ist ein Katalysator für die Isopropanoloxidation. Durch die Einführung der Carboxylat-Ankergruppen ist es weiterhin möglich, diese aktiven Komplexe auf Titandioxidschichten zu verankern. Eine Kombination von beiden Teilreaktionen scheint jetzt möglich und könnte die in Abbildung 2.69 gezeigte photoelektrochemische Zelle ergeben.

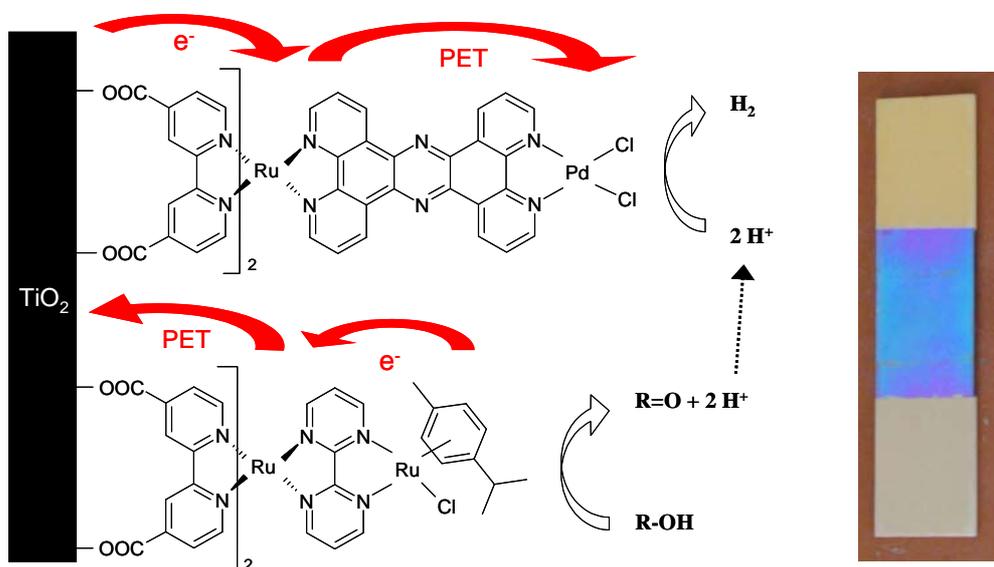


Abbildung 2.69: Potenzieller Aufbau eines heterogenen katalytischen Systems zur Alkoholorxidation - ein erster Schritt Richtung photochemischer Wasserzersetzung

Erste orientierende Versuche in dieser Hinsicht sind bereits durchgeführt worden. So konnte das in Abbildung 2.69 dargestellte Titanplättchen hergestellt werden, bei dem durch Beschichtung mit TiO_2 und anschließender Imprägnierung der obere Teil mit dem Katalysatorkomplex (**22**) und der untere mit dem Katalysatorkomplex (**27**) versehen wurde. Damit ist eine gleichzeitig ablaufende katalytische Wasserstoffgenerierung am oberen Teil und eine katalytische Alkoholorxidation am unteren Teil des Plättchens prinzipiell möglich. Da aber bisher für beide Teilreaktionen ein basisches Reaktionsmedium verwendet werden muss, in dem die Komplexe von der TiO_2 -Oberfläche sehr leicht abgelöst werden können, ist die Suche nach einem geeigneten Reaktionsmedium einer der wesentlichsten Punkte in zukünftigen Arbeiten.

3. Zusammenfassung

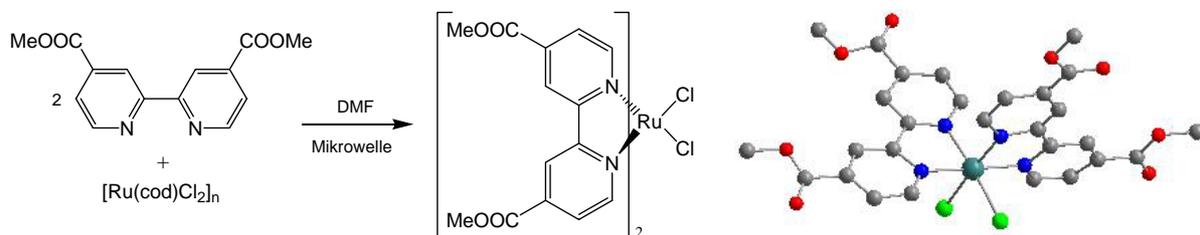
Eine Reihe heterodinuklearer Metallkomplexe wurde hergestellt, die aus folgenden drei Bausteinen zusammengesetzt sind:

- einer photoaktiven (bpy')₂Ru(II)-Einheit mit funktionellen Gruppen (COOH, SO₃H) an den 2,2'-Bipyridin-Liganden bpy', die als Ankergruppen zur Fixierung der Komplexe auf Titandioxidschichten dienen können.
- einem variablen Brückenliganden – Tetrapyridophenazin (tpphz), Bipyrimidin (bpym) oder Tripyridyltriazin (tpt)
- einer katalytisch aktiven Metalleinheit (PdCl₂ oder RuCl(cymol))

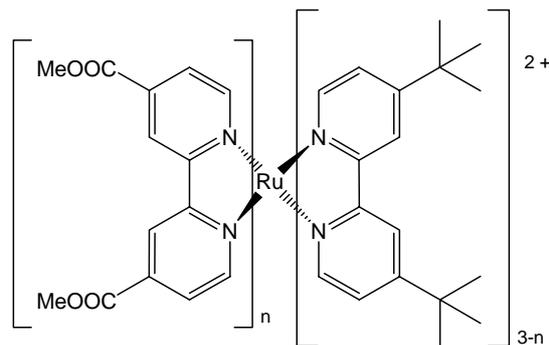
Die Synthesen, Strukturen, Bindungsmöglichkeiten an TiO₂-Schichten und photophysikalischen Eigenschaften dieser Komplexe und von einfacher gebauten Modellverbindungen wurden ermittelt, und ihre katalytische Aktivität als Photokatalysatoren zur Reduktion von Protonen zu Wasserstoff bzw. zur Oxidation von Isopropanol zu Aceton wurde untersucht.

Im Einzelnen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

1. Der Ligand 4,4'-Dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridin (dmcb) konnte durch Variation der Literaturvorschriften in guten Ausbeuten erhalten werden und seine Umsetzung in der Mikrowelle mit [Ru(cod)Cl₂]_n ergab den Ruthenium-Ausgangskomplex (1) in sehr guten Ausbeuten. Dieser konnte vollständig charakterisiert und ein Kristallstrukturmotiv konnte gewonnen werden.

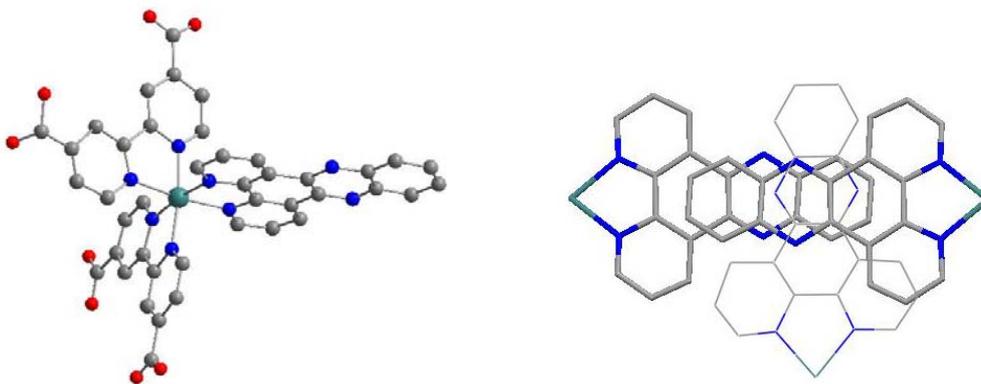


2. Eine Serie von vier Komplexen der Zusammensetzung [Ru(dmcb)_n(tbbpy)_{3-n}](PF₆)₂ mit n = 0 - 3, tbbpy = 4,4'-Di-^{tert}-butyl-2,2'-bipyridin konnte hergestellt und umfassend charakterisiert werden.



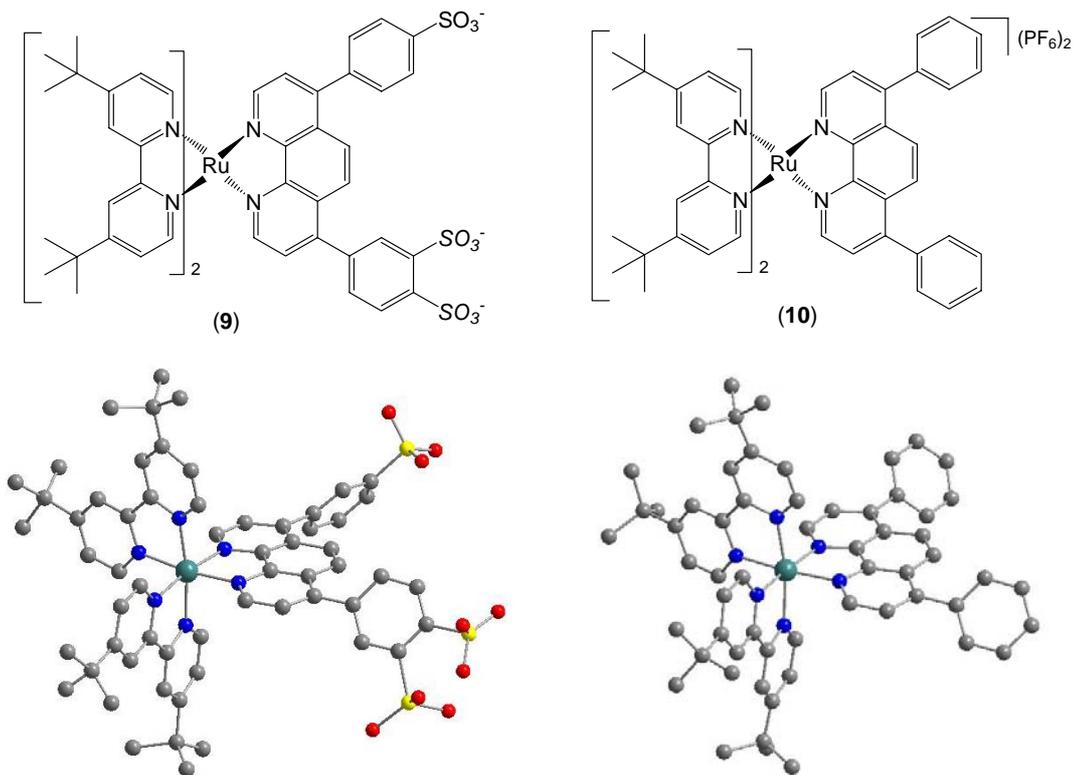
Alle vier Verbindungen (2) – (5) wurden durch Röntgenstrukturanalyse, Massenspektroskopie, Elementaranalyse, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, IR- sowie UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Zusätzlich wurden elektrochemische Messungen, Lebenszeitmessungen und Raman-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die Resultate weisen darauf hin, dass der dmcb-Ligand die am niedrigsten liegenden π^* -Orbitale besitzt und der längstwelligste angeregte Zustand auf diesem Liganden lokalisiert ist. Weiterhin ist eine starke Abhängigkeit der spektroskopischen Eigenschaften von der Anzahl der dmcb-Liganden zu beobachten.

3. Die Komplexe $[(\text{dmcb})_2\text{Ru}(\text{dppz})](\text{PF}_6)_2$ (7) (dppz = Dipyridophenazin) und dessen Hydrolyseprodukt, der entsprechende Carboxylatkomplex (8), wurden synthetisiert und spektroskopisch untersucht. Beide Verbindungen zeigen eine Lumineszenz in Wasser, was im Widerspruch zu bisher untersuchten analogen Verbindungen steht.



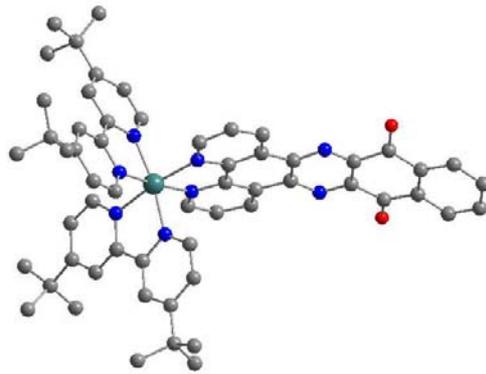
Komplex (7) konnte an basisch vorbehandelten TiO_2 -Schichten gebunden werden und zeigt bei Bestrahlung eine Photostromaktivität. Das aus der Kristallstrukturanalyse ermittelte Strukturmotiv des entschützten Komplexes zeigt eine π - π -Wechselwirkung zwischen benachbarten Komplexen in der Festkörperstruktur.

4. Der Komplex **(9)** mit Sulfonat-Gruppen an der Peripherie sowie ein Modellkomplex ohne diese Ankergruppen **(10)** wurden synthetisiert. **(10)** wurde sowohl im Festzustand durch Einkristallstrukturanalyse als auch in Lösung durch ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie eindeutig charakterisiert. Die Kristallstrukturanalyse von **(9)** zeigte, dass im sulfonierten Liganden zwei Isomere der Ankergruppen vorliegen, wodurch die NMR-spektroskopische Auswertung erschwert wird.



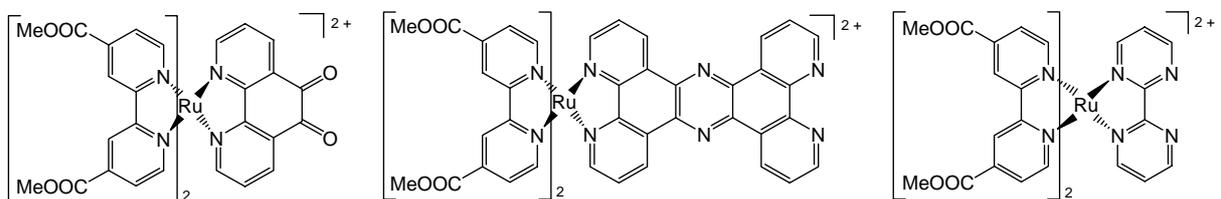
Nach Fixierung des Komplexes **(9)** an TiO_2 -Schichten wurde überraschenderweise eine gute Photostromaktivität bei Bestrahlung gemessen. Eine Variation des Elektrolyten ergab, dass Kobaltkomplexe bei geeigneter Abstimmung mit weiteren Parametern ebenso befähigt sind, als Redoxmediatoren zu dienen, wie das bisher üblicherweise verwendete System aus Iodid/Triiodid.

5. Der Ligand Benzodipyridophenazin (bddpz) kann als einfacheres Analogon zum Tetraazatetrapyridopentazin (tatpp)-Liganden angesehen werden. Bei der Synthese seines Rutheniumkomplexes erfolgt bei Anwesenheit von Luftsauerstoff und Bestrahlung die schnelle Oxidation zum Rutheniumkomplex **(12)**, der ein chinoides System enthält. Ausgangsstoff und Reaktionsprodukt konnten mittels Massenspektroskopie, Elementaranalyse, UV/Vis-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersucht werden. **(12)** konnte ferner durch Kristallstrukturanalyse von Einkristallen im Festzustand charakterisiert werden.

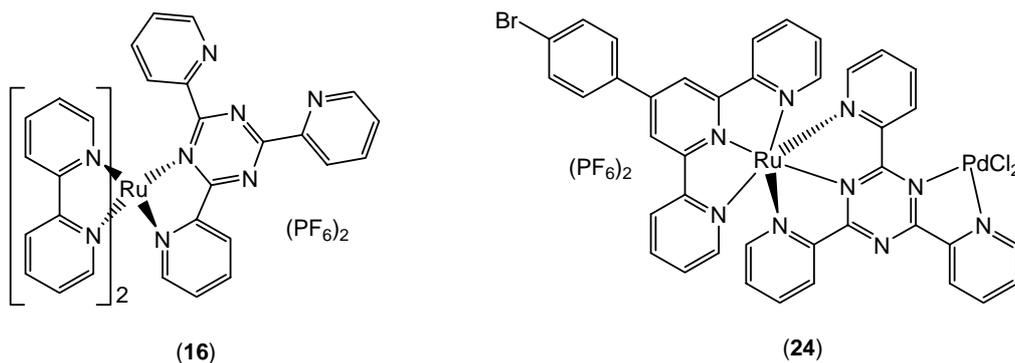


Im Unterschied zum nichtoxidierten Ru-Komplex zeigt **(12)** keine Lumineszenz. Die Einführung des chinoiden Systems bewirkt also ein effektives Quenching.

6. Mononukleare Komplexe, die sowohl über Liganden mit Carboxy-Ankerfunktionen, als auch unterschiedliche Brückenliganden mit einer freien Koordinationssphäre verfügen, konnten hergestellt und umfassend charakterisiert werden. Diese Komplexe lassen sich durch Koordination eines zweiten Metallzentrums zu heterodinuklearen Komplexen umsetzen und können außerdem über ihre Ankergruppen an TiO_2 -Schichten fixiert werden.

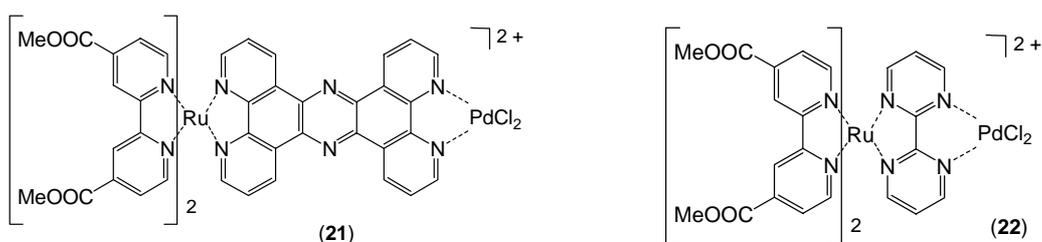


7. Weitere mononukleare Komplexe mit dem Brückenliganden Tripyridyltriazin (tpt), aber ohne Ankergruppen sind synthetisiert und mit verschiedenen Methoden analysiert worden. Die Umsetzung zum Ru-Pd-Komplex **(24)** gelang nur im Falle des Terpyridin-Systems, da wahrscheinlich beim bpy-Komplex **(16)** ein sterischer Druck durch Koordination eines zusätzlichen Metallzentrums aufgebaut wird, der zur Zersetzung des entsprechenden Komplexes führt.

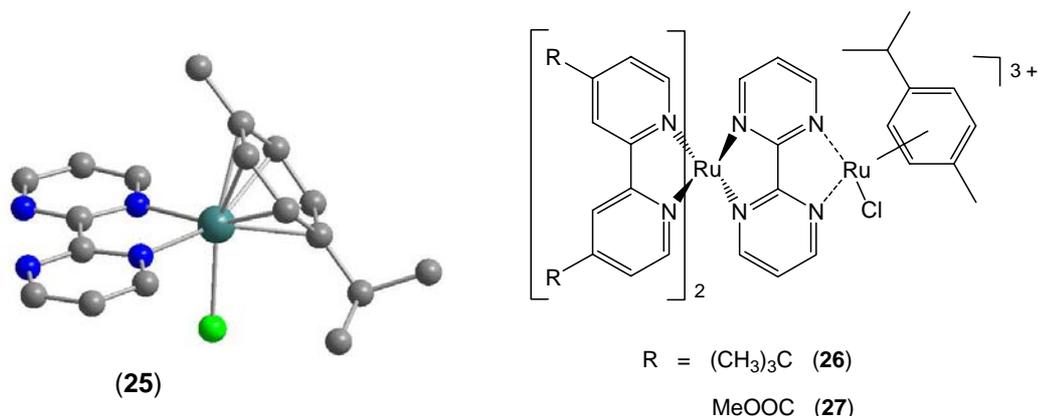


Der dinukleare Ru-Pd-Komplex (**24**) ist kein Photokatalysator für die Protonenreduktion.

8. Aus den mononuklearen Komplexen mit den Brückenliganden tpphz und bpym ließen sich die entsprechenden dinuklearen Ru-Pd-Komplexe (**21**) und (**22**) herstellen. Eine Untersuchung der katalytischen Aktivität in der Wasserstoffproduktion zeigt, dass beide Komplexe in einer Mischung aus Acetonitril und Triethylamin ausfallen. Durch Zugabe von Wasser sind beide Komplexe Katalysatoren der lichtgetriebenen Erzeugung von Wasserstoff aus Protonen. Komplex (**21**) zeigt nach 24 h in einer 1:1:0,1-Mischung aus Acetonitril/Wasser/Triethylamin eine TON von 226 während Komplex (**22**) in einer 1,25:0,2:0,55-Mischung nach 17 h eine TON von 54 aufweist. Die TON-Werte sind stark abhängig von der Lösungsmittelzusammensetzung! Komplex (**22**) ist der erste bpym-Komplex, der in dieser Reaktion katalytisch aktiv ist.

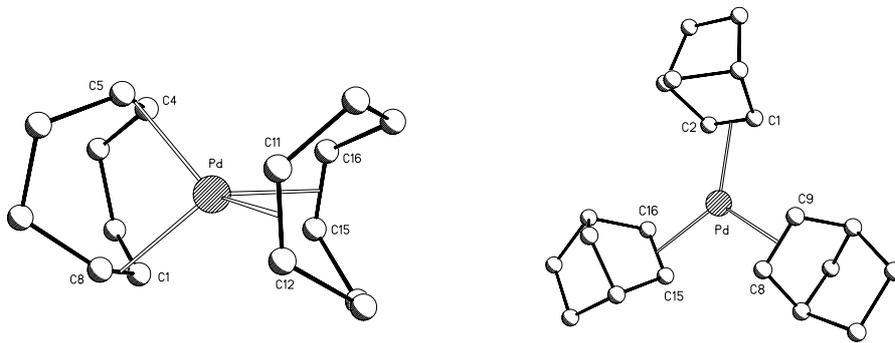


9. Der mononukleare Komplex (**25**) und die dinuklearen Ru-Ru-Komplexe (**26**) und (**27**) mit bpym als Brückenliganden konnten erfolgreich synthetisiert werden. Alle drei sind Katalysatoren in der thermischen Reaktion von Isopropanol zu Aceton und Wasserstoff.

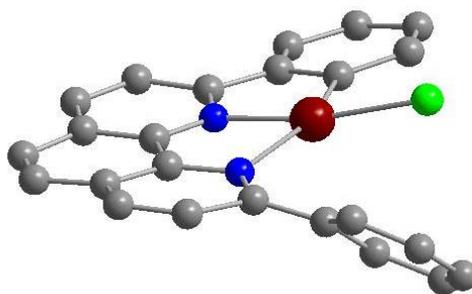


Die Koordination des photoaktiven Metallzentrums hatte einen stabilisierenden Effekt auf die katalytische Aktivität. Die Reaktion wurde durch die Bestrahlung mit Licht nicht beeinflusst.

10. Erste Untersuchungen von heterodinuklearen Komplexen an TiO_2 -Schichten ergaben, dass die Komplexe nicht stabil genug auf der Oberfläche fixiert werden konnten, sodass noch keine katalytische Aktivität der Komplexe an der Schicht nachgewiesen werden konnte.
11. In Fortführung meiner Diplomarbeit wurden reaktive Palladium(0)-Komplexe mit den labilen Liganden Cyclooctadien und Norbornen synthetisiert. Eine Umsetzung mit NN-Chelatliganden gelang überraschenderweise nicht. Es fand immer eine Zersetzung der Reaktionsmischung bei Temperaturerhöhung über -10°C statt.



12. Der sterisch anspruchsvolle Ligand 2,9-Diphenylphenanthrolin wurde hergestellt und zeigt, dass eine Koordination von Palladium in der Bindungstasche möglich ist. Allerdings findet eine C-H-Aktivierung einer der Phenyl-Substituenten statt, was mittels NMR- und röntgenkristallographischer Verfahren nachgewiesen werden konnte.



4. Experimenteller Teil

4.1. Arbeitstechnik

Alle Arbeiten wurden mit Standardlabormethoden durchgeführt. Inerte Arbeiten zur Herstellung von luft- und/oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen werden extra gekennzeichnet und sind mit Hilfe der Schlenk- und Kanülentechnik unter Argonatmosphäre durchgeführt worden. Dazu wurden die Lösungsmittel THF, Diethylether, n-Alkane und Toluol mit Natrium/Benzophenon ketylgetrocknet und destilliert. Dichlormethan, Chloroform, Acetonitril und DMF wurden von Calciumhydrid abdestilliert. Alle anderen Lösungsmittel wurden über Molsieb A4 gelagert.

4.2. verwendete Reagenzien

Die verwendeten Ausgangsstoffe 1,10-Phenanthrolin*H₂O, Triethylamin, Buta-1,3-dien, Norbornen, Cycloocta-1,5-dien (cod), 2-Nitropropan, Tetramethylammoniumhydroxid (25 Gew%-ig in Methanol), 4-*tert*-Butylpyridin, 4-Methylpyridin, 2-Cyanopyridin, *o*-Phenylendiamin, 1,2-Diaminonaphthalin, 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin (Bathophenanthrolin, bapen), 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin-disulfonsäure Dinatriumsalz (Bathophenanthrolindisulfonsäure Dinatriumsalz, Na₂bapenS), Natriumhydrid, RuCl₃*xH₂O, [RuCl₂(cymol)]₂, Tetrabutylammoniumchlorid und Ammoniumhexafluorophosphat wurden über die Chemikalienhandelsfirmen Aldrich, Merck, Fluka, Strem und Acros bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die folgenden Liganden und Metallkomplexe wurden entsprechend den literaturbekannten Methoden synthetisiert: 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion (phenO₂),^[170] 1,10-Phenanthrolin-5,6-diamin (phen(NH₂)₂),^[250] 2,9-Diphenyl-1,10-phenanthrolin (phen(Ph)₂),^[174] Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazin (dppz),^[251] Benzodipyrido-[a:3,2-h:2',3'-j]phenazin (bdppz),^[62] Tetrapyrido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3'''-j]phenazin (tpphz),^[134] 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (dmbpy),^[167] 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin (tbbpy),^[167] 4,4'-Dicarboxy-2,2'-bipyridin (dcbpy),^[168] 4,4'-Dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridin (dmcb),^[169] *p*-Bromphenylterpyridin (BrPhtpy),^[252] [Ru(cod)Cl₂]_n,^[253] Ru(tbbpy)₂Cl₂,^[177] [Ru(tbbpy)₃](PF₆)₂,^[177] [Ru(tbbpy)₂(bpym)](PF₆)₂,^[177] [Ru(tbbpy)₂(tpphz)PdCl₂](PF₆)₂,^[139] Pd(CH₃CN)₂Cl₂,^[254] Pd(cod)Cl₂,^[255] Ni(cod)(bpy).^[256]

4.3. Analysenmethoden

NMR-spektroskopische Methoden

Die NMR-Spektren wurden mit Geräten des Typs AC200 ($^1\text{H-NMR}$: 200 MHz, $^{13}\text{C-NMR}$: 50 MHz), AC 400 ($^1\text{H-NMR}$: 400 MHz, $^{13}\text{C-NMR}$: 100 MHz) und AC 700 ($^1\text{H-NMR}$: 700 MHz) der Firma Bruker, soweit nicht anders aufgeführt, bei 300 K aufgenommen. Die aufgeführten Signale sind Signale von den beschriebenen synthetisierten Verbindungen und werden als chemische Verschiebung (δ) in ppm angegeben. Folgende Abkürzungen der Signalmultiplizitäten werden verwendet: Singulett (s), Dublett (d), Triplett (t), Doppeldublett (dd), Multipllett (m), usw. . Die Kopplungskonstanten J sind in Hertz (Hz) angegeben. Zur Messung von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden die deuterierten Lösungsmittel getrocknet und unter Argonatmosphäre destilliert. Als Standard diente die chemische Verschiebung des jeweiligen deuterierten Lösungsmittels. Die Zuordnung der Signale erfolgte nach Auswertung verschiedener 2D-Spektren wie COSY, HSQC, HMBC oder NOESY.

Massenspektroskopische Untersuchungen

Die Massenspektren wurden an Geräten der Firma Finnegan vom Typ MAT SSQ 710 bzw. MAZ95XL durchgeführt. Eine Ionisierung erfolgte wahlweise durch Elektronenstoß-Ionisation (EI), chemische Ionisation (CI), Elektro-Spray-Ionisation (ESI) bzw. Fast-Atom-Bombardment (FAB). Die verwendete Ionisierungsart ist jeweils angegeben. Zusätzlich zu den wichtigsten Fragmentationen in Masse/Ladung-Werten (m/z) sind in Klammern die Intensitäten (in %) relativ zum Basispeak aufgeführt.

Infrarotspektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer des Typs Perkin-Elmer System 2000 angefertigt. Luft- und wasserempfindliche Substanzen wurden als Nujolverreibung, alle anderen Verbindungen als KBr-Presslinge, vermessen. In der Arbeit werden nur ausgewählte markante Banden mit ihrer Wellenzahl ν in cm^{-1} angegeben. Die Intensitäten der Banden wird wie folgt gekennzeichnet: stark (s), mittel (m), schwach (w).

Röntgenkristallstrukturanalyse

Die Röntgenkristallstrukturanalysen wurden unter Verwendung eines Nonius-Kappa CCD-Diffraktometers mit einer Mo- K_α -Quelle ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$) bei $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Daten wurden mit Lorentz- und Polarisationskorrektur korrigiert; eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht.^[257] Die Strukturen wurden mittels direkter Methoden gelöst (SHELXS)^[258] und die erhaltenen vorläufigen Strukturmodelle im Vollmatrix-LSQ-Verfahren anisotrop gegen F_0^2

verfeinert (Least-Square-Verfahren) (SHELXL-97).^[259] Details zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen sind im Anhang aufgeführt.

Gaschromatographische Methoden

Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden mit einem Chromatographen vom Typ CP 3800 der Firma VARIAN unter Verwendung von Wasserstoff oder Stickstoff als Trägergas und einem FID als Detektor durchgeführt.

Für die Analyse der Wasserstoff-Gasproben wurde ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor sowie Stickstoff als Trägergas gewählt. Es wurde jeweils 100 µl Probenvolumen aus dem Gasraum eingespritzt. Als Trennsäule kam eine Varian-Säule CP7536 Plot Fused Silica (Stationäre Phase = Molsieb 5 Å; Schichtdicke $d_f = 30 \mu\text{m}$) der Länge 25 m und des Innendurchmessers 0.32 mm zur Anwendung. Das verwendete Temperaturprogramm war: 150°C isotherm.

Für die Analyse von Isopropanol-Aceton-Gemischen wurde ein FID als Detektor sowie Wasserstoff als Trägergas genutzt. Es wurde jeweils 20 µl Probenvolumen aus dem Gasraum eingespritzt. Als Trennsäule kam eine Chrompack-Säule CP-WAX-52 CB (Stationäre Phase = Polyethylenglykol; Schichtdicke $d_f = 20 \mu\text{m}$) der Länge 10 m und des Innendurchmessers 0.25 mm zur Anwendung. Das verwendete Temperaturprogramm lautet: 40 °C isotherm.

HPLC-Methoden

Zur Durchführung von HPLC-Experimenten wurde eine JASCO®-HPLC-Anlage verwendet. Sie besteht aus einem 2-Pumpen-System von semipräparativ arbeitenden Pumpen des Typs PU2087 Plus. Die Detektion der UV/Vis-Spektren erfolgt mit Hilfe eines Photodiodenarrays (PDA) der Bezeichnung MD-2010 Plus. Zusätzlich verfügt die Anlage über Mischkammern verschiedener Größe, in der die zwei Lösungsmittelströme vereint werden können. Als Eluent wurden verschiedene Kombinationen von Acetonitril, Wasser und Leitsalz verwendet. Ein Fraktionssammler der Marke ADVANTEC Typ SF-3120 ermöglicht die Trennung der einzelnen Fraktionen bei der semipräparativen Reinigung der Komplexe. Dabei kam die Säule Kromasil 60 (10 x 250 mm, 7 µm Porenweite) zum Einsatz.

UV/Vis-Spektroskopie

Die Aufnahme der UV/Vis-Spektren erfolgte an einem Einstrahlgerät Specord S 600 der Firma AnalytikJena mit der Standardsoftware WinASPECT. Die verwendeten Messküvetten waren vom Typ HELMA QF 110 (Material Quarzglas, Schichtdicke 10 mm). Als Referenz diente das entsprechende Lösungsmittel der Probe. Aufgeführt sind das längstwelligste Absorptionsmaximum bzw. die längstwelligsten Absorptionsmaxima, wenn mehrere charakteristische Banden auftreten (in nm). Sofern bestimmt sind Extinktionskoeffizienten in

Klammern in $l/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ angegeben. Für Banden, die nur als Schulter im Spektrum auftreten, wird die Abkürzung (sh) verwendet.

Für die Vermessung der Titandioxid-Schichten kam die diffuse Reflexionsspektroskopie zum Einsatz.^[260] Zu diesem Zwecke wurde eine Ulbricht-Kugel verwendet. Dies ist eine hohle Kugel, die im Inneren mit einer diffus reflektierenden Schicht ausgestattet ist. Als Referenz diente hierbei eine saubere, d. h. unbehandelte Titandioxid-Schicht, die unter den Standard-SOLECTRO-Bedingungen hergestellt wurde.

Emissionsspektroskopie

Emissionsspektren wurden mit dem Gerät LS50B von Perkin-Elmer, unter Verwendung der Softwareversion FL WinLab 3.0, mit einer Spaltbreite von 10 nm und einer Scangeschwindigkeit von 500 nm/min aufgenommen. Als Sonderausstattung wurde ein rotsensitiver Detektor Hamamatsu R928 verwendet.

Bestimmung der Lumineszenzhalbwertszeit

Die Bestimmung der Lumineszenzhalbwertszeit erfolgte an der Dublin City University, Irland an einem Gerät des Typs TCSPC der Firma Edinburgh Analytical Instruments (EAI), bestehend aus zwei Monochromatoren des Typs J-yA (Emission und Anregung), einem Ein-Elektronen-Photoverstärker-Detektorsystem des Typs 5300, und einem Nanosekunden-Blitzlicht des Typs F900 (mit 1,1 atm N_2 -Druck gefüllt, 40 kHz), gesteuert durch einen PC (Schnittstelle Norland MCA card). Ein 500 nm cut-off-Filter wurde zum Fokussieren der Emission (337 nm) benutzt; die Lumineszenz wurde bei 640 nm aufgezeichnet. Datenauswertung und Manipulation wurde mit der Software EAI F900, Version 5.1.3., durchgeführt. Die Emissionslebenszeiten wurden nach einer Single-Exponential-Fitting-Funktion, dem Levenberg-Marquardt Algorithmus mit iterativer Dekonvolution (Edinburgh Instruments F900 software) berechnet. Die reduzierten χ^2 und Residual-Plots wurden zur Überprüfung der Näherungen angewendet. Die Fehlerbereiche der Lebenszeiten sind schätzungsweise kleiner als 8 %.

Elementarzusammensetzung

Die Elementarzusammensetzungen wurden mit dem Gerät LECO CHNS-932 im Institut für Organische und Makromolekulare Chemie, FSU-Jena bestimmt.

Elektrochemie

Die elektrochemischen Messungen in Zusammenarbeit mit der AG Kreisel wurden an einem PGSTAT Messstand der Firma Autolab mit Hilfe der zugehörigen GPES Software durchgeführt. Die Experimente wurden unter Verwendung einer Dreielektrodenteknik in entgastem Acetonitril mit Tetrabutylammoniumtetrafluorborat ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) als Leitsalz vorgenommen. Als Arbeitselektrode wurde eine Hg-Tropfenelektrode verwendet; die Referenzelektrode war eine Ag/AgCl-Elektrode.

Resonanz Raman Spektroskopie

Für die Untersuchungen mittels Resonanz Raman Spektroskopie wurden die Proben entweder in Acetonitril oder Methylenchlorid gelöst. Als Anregungsquelle diente ein continuous-wave Argon-Ionen-Laser von Spectra Physics. Um ein Aufheizen der Probenlösung durch die Laser-Bestrahlung zu vermeiden, wurde eine Drehküvetten-Technik eingesetzt. Das gestreute Licht wurde in einem 90° -Winkel zur einfallenden Strahlung auf den Eintrittsspalt eines Doppelmonochromators (Spex 1404) abgebildet und mit einer CCD-Kamera des Typs Photometrics Model 9000 aufgenommen.

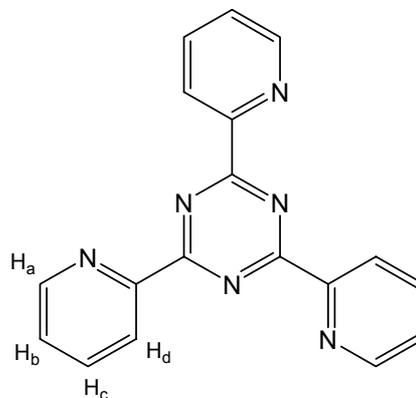
Mikrowelle

Für Reaktionen unter Mikrowellenbestrahlung wurde eine Mikrowelle der Firma Microwave Laboratory System des Typs MLS EM-2 verwendet. Die Steuerung der Mikrowelle erfolgte mit Hilfe eines handelsüblichen PC's und der Software megaPC96. Bestrahlungszeiten (in Minuten) und Leistungen (in Watt) sind bei den jeweiligen Substanzen aufgeführt.

4.4. Synthese der Liganden

4.4.1. Synthese von Tris-(2-pyridyl)-2,4,6-triazin (tpt)

2-Cyanopyridin (6.37 g, 60 mmol) und Natriumhydrid (60%-ige Suspension in Paraffinöl) (0.24 g, 6 mmol) werden für 3 Stunden unter Schutzgasatmosphäre auf 120°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die schwarze Masse in 80 ml Ethanol aufgenommen und filtriert. Das Volumen der Lösung wird eingeengt und die Zugabe von Wasser bewirkt das Ausfallen eines gelb-braunen Niederschlags. Dieser wird abgetrennt, in einer Ethanol/Wasser-Mischung umkristallisiert, mit



Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet. Ein feinkristallines gelbes Produkt wird in hoher Reinheit erhalten.

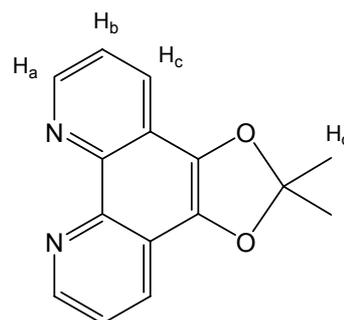
Ausbeute: 1.76 g (28 %)

$M(C_{18}H_{12}N_6) = 312.3 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 8.98$ (d, 3H, $J = 4.0 \text{ Hz}$, H_a), 8.90 (d, 3H, $J = 8.0 \text{ Hz}$, H_d), 8.01 (m, 3H, H_c), 7.58 (m, 3H, H_b) ppm.

4.4.1. Synthese von 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolo[4,5-f]-1,10-phenanthrolin

Die Synthese erfolgt analog der Literaturvorschrift.^[171] PhenO₂ (63 mg, 0.3 mmol) und 2-Nitropropan (213 mg, 2.4 mmol) werden in 60 ml Acetonitril suspendiert und für ca. 20 min mit Argon entgast. Anschließend werden ca. 0.8 ml einer Tetramethylammoniumhydroxidlösung (25 %-ig in Methanol) dazugetroppt und die gesamte Reaktionsmischung unter Argonatmosphäre für 24 Stunden auf 60°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird bis zur Trockne eingeengt und der entstandene



braune Rückstand in Chloroform aufgenommen. Es wird dreimal mit je 50 ml Wasser ausgeschüttelt und die verbleibende gelbe Chloroformphase wird über Magnesiumsulfat getrocknet. Danach wird das Trockenmittel abfiltriert und die Lösung bis zur Trockne eingeengt. Der resultierende Feststoff wird in Toluol aufgenommen, und braune Verunreinigungen werden abfiltriert. Durch Zugabe von n-Hexan erfolgt die Fällung eines gelben Produktes, welches isoliert, mit wenig Hexan gewaschen und an Luft getrocknet werden kann.

Ausbeute: 45 mg (60 %)

$M(C_{15}H_{12}N_2O_2) = 252.3 \text{ g/mol}$

MS (EI): $m/z = 212$ (60 %) $[M-C_3H_4]^+$, 237 (40 %) $[M-CH_3]^+$, 252 (100 %) $[M]^+$

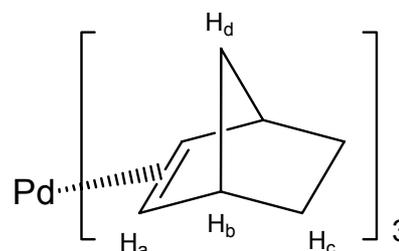
1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 300 K): $\delta = 8.99$ (dd, 2H, $J = 1.8$ und 4.4 Hz, H_a), 8.17 (dd, 2H, $J = 1.8$ und 8.2 Hz, H_c), 7.52 (dd, 2H, $J = 4.4$ und 8.2 Hz, H_b), 1.79 (s, 6H, H_d) ppm.

Kristalle, die einer Röntgenkristallstrukturanalyse zugänglich waren, konnten aus einer Mischung aus n-Dekan/Chloroform erhalten werden.

4.5. Synthese der Palladium-Komplexverbindungen

4.5.1. Synthese von Trinorbornen-palladium(0)

Eine Lösung aus $[Ni(bpy)(cod)]$ (0.097 g, 0.30 mmol) oder eine frisch hergestellte Lösung aus $Ni(cod)_2$ und 2,2'-Bipyridin (1:1) in 5 ml THF wurde tropfenweise in eine Suspension aus $Pd(cod)Cl_2$ (0.094 g, 0.33 mmol) und Norbornen (0.42 g, 4.5 mmol) in einer Mischung aus 5 ml THF und 1 ml 1,3-Butadien bei $-30^\circ C$ gegeben.



Sobald die Zugabe beendet ist, wird die orangefarbene Suspension noch zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird über Kieselgur (kalt!) abfiltriert und der Filterrückstand mit 5 ml kaltem THF gewaschen. Die gelbe Lösung wird nunmehr eingeeengt, wobei ein weiß-gelbes Produkt ausfällt. Dieses wird abfiltriert, mit kleinen Mengen kaltem Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Eine Umkristallisierung kann, wenn nötig, in Hexan erfolgen und liefert ein feinkristallines weißes Produkt. Es ist darauf zu achten, dass während der ganzen Arbeitsphase die Temperatur der Glasgeräte nicht über $-10^\circ C$ steigt, da sonst eine rasche Zersetzung des Produktes eintritt.

Ausbeute: 0,064 g (50%)

$M(C_{21}H_{30}Pd) = 388,9 \text{ g/mol}$

1H -NMR (200 MHz, d_8 -Toluen, $-40^\circ C$): $\delta = 3.80$ (s, 2H, H_a), 2.81 (s, 2H, H_b), 1.38 (m, 4H, H_c), 0.27 (m, 2H, H_d) ppm.

MS: Aufgrund der schnellen Zersetzung des Komplexes bei Raumtemperatur war die Durchführung einer massenspektroskopischen Untersuchung nicht möglich.

Kristalle, die einer Röntgenkristallstrukturanalyse zugänglich waren, konnten aus einer Mischung aus n-Hexan/Diethylether bei $-40^\circ C$ erhalten werden. Die analytischen Daten stimmen mit denen überein, die LANGER auf einem anderen Reaktionsweg erhalten konnte.^[217]

4.5.2. Synthese von Dichloro-(2,9-diphenylphenanthrolin)-palladium(II)

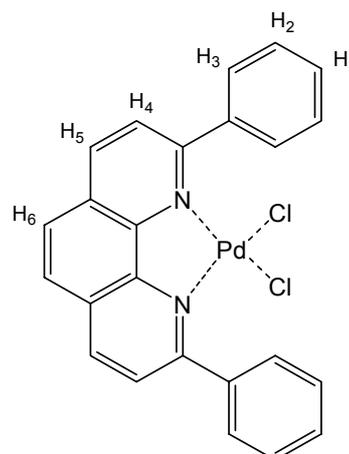
Eine Lösung aus 2,9-Diphenylphenanthrolin (0.332 g, 1.0 mmol) in ca. 20 ml Chloroform wird in eine Lösung aus Pd(ACN)₂Cl₂ (0.259 g, 1.0 mmol) in ca. 40 ml Chloroform gegeben. Nach beendeter Zugabe wird noch für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene orangefarbene Niederschlag wird anschließend abfiltriert, mit wenig Chloroform gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,286 g (56%)

$M(C_{24}H_{16}N_2Cl_2Pd) = 509,7 \text{ g/mol}$

MS (EI): $m/z = 255$ (20 %) $[M-PdCl_2-Ph]^+$, 332 (100 %) $[M-PdCl_2]^+$, 438 (60 %) $[M-2Cl]^+$, 474 (20 %) $[M-Cl]^+$, 509 (10 %) $[M+H]^+$

¹H-NMR (400 MHz, d₆-DMSO, 300°K): $\delta = 8.60$ (d, 2H, J = 8.8 Hz, H₅), 8.50 (d, 4H, J = 7.2 Hz, H₃), 8.42 (d, 2H, J = 8.8 Hz, H₄), 8.02 (s, 2H, H₆), 7.64 (t, 4H, J = 7.2 Hz, H₂), 7.55 (t, 2H, J = 7.2 Hz, H₁) ppm.



4.5.3. Synthese von Chloro-(2,9-diphenylphenanthrolin-κC)-palladium(II)

Eine Suspension von Dichloro-(2,9-diphenylphenanthrolin)-palladium(II) in Chloroform wird mehrere Stunden (mindestens 6) am Rückfluss erhitzt. Der jetzt gelbfarbene Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig Chloroform gewaschen und im Vakuum getrocknet.

In einem anderen Experiment wird eine Lösung aus Dichloro-(2,9-diphenylphenanthrolin)-palladium(II) in deuteriertem DMSO in einem NMR-Röhrchen mehrere Stunden auf 80 °C erhitzt. Eine deutliche Veränderung des NMR-Spektrums ist erkennbar und stimmt mit den zuvor ermittelten Daten überein.

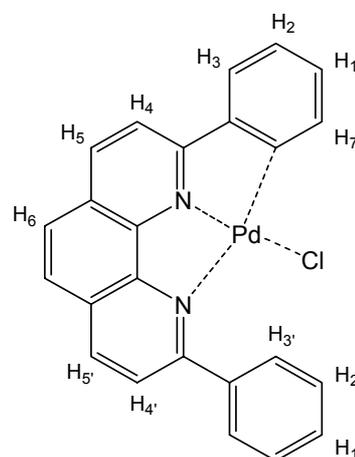
Ausbeute: quantitativ

$M(C_{24}H_{15}N_2ClPd \cdot 0.25xH_2O) = 477,7 \text{ g/mol}$

EA: berechnet: C 60.33, H 3.27, N 5.86 %

gefunden: C 60.19, H 3.23, N 5.89 %

MS (EI): $m/z = 331$ (50 %) $[M-PdCl]^+$, 437 (100 %) $[M-Cl]^+$, 474 (40 %) $[M+H]^+$



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, d_6 -DMSO, 300°K): δ = 8.78 (d, 2H, J = 8.4 Hz, H_5 und H_5'), 8.36 (d, 1H, J = 8.8 Hz, H_4 oder H_4'), 8.14 (s, 2H, H_6), 8.10 (d, 1H, J = 8.4 Hz, H_4 oder H_4'), 7.85 (m, 2H, H_3), 7.78 (d, 1H, J = 7.2 Hz, H_3), 7.64 (d, 1H, J = 8.0 Hz, H_7), 7.50 (m, 3H, $\text{H}_{1'}$ und H_2'), 7.14 (m, 1H, H_2), 7.08 (m, 1H, H_1) ppm.

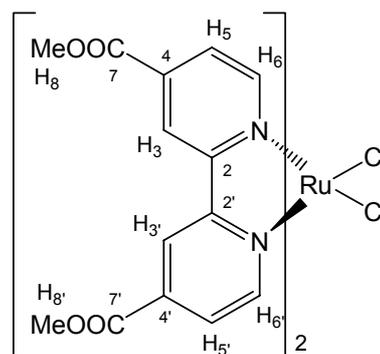
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Aufgrund der geringen Löslichkeit war die Konzentration nicht ausreichend für eine Bestimmung aller ^{13}C -Signale!

Kristalle, die einer Röntgenkristallstrukturanalyse zugänglich waren, konnten durch Dampfdiffusion von Ethanol in eine DMSO-Mischung erhalten werden.

4.6. Synthese der mononuklearen Ruthenium-Komplexverbindungen

4.6.1. Synthese von Dichloro-bis(4,4'-dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridyl)-ruthenium

Eine Suspension aus $[\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2]_n$ (0.56 g, 2.0 mmol) und dmcb (1.09 g, 4.0 mmol) in 150 ml DMF wird in der Mikrowelle mit folgendem Temperatur-Zeit-Programm (set-up: 30 s - 600 W; 60 min - 200 W; 10 min - ventilation) zur Reaktion gebracht. Das Lösungsmittel wird anschließend am Rotationsverdampfer entfernt und der dunkelgrüne Rückstand in Chloroform/Diethylether umkristallisiert.



Ausbeute: 1.29 g (90 %)

$M(\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_8\text{Cl}_2\text{Ru} \cdot x\text{H}_2\text{O}) = 734.5 \text{ g/mol}$

EA: berechnet: C 45.78, H 3.57, N 7.63 %

gefunden: C 45.81, H 3.48, N 7.69 %

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1725 \text{ cm}^{-1}$ (s)

UV/vis: λ_{max} (Methanol) = 555 nm

Emission: keine

MS (ESI in Methanol): $m/z = 681$ (20 %) $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 739 (100 %) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 1457 (40 %) $[\text{2M}+\text{Na}]^+$

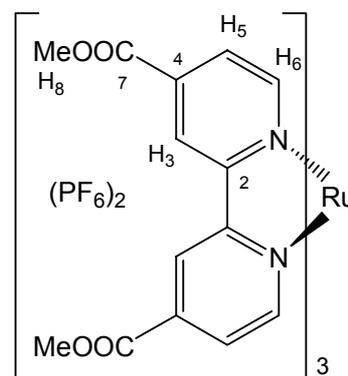
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ = 10.33 (dd, 2H, J = 0.4 und 6.0 Hz, H_6), 8.89 (dd, 2H, J = 0.4 und 1.6 Hz, H_3), 8.72 (dd, 2H, J = 0.4 und 1.6 Hz, H_3'), 8.19 (dd, 2H, J = 1.6 und 6.0 Hz, H_5), 7.72 (dd, 2H, J = 0.4 und 6.0 Hz, H_6'), 7.49 (dd, 2H, J = 1.6 und 6.0 Hz, H_5'), 4.07 (s, 6H, H_8), 3.93 (s, 6H, H_8') ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ = 53.14 (C_8), 53.33 (C_8), 122.05 (C_3), 122.33 (C_3), 124.66 (C_5), 125.30 (C_5), 135.20 (C_4), 136.42 (C_4), 153.10 (C_6), 155.20 (C_6), 158.60 (C_2), 160.77 (C_2), 164.53 (C_7), 165.00 (C_7) ppm.

Kristalle, die einer Röntgenkristallstrukturanalyse zugänglich waren, konnten aus einer Mischung aus Acetonitril/Toluol erhalten werden. Als Ergebnis wurde nur ein Strukturmotiv erhalten.

4.6.2. Synthese von Tris(4,4'-dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridyl)-ruthenium-dihexafluorophosphat

Eine Suspension aus $\text{Ru}(\text{dmcb})_2\text{Cl}_2$ (0.19 g, 0.265 mmol) und dmcb (0.072 g, 0.265 mmol) in Methanol/Wasser (40 ml/20 ml) wird über Nacht am Rückfluss erhitzt. Methanol wird danach am Rotationsverdampfer abgezogen, die erhaltene Lösung klarfiltriert und der Filtrerrückstand mit Wasser gewaschen. Durch Zugabe einer wässrigen Lösung aus Ammoniumhexafluorophosphat in das Filtrat bildet sich ein rotbrauner Niederschlag. Dieser wird abgetrennt, mit Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet.



Ausbeute: 0.19 g (60 %)

M ($\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{P}_2\text{F}_{12}\text{Ru}\cdot 1\text{xH}_2\text{O}$) = 1225.8 g/mol

EA: berechnet: C 41.15, H 3.12, N 6.86 %

gefunden: C 41.39, H 3.23, N 6.79 %

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1732 \text{ cm}^{-1}$ (s)

UV/vis: $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_3\text{CN}) = 467$ (19700) nm; $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 464$ (23400) nm

Emission: $\lambda_{\text{em}}(\text{CH}_3\text{CN}) = 631$ nm; $\lambda_{\text{em}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 619$ nm

MS (ESI in Methanol): $m/z = 459$ (90 %) $[(\text{M}-2\text{PF}_6)/2]^{2+}$, 917 (50 %) $[\text{M}-2\text{PF}_6-\text{H}]^+$, 1063 (100 %) $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$

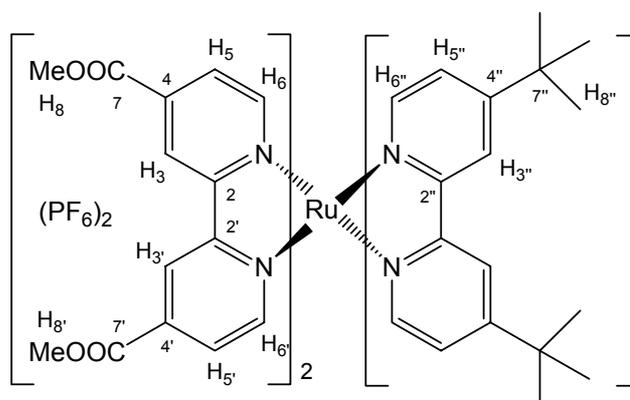
^1H -NMR (400 MHz, CD_3CN , 300 K): δ = 9.05 (d, 6H, $J = 1.6$ Hz, H_3), 7.86 (d, 6H, $J = 6.0$ Hz, H_6), 7.82 (dd, 6H, $J = 1.6$ und 6.0 Hz, H_5), 3.98 (s, 18H, H_8) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CD_3CN , 300 K): δ = 54.15 (C_8), 125.06 (C_3), 127.81 (C_5), 140.48 (C_4), 154.13 (C_6), 158.31 (C_2), 164.82 (C_7) ppm.

Kristalle, die einer Röntgenkristallstrukturanalyse zugänglich waren, konnten aus einer Mischung aus Aceton/Wasser erhalten werden.

4.6.3. Synthese von Bis(4,4'-dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridyl)-(4,4'-di-^{tert}butyl-2,2'-bipyridyl)-ruthenium-dihexafluorophosphat

Eine Suspension aus $\text{Ru}(\text{dmcb})_2\text{Cl}_2$ (0.109 g, 0.152 mmol) und tbbpy (0.41 g, 0.152 mmol) in Methanol/Wasser (30 ml/20 ml) wird über Nacht am Rückfluss erhitzt. Methanol wird anschließend am Rotationsverdampfer abgezogen und die Lösung durch einen Faltenfilter klarfiltriert. Nach Zugabe einer wässrigen Ammoniumhexafluoro-



phosphatlösung fällt ein rotbrauner Niederschlag aus. Dieser wird abgetrennt, mit Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet.

Ausbeute: 0.10 g (55 %)

$M(\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{O}_8\text{P}_2\text{F}_{12}\text{Ru}) = 1203.9 \text{ g/mol}$

EA: berechnet: C 45.89, H 4.02, N 6.98 %

gefunden: C 45.77, H 4.07, N 6.75 %

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1732 \text{ cm}^{-1}$ (s)

UV/vis: $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_3\text{CN}) = 443$ (14300), 486 (16900) nm;

$\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 442$ (16200), 485 (18600) nm

Emission: $\lambda_{\text{em}}(\text{CH}_3\text{CN}) = 657 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 645 \text{ nm}$

MS (ESI in Methanol): $m/z = 449$ (20 %) $[(\text{M}-2\text{PF}_6-\text{CH}_3)/2]^{2+}$, 457 (15 %) $[(\text{M}-2\text{PF}_6)/2]^{2+}$, 913 (10 %) $[\text{M}-2\text{PF}_6-\text{H}]^+$, 1059 (100 %) $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$

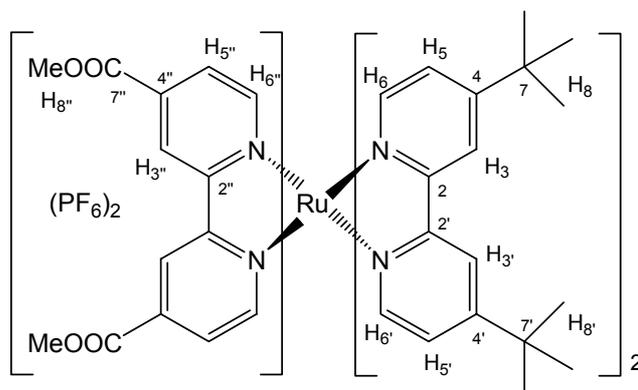
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 8.99$ (d, 2H, $J = 1.6 \text{ Hz}$, H_3 oder $\text{H}_{3'}$), 8.98 (d, 2H, $J = 1.6 \text{ Hz}$, H_3 oder $\text{H}_{3'}$), 8.28 (d, 2H, $J = 2.0 \text{ Hz}$, $\text{H}_{3''}$), 7.96 (m, 8H, H_6 und $\text{H}_{6'}$ und H_5 und $\text{H}_{5'}$), 7.53 (d, 2H, $J = 6.0 \text{ Hz}$, $\text{H}_{6''}$), 7.48 (dd, 2H, $J = 2.0$ und 6.0 Hz , $\text{H}_{5''}$), 4.03 (s, 6H, H_8 oder $\text{H}_{8'}$), 4.04 (s, 6H, H_8 oder $\text{H}_{8'}$), 1.41 (s, 18H, $\text{H}_{8''}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): $\delta = 30.27$ ($\text{C}_{8''}$), 35.97 ($\text{C}_{7''}$), 53.71 (C_8 und $\text{C}_{8'}$), 121.41 ($\text{C}_{3''}$), 123.89 (C_3 und $\text{C}_{3'}$), 126.58 ($\text{C}_{5''}$), 127.88 (C_5 und $\text{C}_{5'}$), 139.56 (C_4 und $\text{C}_{4'}$), 151.16 ($\text{C}_{6''}$), 153.13 (C_6 und $\text{C}_{6'}$), 156.16 ($\text{C}_{2''}$), 157.24 (C_2 oder $\text{C}_{2''}$), 157.52 (C_2 oder $\text{C}_{2''}$), 163.79 (C_7 oder $\text{C}_{7'}$), 163.88 (C_7 oder $\text{C}_{7'}$), 164.35 ($\text{C}_{4''}$) ppm.

Kristalle, die einer Röntgenkristallstrukturanalyse zugänglich waren, konnten aus einer Mischung aus Acetonitril/Wasser/Methanol erhalten werden.

4.6.4. Synthese von Bis(4,4'-di-^{tert}butyl-2,2'-bipyridyl)-(4,4'-dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridyl)-ruthenium-dihexafluorophosphat

Eine Suspension aus $\text{Ru}(\text{tbbpy})_2\text{Cl}_2$ (0.142 g, 0.2 mmol) und dmcb (0.054 g, 0.2 mmol) in Methanol/Wasser (60 ml/20 ml) wird über Nacht am Rückfluss erhitzt. Danach wird der Großteil des Methanols am Rotationsverdampfer abgezogen und die wässrige Lösung klarfiltriert. Bei Zugabe



von Ammoniumhexafluorophosphat fällt ein rotbrauner Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet wird.

Ausbeute: 0.18 g (75 %)

$M(\text{C}_{50}\text{H}_{60}\text{N}_6\text{O}_4\text{P}_2\text{F}_{12}\text{Ru} \cdot 0.5\text{xH}_2\text{O}) = 1209.0 \text{ g/mol}$

EA: berechnet: C 49.67, H 5.09, N 6.95 %

gefunden: C 49.88, H 5.20, N 6.88 %

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1732 \text{ cm}^{-1}$ (s)

UV/vis: $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_3\text{CN}) = 426$ (11400), 492 (11000) nm;

$\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 425$ (12900), 494 (12800) nm

Emission: $\lambda_{\text{em}}(\text{CH}_3\text{CN}) = 691 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 681 \text{ nm}$

MS (ESI in Methanol): $m/z = 447$ (20 %) $[(\text{M}-2\text{PF}_6-\text{CH}_3)/2]^{2+}$, 455 (10 %) $[(\text{M}-2\text{PF}_6)/2]^{2+}$, 909 (10 %) $[\text{M}-2\text{PF}_6-\text{H}]^+$, 1055 (100 %) $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$

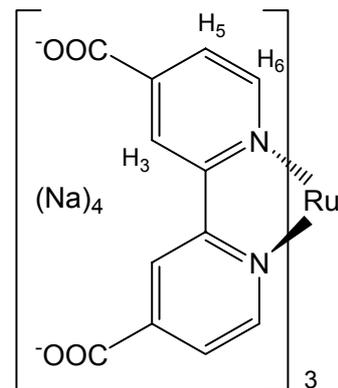
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN , 300 K): $\delta = 9.02$ (d, 2H, $J = 1.6 \text{ Hz}$, $\text{H}_{3''}$), 8.48 (d, 2H, $J = 2.0 \text{ Hz}$, H_3), 8.46 (d, 2H, $J = 1.6 \text{ Hz}$, $\text{H}_{3'}$), 7.90 (d, 2H, $J = 6.0 \text{ Hz}$, $\text{H}_{6''}$), 7.82 (dd, 2H, $J = 1.6$ und 6.0 Hz , $\text{H}_{5''}$), 7.53 (d, 2H, $J = 6.0 \text{ Hz}$, H_6), 7.50 (d, 2H, $J = 6.0 \text{ Hz}$, $\text{H}_{6'}$), 7.42 (dd, 2H, $J = 2.0$ und 6.0 Hz , H_5), 7.34 (dd, 2H, $J = 1.6$ und 6.0 Hz , $\text{H}_{5'}$), 3.99 (s, 6H, $\text{H}_{8''}$), 1.41 (s, 18H, H_8 oder $\text{H}_{8'}$), 1.39 (s, 18H, H_8 oder $\text{H}_{8'}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CD_3CN , 300 K): $\delta = 30.51$ (C_8 und $\text{C}_{8'}$), 36.41 (C_7 und $\text{C}_{7'}$), 54.03 ($\text{C}_{8''}$), 122.69 (C_3 und $\text{C}_{3'}$), 124.59 ($\text{C}_{3''}$), 125.74 (C_5), 125.85 (C_5'), 127.43 ($\text{C}_{5''}$), 139.14 ($\text{C}_{4''}$), 151.70 (C_6), 152.11 ($\text{C}_{6'}$), 153.63 ($\text{C}_{6''}$), 157.52 (C_2 oder $\text{C}_{2'}$), 157.61 (C_2 oder $\text{C}_{2'}$), 158.96 ($\text{C}_{2''}$), 164.18 (C_4 und $\text{C}_{4'}$), 165.05 ($\text{C}_{7''}$) ppm.

Kristalle, die einer Röntgenkristallstrukturanalyse zugänglich waren, konnten aus einer Mischung aus Aceton/Wasser erhalten werden.

4.6.5. Synthese von Tetranatrium-tris(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridyl)-ruthenium

Eine Suspension aus $[\text{Ru}(\text{dmcb})_3](\text{PF}_6)_2$ (0.06 g, 0.05 mmol) und Natriumhydroxid (0.014 g, 0.35 mmol) in 20 ml Wasser wird über Nacht am Rückfluss erhitzt. Die entstehende rötliche Lösung wird bis zur Trockne eingengt. Dann wird solange Methanol dazugegeben, bis sich alles gerade wieder auflöst. Durch Zugabe von THF wird das gewünschte Produkt wieder ausgefällt. Dieses wird anschließend abfiltriert, mit THF und Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet.



Ausbeute: 0.03 g (65 %)

$M(\text{C}_{36}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{RuNa}_4) = 919.6 \text{ g/mol}$

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1607 \text{ cm}^{-1}$ (s)

MS: Weder ESI noch FAB liefern gut interpretierbare Spektren

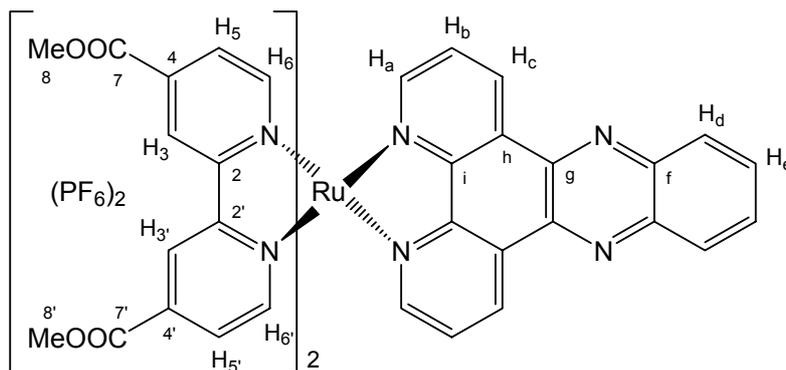
UV/vis : $\lambda_{\text{max}}(\text{H}_2\text{O}) = 466 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_3\text{OH}) = 462 \text{ nm}$

Emission : $\lambda_{\text{em}}(\text{H}_2\text{O}) = 624 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}}(\text{CH}_3\text{OH}) = 621 \text{ nm}$

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, D_2O , 300 K): $\delta = 8.76$ (d, 6H, $J = 1.6 \text{ Hz}$, H_3), 7.75 (d, 6H, $J = 5.8 \text{ Hz}$, H_6), 7.56 (dd, 6H, $J = 1.6 \text{ Hz}$ und 5.8 Hz , H_5) ppm.

4.6.6. Synthese von Bis(4,4'-dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridyl)-(dipyridophenazin)-ruthenium-dihexafluorophosphat

Eine Suspension aus $\text{Ru}(\text{dmcb})_2\text{Cl}_2$ (0.36 g, 0.5 mmol) und dppz (0.14 g, 0.5 mmol) in Methanol/Wasser (90 ml/30 ml) wird über Nacht am Rückfluss erhitzt. Methanol wird am Rotationsverdampfer abgezogen und die resultierende Lösung



filtriert, um überschüssigen Liganden und andere Verunreinigungen abzutrennen. Danach wird eine wässrige Ammoniumhexafluorophosphatlösung dazugegeben, die das Ausfallen eines rotbraunen Niederschlages zur Folge hatte. Dieser wird abgetrennt und mit Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt aus Aceton/Ethanol/Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 0.43 g (70 %)

$M(\text{C}_{46}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{O}_8\text{P}_2\text{F}_{12}\text{Ru} \cdot 2x\text{H}_2\text{O}) = 1253.8 \text{ g/mol}$

EA: berechnet: C 44.06, H 3.05, N 8.94 %

gefunden: C 44.07, H 3.07, N 8.85 %

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1734 \text{ cm}^{-1}$ (s)

UV/vis: $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_3\text{CN}) = 471$ (19500) nm; $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 469$ (20900) nm

Emission: $\lambda_{\text{em}}(\text{CH}_3\text{CN}) = 642$ nm; $\lambda_{\text{em}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 630$ nm

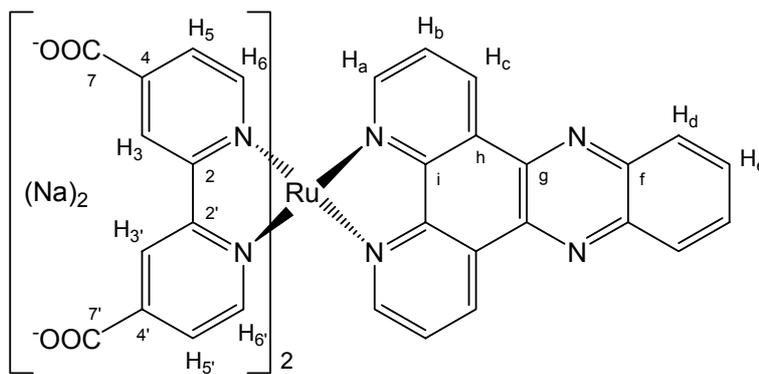
MS (ESI in Methanol): $m/z = 464$ (20 %) $[(\text{M}-2\text{PF}_6)/2]^{2+}$, 927 (10 %) $[\text{M}-2\text{PF}_6+\text{H}]^+$, 1073 (100 %) $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN , 300 K): $\delta = 9.70$ (d, 2H, $J = 8.4$ Hz, H_c), 9.10 (d, 2H, $J = 1.6$ Hz, H_3), 9.07 (d, 2H, $J = 1.6$ Hz, H_3'), 8.46 (m, 2H, H_d), 8.13 (m, 2H, H_e), 8.10 (d, 2H, $J = 5.6$ Hz, H_a), 8.02 (d, 2H, $J = 5.6$ Hz, H_6), 7.93 (d, 2H, $J = 6.0$ Hz, H_6'), 7.90 (dd, 2H, $J = 5.6$ und 8.4 Hz, H_b), 7.87 (dd, 2H, $J = 1.6$ und 5.6 Hz, H_5), 7.71 (dd, 2H, $J = 1.6$ und 6.0 Hz, H_5'), 4.01 (s, 6H, H_8), 3.95 (s, 6H, H_8') ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CD_3CN , 300 K): $\delta = 53.95$ (C_8 oder C_8'), 54.02 (C_8 oder C_8'), 124.78 (C_3 oder C_3'), 124.85 (C_3 oder C_3'), 127.48 (C_5 oder C_5'), 127.53 (C_5 oder C_5'), 128.57 (C_b), 130.56 (C_d), 132.01 (C_h), 133.58 (C_e), 135.32 (C_c), 139.98 (C_4 oder C_4'), 140.09 (C_4 oder C_4'), 140.74 (C_g), 143.74 (C_f), 150.83 (C_i), 154.24 (C_6 oder C_6'), 154.35 (C_6 oder C_6'), 154.72 (C_a), 158.36 (C_2 oder C_2'), 158.69 (C_2 oder C_2'), 164.71 (C_7 oder C_7'), 164.81 (C_7 oder C_7') ppm.

4.6.7. Synthese von Dinatrium-bis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridyl)-(dipyridophenazin)-ruthenium

Eine Suspension aus $[(\text{dmcb})_2\text{Ru}(\text{dppz})](\text{PF}_6)_2$ (0.122 g, 0.1 mmol) und NaOH (0.02 g, 0.5 mmol) in 30 ml Wasser wird für 6 Stunden am Rückfluss erhitzt. Anschließend wird am Rotationsverdampfer das gesamte Lösungsmittel abgezogen und der



verbleibende Rückstand in Methanol aufgenommen. Nach Zugabe eines Überschusses an THF fällt ein rotbrauner Niederschlag aus. Dieser wird abgetrennt, mit viel THF und Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet. Eine weitere Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Ethanol/Diethylether.

Ausbeute: 0.079 g (86 %)

$M(\text{C}_{42}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{O}_8\text{Na}_2\text{Ru}) = 913.7$ g/mol

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1616 \text{ cm}^{-1}$ (s)

UV/vis: $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_3\text{OH}) = 458$ (18600) nm; $\lambda_{\text{max}}(\text{H}_2\text{O}) = 463$ (16100) nm

Emission: $\lambda_{em}(CH_3OH) = 618 \text{ nm}$; $\lambda_{em}(H_2O) = 624 \text{ nm}$

MS (ESI neg. (!) in Methanol): $m/z = 434$ (100 %) $[(M-2Na)/2]^{2-}$, 586 (10 %) $[(2M-3Na)/3]^{3-}$, 869 (100 %) $[M-2Na+H]^-$

1H -NMR (200 MHz, CD_3OH , 300 K): $\delta = 8.39$ (d, 2H, $J = 8.2 \text{ Hz}$, H_c), 7.74 (s, 2H, H_3), 7.70 (s, 2H, H_3'), 7.13 (m, 2H, H_d), 6.87 (d, 2H, $J = 4.4 \text{ Hz}$, H_a), 6.75 (m, 2H, H_e), 6.56 (m, 8H, H_6 und H_6' und H_b und H_5), 6.31 (d, 2H, $J = 6.8 \text{ Hz}$, H_5') ppm.

Kristalle, die einer Röntgenkristallstrukturanalyse zugänglich waren, konnten durch Dampfdiffusion von Ethanol in eine wässrige Lösung erhalten werden. Als Ergebnis wurde nur ein Strukturmotiv erhalten.

4.6.8. Synthese von Bis(4,4'-dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridyl)-(2,2'-bipyrimidin)-ruthenium-dihexafluorophosphat

Eine Suspension aus $Ru(dmcb)_2Cl_2$ (0.286 g, 0.4 mmol) und bpym (0.08 g, 0.5 mmol) in Methanol/Wasser (80 ml/20 ml) wird über Nacht am Rückfluss erhitzt. Der Großteil des Methanols wird am Rotationsverdampfer abgezogen und die resultierende Lösung klarfiltriert, um überschüssigen Liganden abzutrennen. Nach Zugabe einer wässrigen Ammoniumhexafluorophosphatlösung fällt ein rotbrauner Niederschlag aus. Dieser wird abgetrennt und mit Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen. Zur weiteren Reinigung wird eine Umkristallisation aus Aceton/Wasser durchgeführt.

Ausbeute: 0.29 g (65 %)

$M(C_{36}H_{30}N_8O_8P_2F_{12}Ru \cdot xH_2O) = 1111.7 \text{ g/mol}$

EA: berechnet: C 38.89, H 2.90, N 10.08 %

gefunden: C 39.09, H 2.98, N 9.72 %

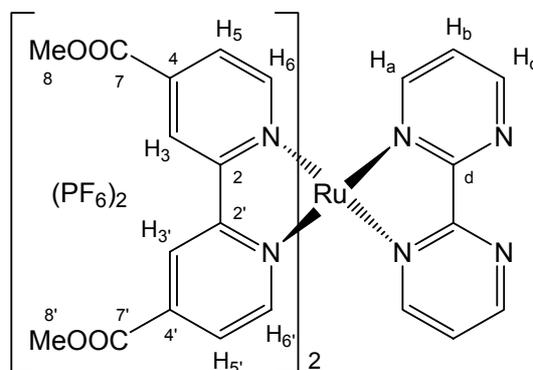
IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(C=O) = 1734 \text{ cm}^{-1}$ (s)

UV/vis: $\lambda_{max}(CH_3CN) = 464$ (17400) nm; $\lambda_{max}(CH_2Cl_2) = 461$ (17800) nm

Emission: $\lambda_{em}(CH_3CN) = 626 \text{ nm}$; $\lambda_{em}(CH_2Cl_2) = 612 \text{ nm}$

MS (ESI in Methanol): $m/z = 395$ (40 %) $[(M-2PF_6-Me)/2]^{2+}$, 402 (90 %) $[(M-2PF_6)/2]^{2+}$, 745 (20 %) $[M-2PF_6-COOCH_3]^+$, 949 (100 %) $[M-PF_6]^+$

1H -NMR (400 MHz, CD_3CN , 300 K): $\delta = 9.13$ (dd, 2H, $J = 4.8$ und 2.0 Hz , H_c), 9.05 (d, 2H, $J = 1.6 \text{ Hz}$, H_3), 9.04 (d, 2H, $J = 1.6 \text{ Hz}$, H_3'), 8.07 (d, 2H, $J = 6.0 \text{ Hz}$, H_6), 7.97 (dd, 2H, $J = 5.8$ und 2.0 Hz , H_a), 7.87 (dd, 2H, $J = 6.0$ und 1.6 Hz , H_5), 7.85 (d, 2H, $J = 6.0 \text{ Hz}$, H_6'),

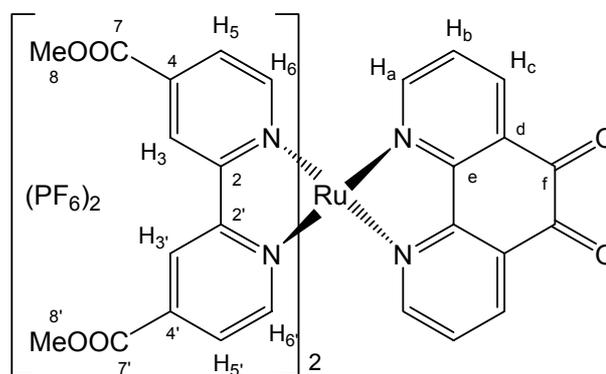


7.80 (dd, 2H, $J = 1.6$ und 6.0 Hz, H_5), 7.54 (dd, 2H, $J = 4.8$ und 5.8 Hz, H_b), 4.00 (s, 6H, H_8 oder H_8'), 3.98 (s, 6H, H_8 oder H_8') ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CD_3CN , 300 K): $\delta = 54.75$ (C_8 oder C_8'), 54.77 (C_8 oder C_8'), 125.61 (C_3 oder C_3'), 125.64 (C_3 oder C_3'), 126.11 (C_b), 128.30 (C_5), 128.55 (C_5), 141.00 (C_4'), 141.09 (C_4), 155.03 (C_6'), 155.26 (C_6), 158.89 (C_2), 159.16 (C_2'), 160.62 (C_c), 161.28 (C_a), 164.24 (C_d), 165.43 (C_7 oder C_7'), 165.48 (C_7 oder C_7') ppm.

4.6.9. Synthese von Bis(4,4'-dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridyl)-(phenanthrolin-5,6-dion)-ruthenium-dihexafluorophosphat

Eine Suspension aus $\text{Ru}(\text{dmcb})_2\text{Cl}_2$ (716 mg, 1.0 mmol) und phenO_2 (210 mg, 1.0 mmol) in Methanol/Wasser (90 ml/30 ml) wird über Nacht am Rückfluss erhitzt. Methanol wird am Rotationsverdampfer abgezogen und die resultierende Lösung filtriert, um überschüssigen Liganden abzutrennen.



Danach wird eine wässrige Lösung mit Ammoniumhexafluorophosphat dazugegeben. Das gebildete Hexafluorophosphat-Salz fällt als rotbrauner Niederschlag aus. Dieser wird abgetrennt und mit Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen. Zur weiteren Reinigung wird eine Umkristallisation aus Acetonitril/Toluol durchgeführt.

Ausbeute: 715 mg (60 %)

$M(\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{P}_2\text{F}_{12}\text{Ru} \cdot 0.5\text{xToluol}) = 1191.7$ g/mol

EA: berechnet: C 43.84, H 2.88, N 7.05 %

gefunden: C 44.17, H 2.86, N 6.96 %

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{Ester}}) = 1730$ cm^{-1} (s)

UV/vis: $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_3\text{CN}) = 464$ (17000) nm; $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 462$ (15100) nm

Emission: $\lambda_{\text{em}}(\text{CH}_3\text{CN}) = 646$ nm; $\lambda_{\text{em}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 626$ nm

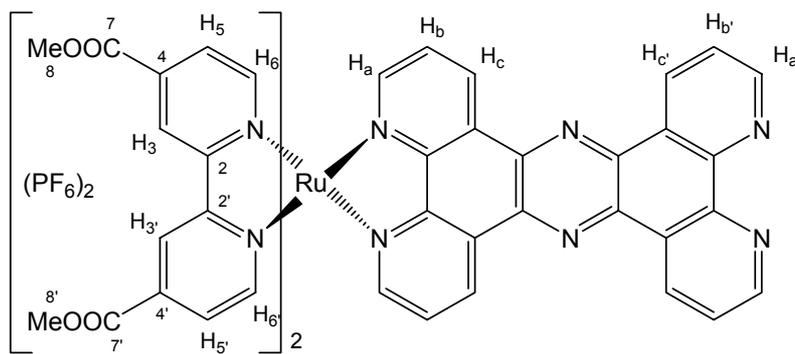
MS (ESI in Methanol): $m/z = 428$ (100 %) $[(\text{M}-2\text{PF}_6)/2]^{2+}$, 855 (24 %) $[(\text{M}-2\text{PF}_6-\text{H})]^+$, 1001 (22 %) $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$, 1033 (44 %) $[\text{M}-\text{PF}_6+\text{CH}_3\text{OH}]^+$

^1H -NMR (400 MHz, CD_3CN , 300 K): $\delta = 9.07$ (d, 2H, $J = 1.6$ Hz, H_3 oder H_3'), 9.06 (d, 2H, $J = 1.6$ Hz, H_3 oder H_3'), 8.55 (dd, 2H, $J = 1.4$ und 7.6 Hz, H_c), 8.02 (d, 2H, $J = 6.0$ Hz, H_6 oder H_6'), 7.90 (m, 4H, H_a und H_6 oder H_6'), 7.87 (dd, 2H, $J = 6.0$ und 1.6 Hz, H_5 oder H_5'), 7.82 (dd, 2H, $J = 6.0$ und 1.6 Hz, H_5 oder H_5'), 7.62 (dd, 2H, $J = 7.6$ und 5.6 Hz, H_b), 3.99 (s, 12H, H_8 und H_8') ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CD_3CN , 300 K): $\delta = 54.15$ (C_8 und $\text{C}_{8'}$), 125.06 (C_3 oder $\text{C}_{3'}$), 125.12 (C_3 oder $\text{C}_{3'}$), 127.74 (C_5 und $\text{C}_{5'}$), 130.11 (C_b), 131.89 (C_d), 137.86 (C_c), 140.47 (C_4 oder $\text{C}_{4'}$), 140.54 (C_4 oder $\text{C}_{4'}$), 154.37 (C_6 oder $\text{C}_{6'}$), 154.42 (C_6 oder $\text{C}_{6'}$), 156.80 (C_e), 157.62 (C_a), 158.47 (C_2 oder $\text{C}_{2'}$), 158.60 (C_2 oder $\text{C}_{2'}$), 164.82 (C_7 und $\text{C}_{7'}$), 176.06 (C_f) ppm.

4.6.10. Synthese von Bis(4,4'-dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridyl)-(tetrapyridophenazin)-ruthenium-dihexafluorophosphat

$[\text{Ru}(\text{dmcb})_2(\text{phenO}_2)](\text{PF}_6)_2$ (229 mg, 0.2 mmol) wird in einer Mischung aus Acetonitril/Eisessig (40 ml/10 ml) vorgelegt und mit Argon für etwa 10 min entgast. Dann wird $\text{phen}(\text{NH}_2)_2$ (44 mg, 0.21 mmol) als Feststoff zur Lösung dazugegeben und die gesamte Reaktionsmischung unter Argon für 6 Stunden am Rückfluss



erhitzt. Anschließend wird eine zweite Portion $\text{phen}(\text{NH}_2)_2$ (44 mg, 0.21 mmol) hinzugefügt und die Lösung über Nacht bei ca. 80°C gerührt. Am nächsten Tag wird erneut eine äquimolare Portion $\text{phen}(\text{NH}_2)_2$ dazugegeben und weitere 4 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wird das durch Selbstkondensation von $\text{phen}(\text{NH}_2)_2$ entstandene tpphz abfiltriert, der Niederschlag mit Acetonitril gewaschen und das gesamte Filtrat bis zur Trockne eingeeengt. Danach wird wenig frisches Acetonitril zugegeben und mit einem Überschuß Wasser, sowie etwas Ammoniumhexafluorophosphat, das gewünschte Produkt gefällt. Nach dem Abfiltrieren, Waschen mit Wasser, Ethanol und Diethylether, erhält man ein nur noch leicht verunreinigtes rotbraunes Pulver.

Zur weiteren Reinigung empfiehlt sich das Umfällen als Chlorid-Salz. Dazu wird das Hexafluorophosphat-Salz in Acetonitril gelöst und ein Überschuss an Tetrabutylammoniumchlorid dazugegeben. Das Acetonitril wird vollständig abgezogen und der Niederschlag in Aceton aufgeschlämmt, filtriert und mit Aceton gewaschen. Das so erhaltene Chlorid-Salz wird wieder in Wasser aufgenommen. Durch Zugabe eines Überschusses an Ammoniumhexafluorophosphat bildet sich erneut ein rotbrauner Niederschlag, der abgetrennt, mit Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen, und an Luft getrocknet wird.

Ausbeute: 134 mg (50 %)

$M(\text{C}_{52}\text{H}_{36}\text{N}_{10}\text{O}_8\text{P}_2\text{F}_{12}\text{Ru} \cdot 1x\text{H}_2\text{O}) = 1337.9 \text{ g/mol}$

EA: berechnet: C 46.68, H 2.86, N 10.47 %

gefunden: C 46.48, H 3.06, N 10.75 %

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1729 \text{ cm}^{-1}$ (s)

UV/vis: $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_3\text{CN}) = 462$ (24800) nm; $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 445$ nm

Emission: $\lambda_{\text{em}}(\text{CH}_3\text{CN}) = 644$ nm; $\lambda_{\text{em}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 626$ nm

MS (ESI in Methanol/Acetonitril): $m/z = 515$ (100 %) $[(\text{M}-2\text{PF}_6)/2]^{2+}$, 971 (10 %) $[\text{M}-2\text{PF}_6-\text{CH}_3\text{COO}]^+$, 1015 (10 %) $[\text{M}-2\text{PF}_6-\text{CH}_3]^+$, 1175 (70 %) $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CF}_3\text{COOD}$, 300 K): $\delta = 10.32$ (d, 2H, $J = 8.4$ Hz, H_c), 10.02 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz, H_c), 9.38 (d, 2H, $J = 5.2$ Hz, H_a), 9.13 (s, 2H, H_3), 9.11 (s, 2H, H_3), 8.44 (dd, 2H, $J = 5.2$ und 8.4 Hz, H_b), 8.25 (d, 2H, $J = 5.2$ Hz, H_a), 8.06 (d, 2H, $J = 6.0$ Hz, H_6), 8.02 (dd, 2H, $J = 5.2$ und 8.4 Hz, H_b), 7.96 (d, 2H, $J = 6.0$ Hz, H_6), 7.90 (d, 2H, $J = 6.0$ Hz, H_5), 7.72 (d, 2H, $J = 6.0$ Hz, H_5), 4.02 (s, 6H, H_8 oder H_8'), 3.94 (s, 6H, H_8 oder H_8') ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Aufgrund der geringen Löslichkeit nicht durchführbar; bei Zugabe von Trifluoressigsäure kommt es zu Überlagerungen von Signalen dieser mit den Signalen des Rutheniumkomplexes.

4.6.11. Synthese von Bis(4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridyl)-(bathophenanthrolin)-ruthenium-dihexafluorophosphat

Eine Suspension aus $\text{Ru}(\text{tbbpy})_2\text{Cl}_2$ (142 mg, 0.2 mmol) und baphe (67 mg, 0.2 mmol) in Ethanol/Wasser (40 ml/20 ml) wird über Nacht am Rückfluss erhitzt. Danach wird der Großteil des Ethanols am Rotationsverdampfer abgezogen und die wässrige Lösung klarfiltriert. Bei Zugabe von Ammoniumhexafluorophosphat fällt ein rotbrauner Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet wird.

Ausbeute: 220 mg (86 %)

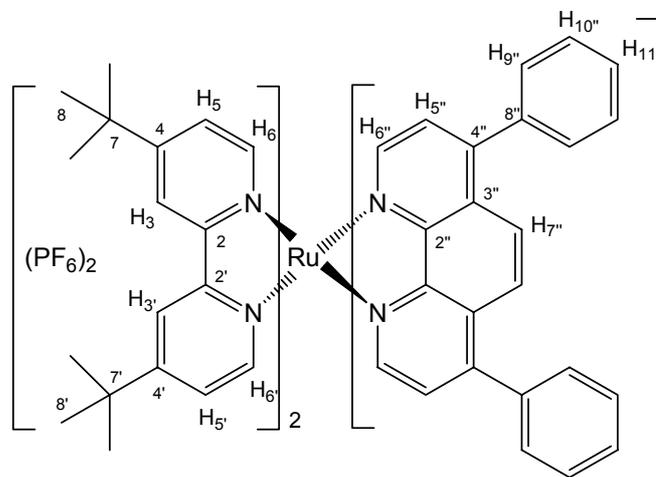
$M(\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{O}_8\text{P}_2\text{F}_{12}\text{Ru} \cdot x\text{H}_2\text{O}) = 1278.2$ g/mol

EA: berechnet: C 56.38, H 5.20, N 6.58 %

gefunden: C 56.27, H 5.26, N 6.62 %

UV/vis: $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_3\text{CN}) = 455$ (24900) nm; $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 461$ (21000) nm

Emission: $\lambda_{\text{em}}(\text{CH}_3\text{CN}) = 630$ nm; $\lambda_{\text{em}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 615$ nm



MS (ESI in Methanol): $m/z = 477$ (15 %) $[M-2PF_6-CH_3]^{2+}$, 485 (100 %) $[(M-2PF_6)/2]^{2+}$, 1115 (50 %) $[M-PF_6]^+$

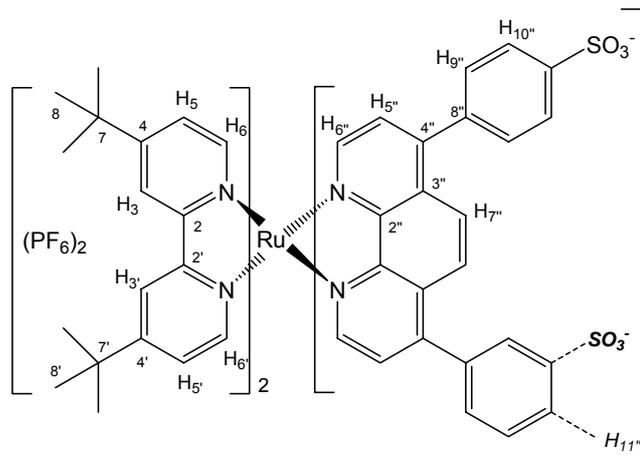
1H -NMR (400 MHz, CD_3CN , 300 K): $\delta = 8.53$ (d, 2H, $J = 2.0$ Hz, H_3), 8.49 (d, 2H, $J = 2.0$ Hz, H_3'), 8.17 (s, 2H, H_7''), 8.12 (d, 2H, $J = 5.6$ Hz, H_6''), 7.72 (d, 2H, $J = 6.0$ Hz, H_6), 7.69 (d, 2H, $J = 5.6$ Hz, H_5''), 7.61 (m, 10H, $H_9''-H_{11}''$), 7.55 (d, 2H, $J = 6.0$ Hz, H_6'), 7.48 (dd, 2H, $J = 6.0$ und 2.0 Hz, H_5), 7.26 (dd, 2H, $J = 6.0$ und 2.0 Hz, H_5'), 1.44 (s, 18H, H_8), 1.37 (s, 18H, H_8') ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, CD_3CN , 300 K): $\delta = 30.46$ (C_8), 30.52 (C_8), 36.28 (C_7), 36.37 (C_7), 122.41 (C_3), 122.48 (C_3), 125.44 (C_5), 125.65 (C_5), 127.02 (C_7''), 127.13 (C_5''), 129.59 (C_3''), 130.14 (C_9''), 130.64 (C_{11}''), 130.81 (C_{10}''), 136.75 (C_8''), 149.72 (C_4''), 149.40 (C_2''), 152.00 (C_6), 152.17 (C_6'), 152.69 (C_6''), 157.87 (C_2'), 158.06 (C_2), 163.51 (C_4'), 163.61 (C_4) ppm.

Kristalle, die einer Röntgenkristallstrukturanalyse zugänglich waren, konnten aus einer Mischung aus Aceton/Wasser erhalten werden.

4.6.12. Synthese von Bis(4,4'-di-^{tert}butyl-2,2'-bipyridyl)-(bathophenanthrolindisulfonat)-ruthenium

Eine Suspension aus $Ru(tbbpy)_2Cl_2$ (71 mg, 0.1 mmol) und $Na_2baphenS$ (59 mg, 0.1 mmol) in Ethanol/Wasser (40 ml/20 ml) wird über Nacht am Rückfluss erhitzt. Danach wird der Großteil des Ethanols am Rotationsverdampfer abgezogen, worauf sich ein orangefarbener Niederschlag bildet. Dieser wird abfiltriert, mit Wasser und Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet.



Ausbeute: 100 mg (78 %)

$M(C_{60}H_{62}N_6O_6S_2Ru \cdot 5xH_2O \cdot 1xNaCl) = 1276.8$ g/mol

EA: berechnet: C 56.44, H 5.68, N 6.58, S 5.02 %

gefunden: C 56.44, H 5.76, N 6.55, S 4.97 %

UV/vis: $\lambda_{max}(CH_3CN) = 457$ (20700) nm; $\lambda_{max}(CH_2Cl_2) = 463$ (18800) nm

Emission: $\lambda_{em}(CH_3CN) = 626$ nm; $\lambda_{em}(CH_2Cl_2) = 593$ nm

MS (ESI in Methanol): $m/z = 587$ (20 %) $[M+2Na]^{2+}$, 1129 (10 %) $[M+H]^+$, 1151 (100 %) $[M+Na]^+$, 2280 (10 %) $[2M+Na]^+$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN , 300 K): δ = 8.52 (d, 2H, J = 2.0 Hz, H_3), 8.48 (d, 2H, J = 2.0 Hz, H_3), 8.13 (s, 2H, $\text{H}_{7''}$), 8.09 (d, 2H, J = 5.6 Hz, $\text{H}_{6''}$), 7.91 (m, 4H, $\text{H}_{9''}$ - $\text{H}_{11''}$), 7.72 (d, 2H, J = 6.0 Hz, H_6), 7.70 (d, 2H, J = 5.6 Hz, $\text{H}_{5''}$), 7.56 (d, 2H, J = 6.0 Hz, H_6'), 7.53 (m, 4H, $\text{H}_{9''}$ - $\text{H}_{11''}$), 7.46 (dd, 2H, J = 6.0 und 2.0 Hz, H_5), 7.27 (dd, 2H, J = 6.0 und 2.0 Hz, H_5), 1.43 (s, 18H, H_8), 1.36 (s, 18H, $\text{H}_{8'}$) ppm.

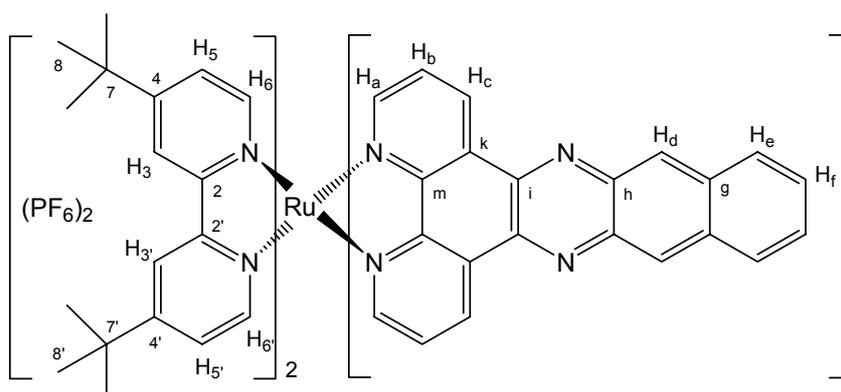
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CD_3CN , 300 K): δ = 30.48 (C_8 oder $\text{C}_{8'}$), 30.53 (C_8 oder $\text{C}_{8'}$), 36.25 (C_7 oder $\text{C}_{7'}$), 36.34 (C_7 oder $\text{C}_{7'}$), 122.35 (C_3 oder $\text{C}_{3'}$), 122.46 (C_3 oder $\text{C}_{3'}$), 125.55 (C_5 oder $\text{C}_{5'}$), 125.59 (C_5 oder $\text{C}_{5'}$), 127.00 ($\text{C}_{7''}$), 127.20 ($\text{C}_{5''}$), 127.39 ($\text{C}_{9''}$ - $\text{C}_{11''}$), 127.81 ($\text{C}_{9''}$ - $\text{C}_{11''}$), 128.07 ($\text{C}_{9''}$ - $\text{C}_{11''}$), 129.66 ($\text{C}_{9''}$ - $\text{C}_{11''}$), 129.92 ($\text{C}_{3''}$), 130.51 ($\text{C}_{9''}$ - $\text{C}_{11''}$), 130.79 ($\text{C}_{9''}$ - $\text{C}_{11''}$), 136.35 ($\text{C}_{8''}$), 149.32 ($\text{C}_{2''}$), 149.48 ($\text{C}_{4''}$), 150.51 ($\text{C}_{11''}$ - SO_3), 151.97 (C_6 oder $\text{C}_{6'}$), 152.41 (C_6 oder $\text{C}_{6'}$), 152.65 ($\text{C}_{6''}$), 157.75 (C_2 oder $\text{C}_{2'}$), 158.11 (C_2 oder $\text{C}_{2'}$), 163.31 (C_4 oder $\text{C}_{4'}$), 163.46 (C_4 oder $\text{C}_{4'}$) ppm.

Kristalle, die einer Röntgenkristallstrukturanalyse zugänglich waren, konnten aus einer Mischung aus Aceton/Wasser/Ethanol erhalten werden. Das erhaltene Strukturmotiv zeigt eine Fehlstellung einer der Sulfonatgruppen. Sie ist zu etwa 50 % sowohl in meta- als auch in para-Stellung lokalisiert. Daher ist eine direkte Zuordnung der Signale für den phenanthrolinartigen Liganden erschwert.

4.6.13. Synthese von Bis(4,4'-di-^{tert}-butyl-2,2'-bipyridyl)-(benzodipyridophenazin)-ruthenium-dihexafluorophosphat

Eine Suspension aus $\text{Ru}(\text{tbbpy})_2\text{Cl}_2$ (0.284 g, 0.4 mmol) und bdppz (0.166 g, 0.5 mmol) in einer mit Argon entgasten Mischung aus Ethanol/Wasser (80 ml/20 ml) wird inert über das Wochenende am

Rückfluss erhitzt. Danach wird der Großteil des Lösungsmittelgemisches durch Kälte-destillation entfernt, ca. 10 ml entgastes Wasser dazugegeben und die wässrige Lösung



klarfiltriert. Bei Zugabe von Ammoniumhexafluorophosphat fällt ein rotbrauner Niederschlag aus, der auf einer Fritte gesammelt, mit Wasser und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Für eine weitere Reinigung kann man eine Kristallisation aus Chloroform durchführen, was ein sehr sauberes Produkt liefert.

Ausbeute: 0.308 g (60 %)

$M(C_{58}H_{60}N_8P_2F_{12}Ru \cdot 1.5xH_2O) = 1287.1 \text{ g/mol}$

EA: berechnet: C 54.12, H 4.93, N 8.71 %

gefunden: C 53.89, H 4.86, N 8.69 %

UV/vis: $\lambda_{\max}(CH_3CN) = 443 \text{ nm}$; $\lambda_{\max}(CH_2Cl_2) = 446 \text{ nm}$

Emission: $\lambda_{em}(CH_3CN) = 625 \text{ nm}$; $\lambda_{em}(CH_2Cl_2) = 610 \text{ nm}$

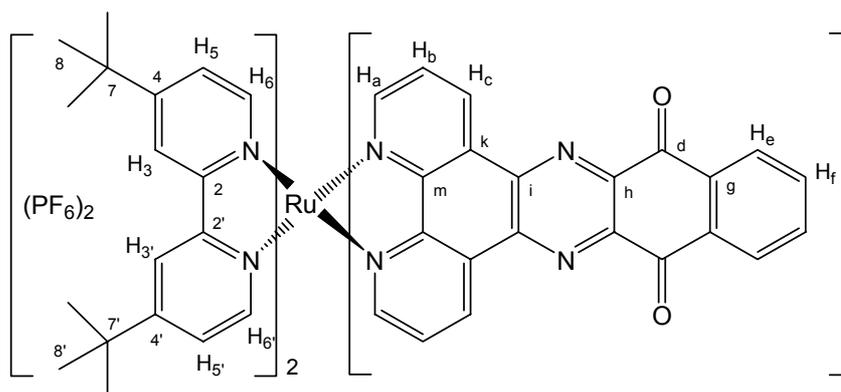
MS (ESI in Methanol): $m/z = 477$ (15 %) $[M-2PF_6-CH_3]^{2+}$, 485 (50 %) $[(M-2PF_6)/2]^{2+}$, 1115 (100 %) $[M-PF_6]^+$, 1145 (30 %) $[M-PF_6+MeOH]^+$, 2375 (10 %) $[2M-PF_6]^+$

1H -NMR (200 MHz, CD_3CN , 300 K): $\delta = 9.60$ (dd, 2H, $J = 1.4$ und 8.2 Hz, H_c), 9.07 (s, 2H, H_d), 8.53 (d, 2H, $J = 1.8$ Hz, H_3), 8.50 (d, 2H, $J = 1.8$ Hz, $H_{3'}$), 8.33 (m, 2H, H_e), 8.11 (dd, 2H, $J = 5.4$ und 1.4 Hz, H_a), 7.87 (dd, 2H, $J = 5.4$ und 8.2 Hz, H_b), 7.72 (m, 2H, H_f), 7.69 (d, 2H, $J = 6.0$ Hz, H_6), 7.65 (d, 2H, $J = 6.0$ Hz, $H_{6'}$), 7.48 (dd, 2H, $J = 6.0$ und 1.8 Hz, H_5), 7.27 (dd, 2H, $J = 6.0$ und 1.8 Hz, $H_{5'}$), 1.45 (s, 18H, H_8 oder $H_{8'}$), 1.36 (s, 18H, H_8 oder $H_{8'}$) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, CD_3CN , 300 K): $\delta = 30.43$ (C_8 oder $C_{8'}$), 30.52 (C_8 oder $C_{8'}$), 36.30 (C_7 oder $C_{7'}$), 36.39 (C_7 oder $C_{7'}$), 122.57 (C_3 oder $C_{3'}$), 122.65 (C_3 oder $C_{3'}$), 125.60 (C_5 oder $C_{5'}$), 125.71 (C_5 oder $C_{5'}$), 128.48 (C_b), 128.96 (C_e), 129.06 (C_d), 129.48 (C_f), 131.89 (C_k), 134.09 (C_c), 135.98 (C_g), 139.39 (C_h), 141.57 (C_i), 152.07 (C_6 oder $C_{6'}$), 152.13 (C_m), 152.42 (C_6 oder $C_{6'}$), 154.47 (C_a), 157.87 (C_2 oder $C_{2'}$), 158.01 (C_2 oder $C_{2'}$), 163.73 (C_4 oder $C_{4'}$), 163.80 (C_4 oder $C_{4'}$) ppm.

4.6.14. Synthese von Bis(4,4'-di-^{tert}butyl-2,2'-bipyridyl)-(dipyridobenzophenazinchinon)-ruthenium-dihexafluorophosphat

In einem Schlenkgefäß wird eine Lösung des Komplexes $[(tbbpy)_2Ru(bdppz)](PF_6)_2$ in Acetonitril für einen Tag an Luft mit einem LED-Strahler ($\lambda = 470 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$) bestrahlt. Danach wird das Lösungsmittel entfernt und



der Rückstand in Aceton/Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: quantitativ

$M(C_{58}H_{58}N_8O_2P_2F_{12}Ru \cdot 3xH_2O) = 1344.1 \text{ g/mol}$

EA: berechnet: C 51.82, H 4.80, N 8.34 %

gefunden: C 51.39, H 4.77, N 7.86 %

UV/vis: $\lambda_{\max}(CH_3CN) = 444$ (23300) nm; $\lambda_{\max}(CH_2Cl_2) = 446$ (19400) nm

Emission: keine

MS (ESI in Methanol): $m/z = 492$ (15 %) $[M-2PF_6-CH_3]^{2+}$, 500 (10 %) $[(M-2PF_6)/2]^{2+}$, 999 (10 %) $[M-2PF_6+H]^+$, 1145 (100 %) $[M-PF_6]^+$

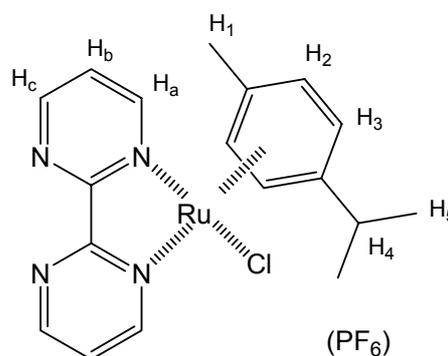
1H -NMR (400 MHz, CD_3CN , 300 K): $\delta = 9.63$ (d, 2H, $J = 8.0$ Hz, H_c), 8.64 (d, 2H, $J = 2.0$ Hz, H_3), 8.60 (d, 2H, $J = 2.0$ Hz, H_3'), 8.46 (m, 2H, H_e), 8.25 (d, 2H, $J = 5.2$ Hz, H_a), 8.04 (m, 2H, H_f), 7.98 (dd, 2H, $J = 5.2$ und 8.0 Hz, H_b), 7.68 (d, 2H, $J = 6.0$ Hz, H_6), 7.57 (d, 2H, $J = 6.0$ Hz, H_6'), 7.48 (dd, 2H, $J = 6.0$ und 2.0 Hz, H_5), 7.23 (dd, 2H, $J = 6.0$ und 2.0 Hz, H_5'), 1.45 (s, 18H, H_8 oder H_8'), 1.35 (s, 18H, H_8 oder H_8') ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, CD_3CN , 300 K): $\delta = 30.44$ (C_8 oder C_8'), 30.53 (C_8 oder C_8'), 36.30 (C_7), 36.40 (C_7), 122.55 (C_3 oder C_3'), 122.65 (C_3 oder C_3'), 125.50 (C_5), 125.72 (C_5), 128.66 (C_e und C_b), 130.79 (C_k), 134.83 (C_g und C_c), 136.57 (C_f), 143.42 (C_i), 146.26 (C_h), 152.00 (C_m), 152.10 (C_6), 152.51 (C_6'), 155.74 (C_a), 157.79 (C_2'), 158.02 (C_2), 163.78 (C_4'), 163.89 (C_4), 181.71 (C_d) ppm.

Kristalle, die einer Röntgenkristallstrukturanalyse zugänglich waren, konnten aus einer Mischung aus Aceton/Wasser erhalten werden.

4.6.15. Synthese von Chloro-(2,2'-bipyrimidin)-(cymol)-ruthenium-monohexafluorophosphat

Eine Suspension aus $Ru_2(cymol)_2Cl_4$ (194 mg, 0.32 mmol) und bpym (100 mg, 0.63 mmol) in 50 ml Toluol wird für 3 Stunden am Rückfluss erhitzt. Der ausgefallene schwarze Feststoff wird abfiltriert und mit Pentan gewaschen. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt in einer Mischung aus 10 ml Ethanol und 30 ml THF aufgenommen, klarfiltriert und das Lösungsmittelgemisch am Rotationsverdampfer wieder entfernt. Anschließend wird der Rückstand in einer Methanol/Wasser-Mischung aufgenommen und durch Zugabe von Ammoniumhexafluorophosphat fällt ein brauner Niederschlag aus. Dieser wird abfiltriert und noch einmal aus Aceton/Wasser umkristallisiert.



Ausbeute: 181 mg (50 %)

$M(C_{18}H_{20}N_4PF_6RuCl) = 573.8$ g/mol

EA: berechnet: C 37.67, H 3.51, N 9.77 %

gefunden: C 37.71, H 3.58, N 9.75 %

UV/vis: $\lambda_{max}(CH_3CN) = 308$ (16800), 400 (sh, 6900) nm; in CH_2Cl_2 zu gering löslich

Emission: keine

MS (FAB in nba): $m/z = 428$ (100 %) $[M-PF_6]^+$, 522 (10 %) $[M-Cl-CH_3]^+$

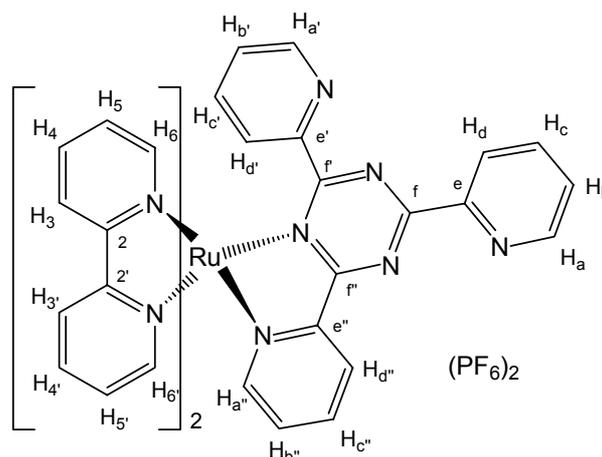
1H -NMR (200 MHz, d_6 -Aceton, 300 K): $\delta = 9.91$ (dd, 2H, $J = 2.0$ und 5.8 Hz, H_c), 9.33 (dd, 2H, $J = 2.0$ und 4.8 Hz, H_a), 8.02 (dd, 2H, $J = 4.8$ und 5.8 Hz, H_b), 6.33 (d, 2H,

$J = 6.6 \text{ Hz}$, H_2 oder H_3), 6.14 (d, 2H, $J = 6.6 \text{ Hz}$, H_2 oder H_3), 2.93 (septett, 1H, $J = 7.0 \text{ Hz}$, H_4), 2.29 (s, 3H, H_1), 1.20 (d, 6H, $J = 7.0 \text{ Hz}$, H_5) ppm.

Kristalle, die einer Röntgenkristallstrukturanalyse zugänglich waren, konnten durch Dampfdiffusion von Diethylether in eine acetonische Lösung erhalten werden.

4.6.16. Synthese von Bis(2,2'-bipyridyl)-(tris(2-pyridyl)triazin)-ruthenium-dihexafluorophosphat

Eine Suspension aus $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ (0.145 g, 0.3 mmol) und tpt (0.125 g, 0.4 mmol) wird in einer Mischung aus Ethanol/Wasser (40 ml/20 ml) über Nacht am Rückfluss erhitzt. Danach wird der Großteil des Ethanols am Rotationsverdampfer entfernt und die wässrige Lösung klarfiltriert. Durch Zugabe von Ammoniumhexafluorophosphat fällt ein rotbrauner Niederschlag



aus, der auf einer Fritte gesammelt, mit Wasser und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Das Rohprodukt kann durch Umkristallisation in Ethanol/Aceton weiter gereinigt werden.

Ausbeute: 0.168 g (55 %)

$M(\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{N}_{10}\text{P}_2\text{F}_{12}\text{Ru} \cdot 0.5\text{xH}_2\text{O}) = 1024.7 \text{ g/mol}$

EA: berechnet: C 44.54, H 2.85, N 13.67 %

gefunden: C 44.82, H 2.88, N 13.39 %

UV/vis: $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_3\text{CN}) = 434$ (10500), 490 (sh, 7100) nm;

$\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 435$ (13600), 500 (sh, 9700) nm

Emission: $\lambda_{\text{em}}(\text{CH}_3\text{CN}) = 730 \text{ nm}$ (schwach); $\lambda_{\text{em}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 712 \text{ nm}$ (schwach)

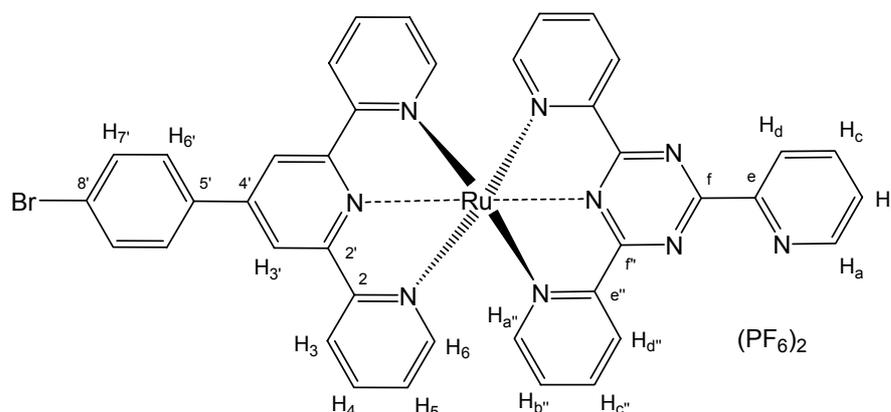
MS (ESI in Methanol): $m/z = 300$ (100 %) $[(\text{M}-2\text{PF}_6-\text{bpy}+\text{MeOH})/2]^{2+}$, 363 (10 %) $[(\text{M}-2\text{PF}_6)/2]^{2+}$, 871 (40 %) $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CD_3CN , 300 K): $\delta = 9.21$ (d, 1H, $J = 8.0 \text{ Hz}$, H_3), 9.02 (d, 1H, $J = 5.2 \text{ Hz}$, $H_{a'}$), 8.91 (d, 1H, $J = 4.4 \text{ Hz}$, H_a), 8.77 (d, 1H, $J = 8.0 \text{ Hz}$, H_d), 8.53 (d, 1H, $J = 8.4 \text{ Hz}$, $H_{d'}$), 8.48 (d, 1H, $J = 8.0 \text{ Hz}$, $H_{3'}$), 8.41 (d, 1H, $J = 8.0 \text{ Hz}$, $H_{3''}$), 8.28 (m, 1H, H_4), 8.23 (d, 1H, $J = 4.0 \text{ Hz}$, $H_{d''}$), 8.17 (m, 1H, $H_{c'}$), 8.10 (m, 3H, $H_{3''}$ und $H_{4''}$ und H_c), 8.02 (m, 1H, $H_{4'}$), 7.66 (m, 4H, H_6 und H_b und $H_{4''}$ und $H_{6''}$), 7.60 (m, 1H, H_5), 7.57 (m, 1H, $H_{b'}$), 7.51 (m, 1H, $H_{c''}$), 7.45 (m, 1H, $H_{5'}$), 7.40 (d, 1H, $J = 5.6 \text{ Hz}$, $H_{6'}$), 7.28 (m, 1H, $H_{5''}$), 7.18 (m, 2H, $H_{b''}$ und $H_{a''}$), 7.03 (d, 1H, $J = 5.6 \text{ Hz}$, $H_{6''}$), 6.86 (m, 1H, $H_{5''}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, CD_3CN , 300 K): $\delta = 123.97$ ($\text{C}_{\text{a}''}$), 124.01 ($\text{C}_{3''}$), 125.08 ($\text{C}_{\text{d}'}$), 125.18 ($\text{C}_{3''}$), 125.35 ($\text{C}_{3'}$), 126.83 (C_{d}), 126.86 ($\text{C}_{\text{b}''}$), 127.75 ($\text{C}_{5''}$), 127.91 ($\text{C}_{\text{b}'}$), 128.61 ($\text{C}_{5'}$), 128.70 ($\text{C}_{5''}$), 128.84 (C_{b}), 130.08 (C_3), 131.71 (C_5), 137.78 ($\text{C}_{4''}$), 138.39 ($\text{C}_{\text{c}''}$), 138.71 (C_{c}), 139.16 ($\text{C}_{\text{c}'}$), 139.25 ($\text{C}_{4'}$ und $\text{C}_{4''}$), 139.47 (C_4), 150.42 ($\text{C}_{\text{d}''}$), 151.75 (C_{a}), 151.85 (C_{e}), 152.39 ($\text{C}_{6'}$), 152.43 ($\text{C}_{6''}$), 153.24 ($\text{C}_{6''}$), 153.60 (C_6), 154.71 ($\text{C}_{\text{e}''}$), 155.53 (C_2), 156.21 ($\text{C}_{\text{a}'}$), 157.09 ($\text{C}_{2''}$), 157.55 ($\text{C}_{\text{e}'}$), 158.08 (C_2), 158.19 ($\text{C}_{2''}$), 169.66 (C_{f}), 175.23 ($\text{C}_{\text{f}''}$), 178.36 (C_{f}) ppm.

4.6.17. Synthese von (Bromphenylterpyridin)-(tris(2-pyridyl)triazin)-ruthenium-dihexafluorophosphat

Eine Suspension aus (BrPhtpy)RuCl₃ (178 mg, 0.3 mmol) und tpt (94 mg, 0.3 mmol) wird in einer Mischung aus Ethanol/Wasser (50 ml/10 ml) für zwei Tage am Rückfluss erhitzt. Danach wird der Großteil des Ethanols am



Rotationsverdampfer entfernt. Durch Zugabe von Ammoniumhexafluorophosphat fällt ein rotvioletter Niederschlag aus, der auf einer Fritte gesammelt, mit Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet wird. Das Rohprodukt wird auf eine Kieselgelsäule aufgetragen und nacheinander mit folgenden Lösungsmittelgemischen gewaschen. Zuerst wird mit reinem Acetonitril gespült, wobei eine rote Bande eluiert, die dem homoleptischen (BrPhtpy)₂Ru-Komplex durch ^1H -NMR-Spektroskopie zugeordnet werden kann. Danach wird mit Acetonitril/Wasser (7:1) gespült, wobei mehrere kleine, oft violette, Banden zu sehen sind, die nicht weiter charakterisiert wurden. Bei Zugabe einer Mischung aus Acetonitril/Wasser/gesättigte KNO₃-Lösung (7:1:0,2) wird eine rot-violette Bande eluiert, die das gewünschte Produkt enthält. Zusätzlich läuft dahinter eine rote Bande, aus der der homoleptische (tpt)₂Ru-Komplex isoliert werden kann. Der gewünschte heteroleptische Komplex kann durch Umfällen aus Wasser/Ethanol/Acetonitril und Ammoniumhexafluorophosphat in guter Reinheit erhalten werden.

Ausbeute: 116 mg (35 %)

$M(\text{C}_{39}\text{H}_{26}\text{N}_9\text{P}_2\text{F}_{12}\text{RuBr}\cdot 1\text{xH}_2\text{O}) = 1109.6 \text{ g/mol}$

EA: berechnet: C 42.21, H 2.54, N 11.36 %

gefunden: C 42.16, H 2.60, N 11.40 %

UV/vis: $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_3\text{CN}) = 481$ (19800) nm; $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 482$ nm

Emission: $\lambda_{em}(CH_3CN) = 718 \text{ nm}$ (schwach); $\lambda_{em}(CH_2Cl_2) = 705 \text{ nm}$ (sehr schwach)

MS (ESI in Methanol): $m/z = 401$ (100 %) $[(M-2PF_6)/2]^{2+}$, 802 (10 %) $[M-2PF_6+H]^+$, 947 (30 %) $[M-PF_6]^+$

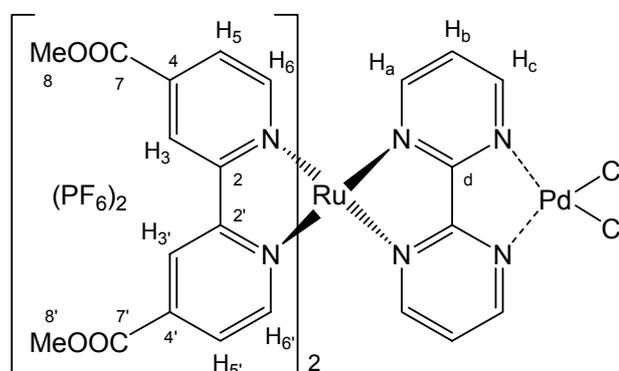
1H -NMR (400 MHz, CD_3CN , 300 K): $\delta = 9.17$ (d, 1H, $J = 8.0 \text{ Hz}$, H_d), 9.09 (m, 3H, $H_{d''}$ und H_a), 9.06 (s, 2H, $H_{3'}$), 8.69 (d, 2H, $J = 8.0 \text{ Hz}$, H_3), 8.28 (m, 1H, H_c), 8.17 (m, 4H, $H_{c''}$ und $H_{6'}$), 7.99 (m, 4H, $H_{7'}$ und H_4), 7.82 (m, 1H, H_b), 7.70 (d, 2H, $J = 5.2 \text{ Hz}$, $H_{a''}$), 7.48 (m, 4H, $H_{b''}$ und H_6), 7.16 (m, 2H, H_5) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, CD_3CN , 300 K): $\delta = 122.59$ ($C_{3'}$), 125.51 (C_8), 125.64 (C_3), 126.71 (C_d), 128.33 (C_5), 128.49 (C_b), 128.96 ($C_{d''}$), 130.62 (C_6'), 131.52 ($C_{b''}$), 133.64 (C_7'), 136.72 (C_5'), 138.86 (C_c), 139.47 (C_4), 139.69 ($C_{c''}$), 149.04 (C_4'), 151.79 (C_a), 153.10 (C_e), 154.17 (C_6), 155.07 ($C_{e''}$), 155.15 ($C_{a''}$), 156.24 (C_2'), 158.86 (C_2), 168.71 (C_f), 171.78 ($C_{f''}$) ppm.

4.7. Synthese der Ruthenium-Palladium-Komplexverbindungen

4.7.1. Synthese von Ruthenium-bis(4,4'-dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridyl)- (μ -2,2'-bipyrimidin)-(dichloropalladium)-dihexafluorophosphat

Eine Lösung aus $[Ru(dmcb)_2(bpym)](PF_6)_2$ (0.109 g, 0.1 mmol) und $(CH_3CN)_2PdCl_2$ (0.029 g, 0.11 mmol) in 30 ml Dichlormethan wird für 8 Stunden am Rückfluss erhitzt. Dabei scheidet sich ein rötlich brauner Niederschlag ab, der abfiltriert, mit Dichlormethan gewaschen und an Luft getrocknet wird.



Ausbeute: 0.093 g (73 %)

$M(C_{36}H_{30}N_8O_8P_2F_{12}Cl_2RuPd \cdot 3xH_2O) = 1325.0 \text{ g/mol}$

EA: berechnet: C 32.63, H 2.74, N 8.46 %

gefunden: C 32.87, H 2.84, N 8.20 %

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(C=O) = 1732 \text{ cm}^{-1}$ (s)

UV/vis: $\lambda_{max}(CH_3CN) = 434$ (16100) nm; $\lambda_{max}(CH_2Cl_2) = 445$ nm

Emission: $\lambda_{em}(CH_3CN) = 627 \text{ nm}$ (schwach); $\lambda_{em}(CH_2Cl_2) = 629 \text{ nm}$ (schwach)

MS (ESI in Methanol): $m/z = 402$ (100 %) $[(M-2PF_6-PdCl_2)/2]^{2+}$, 981 (10 %) $[M-2PF_6- H]^+$, 1127 (10 %) $[M-PF_6]^+$

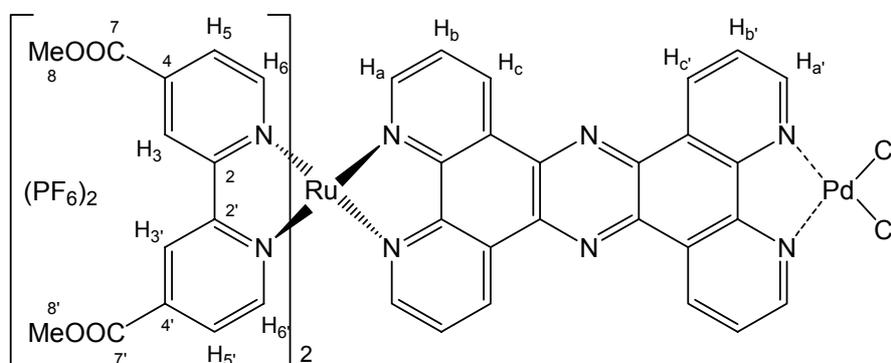
1H -NMR (400 MHz, CD_3CN , 300 K): $\delta = 9.19$ (dd, 2H, $J = 5.6$ und 1.6 Hz , H_c), 9.06 (d, 2H, $J = 1.6 \text{ Hz}$, H_3), 9.04 (s, 2H, $H_{3'}$), 8.41 (d, 2H, $J = 5.6 \text{ Hz}$, H_6), 8.21 (dd, 2H, $J = 6.0$ und

1.6 Hz, H_a), 7.97 (dd, 2H, J = 5.6 und 1.6 Hz, H₅), 7.82 (m, 6H, H_b und H_{5'} und H_{6'}), 4.01 (s, 6H, H₈ oder H_{8'}), 3.98 (s, 6H, H₈ oder H_{8'}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CD₃CN, 300 K): δ = 54.09 (C₈ oder C_{8'}), 54.13 (C₈ oder C_{8'}), 124.86 (C₃ oder C_{3'}), 125.06 (C₃ oder C_{3'}), 127.62 (C_{5'}), 127.73 (C_b), 128.28 (C₅), 140.80 (C₄ oder C_{4'}), 140.85 (C₄ oder C_{4'}), 154.81 (C_{6'}), 157.01 (C₆), 157.36 (C_c), 157.75 (C₂), 158.62 (C_{2'}), 162.99 (C_a), 164.58 (C₇ oder C_{7'}), 164.72 (C₇ oder C_{7'}), 166.45 (C_d) ppm.

4.7.2. Synthese von Ruthenium-bis(4,4'-dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridyl)- (μ-tetrapyridophenazin)-(dichloropalladium)-dihexafluorophosphat

Eine Lösung aus [Ru(dmcb)₂(tpphz)](PF₆)₂ (132 mg, 0.1 mmol) und (CH₃CN)₂PdCl₂ (31 mg, 0.12 mmol) in 50 ml Acetonitril wird für zwei Tage bei 40°C gerührt. Anschließend wird das gesamte Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen, der entstandene Niederschlag in Aceton suspendiert und über ein Faltenfilter filtriert. Der rotbraune Nieder-



schlag wird mit wenig Aceton gewaschen und anschließend mit Acetonitril vom Filter heruntergespült. Das gewünschte Produkt kann jetzt durch Fällung mit Ethanol gewonnen werden. Filtrieren, Waschen mit Ethanol und Diethylether sowie Trocknen an Luft liefert ein rotbraunes Pulver.

Ausbeute: 110 mg (70 %)

$M(C_{52}H_{36}N_{10}O_8P_2F_{12}Cl_2RuPd \cdot 4xH_2O) = 1569.3 \text{ g/mol}$

EA: berechnet: C 39.80, H 2.83, N 8.93 %

gefunden: C 39.30, H 2.98, N 9.02 %

IR (KBr, cm⁻¹): ν(C=O) = 1729 cm⁻¹ (s)

UV/vis: λ_{max}(CH₃CN) = 466 (24800) nm; in CH₂Cl₂ nicht löslich

Emission: λ_{em}(CH₃CN) = 636 nm

MS (ESI in Methanol/Acetonitril): m/z = 515 (100 %) [(M-2PF₆-PdCl₂)/2]²⁺, 1135 (20 %) [M-2PF₆-2Cl]⁺, 1175 (20 %) [M-PF₆-PdCl₂]⁺, 1370 (20 %) [M-PF₆+H₂O]⁺

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN/CF₃COOD, 300 K): δ = 9.93 (d, 2H, J = 8.0 Hz, H_c), 9.39 (d, 2H, J = 8.0 Hz, H_{c'}), 9.14 (s, 2H, H_{3'}), 9.10 (s, 2H, H₃), 9.00 (s(b), 2H, H_{a'}), 8.33 (d, 2H, J = 5.2 Hz, H_a), 8.26 (m, 2H, H₆), 8.10 (m, 6H, H_b und H_{b'} und H_{6'}), 7.91 (d, 2H, J = 5.2 Hz, H₅), 7.76 (d, 2H, J = 6.0 Hz, H₅), 4.03 (s, 6H, H₈ oder H_{8'}), 3.94 (s, 6H, H₈ oder H_{8'}) ppm.

4.7.3. *Synthese von Ruthenium-(bromphenylterpyridin)-(μ -tris(2-pyridyl)triazin)-(dichloropalladium)-dihexafluorophosphat*



(50 mg, 0.046 mmol) und

$(\text{ACN})_2\text{PdCl}_2$ (13 mg,

0.05 mmol) werden in

50 ml entgastem

Dichlormethan für zwei

Stunden unter Schutzgas-

atmosphäre am Rückfluss

erhitzt. Der ausgefallene violette Niederschlag wird abfiltriert, mit Dichlormethan gewaschen und getrocknet. Aus dem Filtrat lässt sich nach dem Einengen noch eine weitere Fraktion gewinnen, die mit der ersten Fraktion vereint werden kann. Umkristallisation aus Aceton/Wasser liefert ein tief rotviolettes Pulver.

Ausbeute: 51 mg (70 %)

$M(\text{C}_{39}\text{H}_{26}\text{N}_9\text{P}_2\text{F}_{12}\text{Cl}_2\text{BrRuPd}) = 1268.9 \text{ g/mol}$

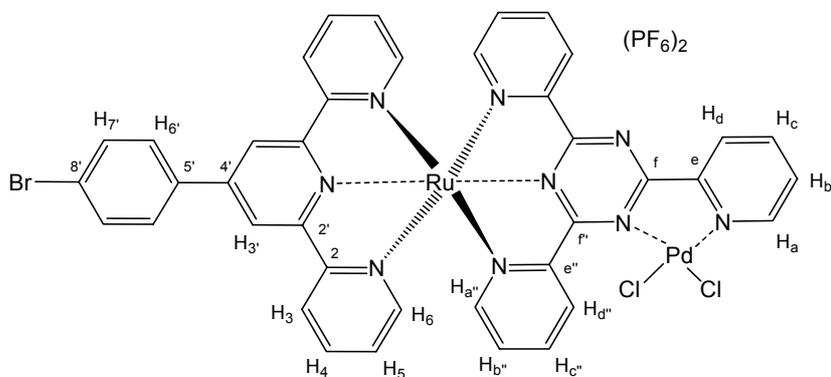
UV/vis: $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_3\text{CN}) = 483 (24000) \text{ nm}$; $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 490 (29000) \text{ nm}$

Emission: $\lambda_{\text{em}}(\text{CH}_3\text{CN}) = 664 \text{ nm}$ (schwach); in CH_2Cl_2 keine Emission

MS (ESI in Methanol/Acetonitril): $m/z = 401 (100 \%) [(M-2\text{PF}_6-\text{PdCl}_2)/2]^{2+}$, 489 (10 %)

$[M-2\text{PF}_6]^{2+}$, 946 (30 %) $[M-\text{PF}_6-\text{PdCl}_2]^+$, 1026 (50 %) $[M-2\text{PF}_6+\text{H}_2\text{O}+\text{MeOH}]^+$

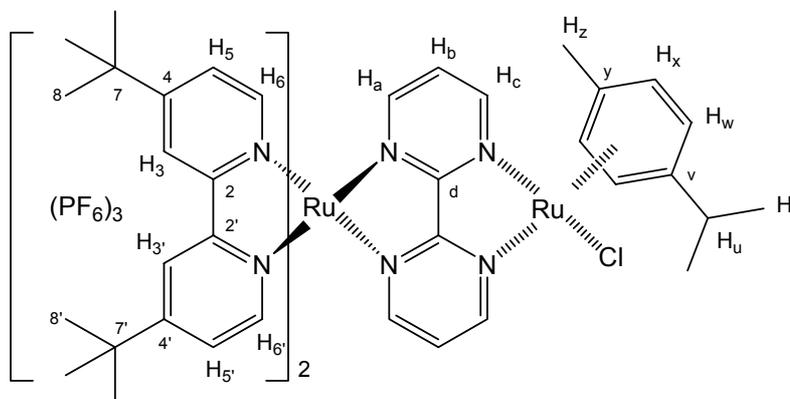
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN , 300 K): $\delta = 9.42$ (d, 2H, $J = 8.0 \text{ Hz}$, $\text{H}_{\text{d}''}$), 9.34 (d, 1H, $J = 6.0 \text{ Hz}$, H_{a} oder H_{d}), 9.07 (s, 2H, $\text{H}_{3'}$), 8.90 (d, 1H, $J = 7.6 \text{ Hz}$, H_{a} oder H_{d}), 8.69 (d, 2H, $J = 8.0 \text{ Hz}$, H_3), 8.41 (m, 1H, H_{c}), 8.19 (m, 4H, $\text{H}_{6'}$ und $\text{H}_{\text{c}''}$), 7.98 (m, 4H, $\text{H}_{7'}$ und H_4), 7.89 (m, 1H, H_{b}), 7.76 (d, 2H, $J = 6.4 \text{ Hz}$, $\text{H}_{\text{a}''}$), 7.51 (m, 4H, H_6 und $\text{H}_{\text{b}''}$), 7.17 (m, 2H, H_5) ppm.



4.8. Synthese der Ruthenium-Ruthenium-Komplexverbindungen

4.8.1. Synthese von Ruthenium-bis(4,4'-di-^{tert}butyl-2,2'-bipyridyl)-(μ-2,2'-bipyrimidin)-(chloro-cymol)-ruthenium)-trihexafluorophosphat

Eine Lösung aus
 $[\text{Ru}(\text{tbbpy})_2(\text{bpym})](\text{PF}_6)_2$
 (304 mg, 0.28 mmol) und
 $[(\text{Cymol})_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4]$ (92 mg,
 0.15 mmol) in 70 ml Ethanol und
 10 ml Wasser wird für drei Tage
 am Rückfluss erhitzt.
 Anschließend wird noch etwas



Ammoniumhexafluorophosphat zugegeben und der Großteil des Ethanols am Rotationsverdampfer abgezogen. Der ausgefallene dunkelgrüne Niederschlag wird isoliert und in Aceton/Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 361 mg (85 %)

$M(\text{C}_{54}\text{H}_{68}\text{N}_8\text{P}_3\text{F}_{18}\text{ClRu}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}) = 1519.6 \text{ g/mol}$

EA: berechnet: C 42.68, H 4.64, N 7.38 %

gefunden: C 42.58, H 4.65, N 7.33 %

UV/vis: $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_3\text{CN}) = 416 (19100), 586 (4000) \text{ nm};$

$\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 416 (24900), 591 (7600) \text{ nm}$

Emission: $\lambda_{\text{em}}(\text{CH}_3\text{CN}) = 686 \text{ nm (schwach)}; \lambda_{\text{em}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 651 \text{ nm (schwach)}$

MS (ESI in Methanol): $m/z = 398 (40 \%) [(M-3\text{PF}_6-\text{Ru}(\text{cymol})\text{Cl})/2]^{2+}, 941 (100 \%)$
 $[\text{M}-2\text{PF}_6-\text{Ru}(\text{cymol})\text{Cl}]^+, 1243 (60 \%) [\text{M}-2\text{PF}_6+\text{MeOH}]^+, 1357 (10 \%) [\text{M}-\text{PF}_6]^+$

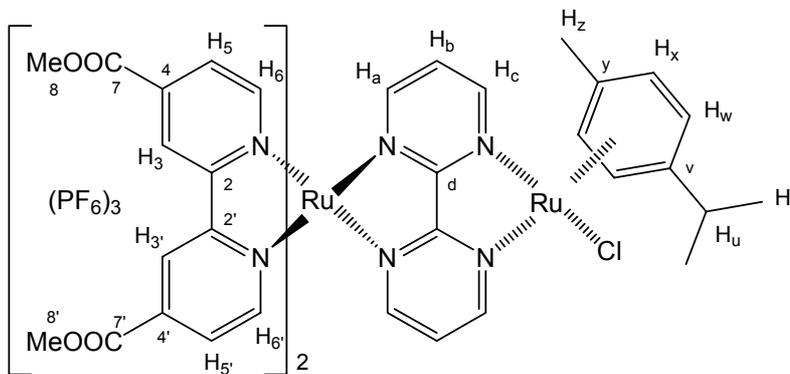
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN , 300 K): $\delta = 9.48 (\text{m}, 2\text{H}, \text{H}_c \text{ und } \text{H}_{c'})$, $8.49 (\text{m}, 2\text{H}, \text{H}_3 \text{ und } \text{H}_{3'})$, $8.40 (\text{m}, 2\text{H}, \text{H}_{3''} \text{ und } \text{H}_{3'''})$, $8.21 (\text{dd}, 1\text{H}, J = 1.2 \text{ und } 5.6 \text{ Hz}, \text{H}_a)$, $8.12 (\text{dd}, 1\text{H}, J = 1.2 \text{ und } 5.6 \text{ Hz}, \text{H}_{a'})$, $8.05 (\text{d}, 1\text{H}, J = 6.0 \text{ Hz}, \text{H}_6)$, $7.76 (\text{m}, 2\text{H}, \text{H}_b \text{ und } \text{H}_{b'})$, $7.50 (\text{dd}, 1\text{H}, J = 2.0 \text{ und } 6.0 \text{ Hz}, \text{H}_5)$, $7.43 (\text{m}, 4\text{H}, \text{H}_{6''} \text{ und } \text{H}_{6'''} \text{ und } \text{H}_{5''} \text{ und } \text{H}_{5'''})$, $7.31 (\text{m}, 2\text{H}, \text{H}_{6'''} \text{ und } \text{H}_{5''})$, $6.09 (\text{m}, 2\text{H}, \text{H}_w)$, $5.99 (\text{m}, 2\text{H}, \text{H}_x)$, $2.89 (\text{septett}, 1\text{H}, J = 6.8 \text{ Hz}, \text{H}_u)$, $2.23 (\text{s}, 3\text{H}, \text{H}_z)$, 1.45 und 1.40 und 1.39 und $1.36 (4\text{xs}, 36\text{H}, \text{H}_8-\text{H}_{8''''})$, $1.22 (\text{d}, 3\text{H}, J = 6.8 \text{ Hz}, \text{H}_t \text{ oder } \text{H}_{t'})$, $1.21 (\text{d}, 3\text{H}, J = 6.8 \text{ Hz}, \text{H}_t \text{ oder } \text{H}_{t'})$ ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CD_3CN , 300 K): $\delta = 19.52 (\text{C}_z)$, $22.92 (\text{C}_t \text{ und } \text{C}_{t'})$, 31.02 und $31.12 (\text{C}_8 - \text{C}_{8''''})$, $32.81 (\text{C}_u)$, 37.04 und $37.12 (\text{C}_7 - \text{C}_{7''''})$, $86.42 (\text{C}_w)$, $86.72 (\text{C}_x \text{ oder } \text{C}_{x'})$, $86.82 (\text{C}_x \text{ oder } \text{C}_{x'})$, $104.47 (\text{C}_y)$, $110.49 (\text{C}_v)$, $123.52 (\text{C}_3 - \text{C}_{3''''})$, 126.42 und 126.54 und $126.58 (\text{C}_5 - \text{C}_{5''''})$, $127.97 (\text{C}_b \text{ oder } \text{C}_{b'})$, $128.09 (\text{C}_b \text{ oder } \text{C}_{b'})$, $152.51 (\text{C}_6)$, $152.93 (\text{C}_{6''})$, $153.34 (\text{C}_{6''})$, $154.85 (\text{C}_6)$, 157.99 und 158.02 und 158.22 und $158.30 (\text{C}_2 - \text{C}_{2''''})$, $161.77 (\text{C}_c \text{ oder } \text{C}_{c'})$,

162.04 (C_c oder C_c'), 163.22 (C_a und C_a'), 165.44 und 165.53 und 165.59 ($C_4 - C_4'''$), 166.43 (C_d oder C_d'), 166.53 (C_d oder C_d') ppm.

4.8.2. *Synthese von Ruthenium-bis(4,4'-dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridyl)-*
(μ -2,2'-bipyrimidin)-(chloro-(cymol)-ruthenium)-trihexafluorophosphat

Eine Lösung aus
[Ru(dmcb)₂(bpym)](PF₆)₂
(110 mg, 0.1 mmol) und
[(Cymol)₂Ru₂Cl₄] (31 mg,
0.05 mmol) in 30 ml Acetonitril
und 10 ml Wasser wird unter
Argon für zwei Tage am
Rückfluss erhitzt. Danach wird



etwas Ammoniumhexafluorophosphat dazugegeben und mittels Kälte­destillation der Großteil des Lösungsmittelgemisches abgezogen. Der ausgefallene dunkelrote Niederschlag wird isoliert, mit Wasser, Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der so erhaltene Feststoff ist noch leicht verunreinigt und muss aus Aceton/Wasser umkristallisiert werden.

Ausbeute: 60 mg (40 %)

$M(C_{46}H_{44}N_8O_8P_3F_{18}ClRu_2) = 1509.4 \text{ g/mol}$

UV/vis: $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_3\text{CN}) = 436 (23400), 535 (\text{sh}, 7400) \text{ nm}$

$\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 433 (17100), 535 (\text{sh}, 5100) \text{ nm}$

Emission: $\lambda_{\text{em}}(\text{CH}_3\text{CN}) = 635 \text{ nm}; \lambda_{\text{em}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 631 \text{ nm}$

MS (ESI in Methanol): $m/z = 402 (100 \%) [(M-3PF_6-Ru(\text{cymol})Cl)/2]^{2+}, 949 (10 \%) [M-2PF_6-Ru(\text{cymol})Cl]^+, 1088 (15 \%) [M-2PF_6-\text{cymol}]^+, 1251 (15 \%) [M-2PF_6+MeOH]^+$

¹H-NMR (200 MHz, CD₃CN, 300 K): $\delta = 9.52 (\text{m}, 2\text{H}, H_c \text{ und } H_c'), 9.05 (\text{m}, 4\text{H}, H_3 - H_3'''), 8.44 (\text{d}, 1\text{H}, J = 5.8 \text{ Hz}, H_6), 8.21 (\text{dd}, 1\text{H}, J = 1.4 \text{ und } 5.8 \text{ Hz}, H_a), 8.09 (\text{dd}, 1\text{H}, J = 1.4 \text{ und } 5.8 \text{ Hz}, H_a'), 8.00 (\text{dd}, 1\text{H}, J = 1.6 \text{ und } 5.8 \text{ Hz}, H_5), 7.78 (\text{m}, 7\text{H}, H_6', H_6''', H_b, H_b', H_5', H_5'', H_5'''), 7.60 (\text{d}, 1\text{H}, J = 5.8 \text{ Hz}, H_6''), 6.10 (\text{m}, 2\text{H}, H_w), 6.02 (\text{m}, 2\text{H}, H_x), 3.99 (\text{m}, 12\text{H}, H_8-H_8'''), 2.90 (\text{septett}, 1\text{H}, J = 7.0 \text{ Hz}, H_u), 2.22 (\text{s}, 3\text{H}, H_z), 1.25 (\text{d}, 3\text{H}, J = 7.0 \text{ Hz}, H_t \text{ oder } H_t'), 1.23 (\text{d}, 3\text{H}, J = 7.0 \text{ Hz}, H_t \text{ oder } H_t'') \text{ ppm.}$

4.9. Fixierung der Rutheniumkomplexe an SOLECTRO-Schichten

Die SOLECTRO-Schichten wurden nach einem Standardverfahren, einem plasma-chemischen Prozess in einem Elektrolytbad, hergestellt.^[233]

Die Fixierung der Rutheniumkomplexe mit entsprechenden Ankerfunktionen an TiO₂-Schichten erfolgt auf zwei leicht unterschiedlichen Wegen. Zum einen können Komplexe mit ungeschützten Ankerfunktionen direkt durch Einlegen einer SOLECTRO-Schicht in eine Acetonitrillösung des Komplexes (ca. 12 h) an die Oberfläche gebunden werden. Dieser Weg wurde für den Komplex [(tbbpy)₂Ru(baphenS)] (**9**) mit Sulfonat-Ankergruppen verfolgt. Für Komplexe mit geschützten Ankerfunktionen bietet sich eine *in-situ*-Entschützung des Komplexes an der Oberfläche an, wie sie für fast alle carboxysubstituierten Systeme durchgeführt wurde. Hierzu wird die SOLECTRO-Schicht erst für ca. 2 h in eine 1,5 M wässrige Natriumhydroxidlösung gelegt. Nach Abspülen der Oberfläche mit Wasser und Trocknen der Schicht im Ofen bei 75°C sind die Oberflächen basisch genug, um eine *in-situ*-Entschützung durchzuführen. Dazu wird die vorbehandelte Schicht (wie vorher) in eine komplexhaltige Acetonitrillösung gelegt. Nach ca. 12 h Einwirkzeit werden die imprägnierten Schichten mit Acetonitril abgespült und erneut im Ofen bei 75°C getrocknet.

Die anschließenden Photostrommessungen wurden von Sven Kriek und Susann Meyer im Institut für Technische Chemie der FSU-Jena durchgeführt.

4.10. Katalytische Reaktionen

4.10.1. Allgemeine Vorschrift für Experimente zur Alkoholoxidation

Die katalytischen Umsetzungen wurden entweder in einem Schlenkgefäß oder einem Schlenktauchreaktor unter inerten Bedingungen durchgeführt. Isopropanol wurde zuvor unter Argon von Magnesium abdestilliert. Eine 0,1 M Natriumhydroxid-haltige Isopropanollösung konnte entweder vor der Reaktion separat hergestellt oder in situ erzeugt werden. Bei Bestrahlungsexperimenten wurde ein LED-Stab ($\lambda = 470 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$) mit 24 Leuchtdioden auf einer Seite des Stabes und einer kommerziellen Stromquelle verwendet. Die Reaktionsmischung wurde mit Hilfe eines Wasserbads auf 25 °C thermostatiert. Die Bildung von Aceton wurde mittels headspace-GC-Analyse durchgeführt, wobei aus dem Gasraum jeweils 20 μl in das GC eingespritzt wurden.

4.10.2. Allgemeine Vorschrift für Experimente zur Wasserstoffproduktion

Die katalytischen Umsetzungen zur Wasserstoffproduktion erfolgten entweder in einem Schlenkgefäß oder in einer neu entwickelten Mikrobestrahlungsapparatur, bei der GC-Vials als Reaktionsgefäße benutzt wurden. Die Vials haben ein Gesamtvolumen von 5 ml und können mit verschiedenen Zusammensetzungen der Lösungsmittel Acetonitril/Wasser/Triethylamin bestückt werden. Der Katalysator wurde entweder direkt eingewogen oder in Form einer Stammlösung in einem bestimmten Lösungsmittel (z. B. Acetonitril) dazugegeben. Die neue Mikrobestrahlungsapparatur besitzt eine Luftkühlung, die das Reaktionsgefäß bei konstanter Raumtemperatur hielt. Die Bestrahlung erfolgte über mehrere Stunden mit einem LED Stab (470 nm) der Firma ELV von der Unterseite der GC-Vials. Anschließend erfolgte die Probenentnahme mittels einer 100 μl Spritze aus dem Gasraum und die Analyse des Wasserstoffgehaltes mittels GC. Die Bestimmung der TON erfolgte mit Hilfe einer zuvor aufgenommenen Kalibrationsgeraden.

Literaturverzeichnis

- [1] N. Armaroli, V. Balzani, *Angew. Chem.*, **2007**, *119*, 52
- [2] Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, „Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffen 2005“; <http://www.bgr.bund.de>
- [3] http://www.welt.de/printwelt/article228733/Mais_bringt_mehr_Rendite_als_Oel_oder_Gold.html
- [4] International Energy Agency IEA, Key World Energy Statistics 2005, <http://www.iea.org>
- [5] N. S. Lewis, D. G. Nocera, *PNAS*, **2006**, *103*(43), 15729
- [6] G. Wong-Foy, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 3494
- [7] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science*, **2005**, *309*, 2040
- [8] DOE Report, „Basic Research needs for Solar Energy Utilization“, **2005**
- [9] J. Zhao, A. Wang, M. A. Green, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2001**, *66*, 27
- [10] J. Zhao, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2004**, *82*, 53
- [11] A. Goetzberger, J. Luther, G. Willeke, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2002**, *74*, 1
- [12] <http://www.ise.fhg.de/isesite/geschaeftsfelder-und-marktbereiche/solarzellen>
- [13] J. Meier, U. Kroll, E. Vallat-Sauvain, J. Spitznagel, U. Graf, A. Shah, *Solar Energy*, **2004**, *77*, 983
- [14] S. Janz, S. Reber, S. W. Glunz, vorgestellt auf der European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, **2006**, Dresden
- [15] T. Buonassisi, A. A. Istratov, M. Heuer, M. A. Marcus, R. Jonczyk, J. Isenberg, B. Lai, Z. Cai, S. Heald, W. Warta, R. Schindler, G. Willeke, E. R. Weber, *J. Appl. Phys.*, **2005**, *97*, 074901
- [16] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nature Mat.*, **2005**, *4*, 864
- [17] C. Yin, B. Pieper, B. Stiller, T. Kietzke, D. Nehera, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *90*, 133502
- [18] E. Zhou, Z. Tan, L. Huo, Y. He, C. Yang, Y. Li, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 26062
- [19] H. Kim, W.-W. So, S.-J. Moon, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2007**, *91*, 581
- [20] G. Li, V. Shrotriya, Y. Yao, J. Huang, Y. Yang, *J. Mater. Chem.*, **2007**, *17*, 3126
- [21] J. G. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, *85*, 5757
- [22] A. Colmann, J. Junge, C. Kayser, U. Lemmer, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *89*, 203506
- [23] N.-K. Persson, O. Inganäs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2006**, *90*, 3491
- [24] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mat.*, **2005**, *15*, 1617
- [25] M. Grätzel, K. Kalyanasundaram, *Curr. Sci.*, **1994**, *66*(10), 706
- [26] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 6382
- [27] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **2004**, *168*, 235
- [28] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **1991**, *353*, 737
- [29] M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*(20), 6841
- [30] W. M. Campbell, A. K. Burell, D. L. Officer, K. W. Jolley, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 1363
- [31] Z.-S. Wang, H. Kawauchi, T. Kashima, H. Arakawa, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 1381
- [32] C. Bauer, G. Boschloo, E. Mukhtar, A. Hafeldt, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 12693

- [33] B. Mahrov, G. Boschloo, A. Hagfeldt, L. Dloczik, T. Dittrich, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, *84*(26), 5455
- [34] X. Ai, J. Guo, N. A. Anderson, T. Lian, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 12795
- [35] B. Gholamkhash, K. Koike, N. Negishi, H. Hori, T. Sano, K. Takeuchi, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 2919
- [36] R. Argazzi, C. A. Bignozzi, T. A. Heimer, F. N. Castellano, G. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 5741
- [37] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, 269
- [38] A. Merrins, C. Kleverlaan, G. Will, S. N. Rao, F. Scandola, D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 2998
- [39] C. Arbour, D. K. Sharma, C. H. Langford, *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 331
- [40] E. Bae, W. Choi, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 14792
- [41] C. She, J. Guo, S. Irle, K. Morokuma, D. L. Mohler, H. Zabri, F. Odobel, K.-T. Youm, F. Liu, J. T. Hupp, T. Lian, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 6832
- [42] M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, T. A. Kaden, M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 4542
- [43] P. J. Cameron, L. M. Peter, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 1447
- [44] M. Gorlov, H. Pettersson, A. Hagfeldt, L. Kloo, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 3566
- [45] T. Kado, K. Soeda, K. Negoro, S. Hayase, *Chem. Lett.*, **2006**, *35*(4), 444
- [46] S. Hattori, Y. Wada, S. Yanagida, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 9648
- [47] V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni, *Chem. Rev.*, **1996**, *96*(2), 759
- [48] J. R. Bolton, M. D. Archer, in: J. R. Bolton, N. Mataga, G. McLendon (Eds.), "*Electron Transfer in Inorganic, Organic, and Biological Systems* (Advances in Chemistry Series 228)", Washington DC, **1991**, 7-23
- [49] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, *84*, 85
- [50] N. Sutin, C. Creutz, *Pure & Appl. Chem.*, **1980**, *52*, 2717
- [51] K. Kalyanasundaram, *Coord. Chem. Rev.*, **1982**, *46*, 159
- [52] V. Balzani, F. Boletta, M. T. Gandolfi, M. Maestri, *Top. Curr. Chem.*, **1978**, *75*, 1
- [53] C. G. Coates, J. Olofsson, M. Coletti, J. J. MacGarvey, B. Onfelt, P. Lincoln, B. Norden, E. Tuite, P. Matousek, A. W. Parker, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 12653
- [54] M. N. Ackermann, L. V. Interrante, *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 3904
- [55] R. M. Hartshorn, J. K. Barton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 5919
- [56] J. C. Chambron, J. P. Sauvage, E. Amouyal, P. Koffi, *New J. Chem.*, **1985**, *9*, 527
- [57] E. Amouyal, A. Homsji, J. C. Chambron, J. P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 1841
- [58] E. J. C. Olson, D. Hu, A. Hörmann, A. M. Jonkman, M. R. Arkin, E. D. A. Stemp, J. K. Barton, P. F. Barbara, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 11458
- [59] R. B. Nair, B. M. Cullum, C. J. Murphy, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 962
- [60] J. R. Schoonover, W. D. Bates, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 6421
- [61] J.-C. Chambron, J.-P. Sauvage, *Chem Phys. Lett.*, **1991**, *182*(6), 603
- [62] V. W. W. Yam, K. K.-W. Lo, K. K. Cheung, R. Y. C. Kong, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, *11*, 1191
- [63] M. K. Brennaman, J. H. Alstrum-Acevedo, C. N. Fleming, P. Jang, T. J. Meyer, J. M. Papanikolas, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 15094

- [64] S. Fantacci, F. De Angelis, A. Sgamellotti, N. Re, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 396, 43
- [65] E. R. Batista, R. L. Martin, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 3128
- [66] R. E. Holmlin, E. D. A. Stemp, J. K. Barton, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 29
- [67] Y. Jenkins, A. E. Friedman, N. J. Turro, J. K. Barton, *Biochemistry*, **1992**, 31, 10809
- [68] C. Turro, S. H. Bossmann, Y. Jenkins, J. K. Barton, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 9026
- [69] E. Sabatani, H. D. Nikol, H. B. Gray, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 1158
- [70] A. E. Friedman, J. C. Chambron, J.-P. Sauvage, N. J. Turro, J. K. Barton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 4960
- [71] W. F. Wacholtz, R. A. Auerbach, R. H. Schmechl, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 227
- [72] C. W. Hoganson, G. T. Babcock, *Science*, **1997**, 277, 1953
- [73] C. Tommos, G. T. Babcock, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31, 18
- [74] C. Tommos, G. T. Babcock, *Biochim. Biophys. Acta – Bioenergetics*, **2000**, 1458, 199
- [75] J. H. Alstrum-Acevedo, M. K. Brennaman, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 6802
- [76] H.-J. Leimkühler, J. Helbig, *Chemie Ingenieur Technik*, **2006**, 78(4), 367
- [77] M. Kapfer, *Dow Jones Trade News Emissions*, **2005**, 3, 12
- [78] J. Hawecker, J. M. Lehn, R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 536
- [79] J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *Helv. Chim. Acta*, **1986**, 69, 1990
- [80] P. Kurz, B. Probst, B. Spingler, R. Alberto, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 2966
- [81] H. Hori, F. P. A. Johnson, K. Koike, O. Ishitani, T. Ibusuki, *J. Photochem. Photobiol. A*, **1996**, 96, 171
- [82] B. P. Sullivan, C. M. Bolinger, D. Conrad, W. J. Vining, T. J. Meyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 1414
- [83] Y. Hayashi, S. Kita, B. S. Brunshwig, E. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 11976
- [84] B. Fisher, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 7361
- [85] T. Ogata, S. Yanagida, B. S. Brunshwig, E. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 6708
- [86] K. Mochizuki, S. Manaka, I. Takeda, T. Kondo, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 5132
- [87] E. Kimura, S. Wada, M. Shionoya, Y. Okazaki, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 770
- [88] R. Kempe, J. Sieler, D. Walther, J. Reinhold, K. Rommel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1993**, 619, 1105
- [89] D. Walther, M. Ruben, S. Rau, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 182, 67
- [90] R. Fischer, J. Langer, A. Malassa, D. Walther, H. Görls, G. Vaughan, *Chem. Commun.*, **2006**, 2510
- [91] H. Nakajima, Y. Kushi, H. Nagao, K. Tanaka, *Organometallics*, **1995**, 14, 5093
- [92] H. Nagao, T. Mizukawa, K. Tanaka, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 3415
- [93] A. M. Herring, B. D. Steffey, A. Miedaner, S. A. Wander, D. L. DuBois, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 1100
- [94] S. Sato, K. Koike, H. Inoue, O. Ishitani, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2007**, 6, 454
- [95] B. Gholamkhash, H. Mametsuka, K. Koike, T. Tanabe, M. Furue, O. Ishitani, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 2326
- [96] J. Muzart, *Tetrahedron*, **2003**, 59, 5789
- [97] M. J. Schultz, M. S. Sigman, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 8227
- [98] J.-D. Grunwaldt, M. Caravati, A. Baiker, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110(51), 25586
- [99] S. S. Stahl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 3400
- [100] H. Junge, B. Loges, M. Beller, *Chem. Commun.*, **2007**, 522
- [101] H. Junge, M. Beller, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 1031

- [102] P. G. Hoertz, T. E. Mallouk, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 6828
- [103] L. Hammarström, *Current Opinion in Chemical Biology*, **2003**, 7:666–673
- [104] C. Sens, I. Romero, M. Rodriguez, A. Llobet, T. Parella, J. Benet-Buchholz, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 7798
- [105] J. K. Hurst, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 313
- [106] A. Vlček Jr., *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *200–202*, 933
- [107] M. Hara, T. E. Mallouk, *Chem. Commun.*, **2000**, 1903
- [108] A. Currao, V. Raja Reddy, M. K. van Veen, R. E. I. Schropp, G. Calzaferri, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2004**, *3*, 1017
- [109] D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, *Nature*, **2006**, *440*, 295
- [110] H. Kato, A. Kudo, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 5029
- [111] M. Kitano, M. Takeuchi, M. Matsuoka, J. M. Thomas, M. Anpo, *Catalysis Today*, **2007**, *120*, 133
- [112] W. Shangguan, *Science and Technology of Advanced Materials*, **2007**, *8*, 76
- [113] K. Teramura, K. Maeda, T. Saito, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 21915
- [114] Z. Zou, Arakawa, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2003**, *158*, 145
- [115] E. Amouyal, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1995**, *38*, 249
- [116] K. Kalyanasundaram, J. Kiwi, M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta*, **1978**, *61*, 2720
- [117] M. Kirch, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Helv. Chim. Acta*, **1979**, *62*, 1345
- [118] G. M. Brown, B. S. Brunshwig, C. Creutz, J. F. Endicott, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 1298
- [119] S.-F. Chan, M. Chou, C. Creutz, T. Matsubara, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 369
- [120] J. Haecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *Nouv. J. Chim.*, **1983**, *7*, 271
- [121] R. Ziessel, J. Hawecker, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta*, **1986**, *69*, 1065
- [122] J. R. Fisher, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 809
- [123] S. M. Molnar, G. Nallas, J. S. Bridgewater, K. J. Brewer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 5206
- [124] R. Konduri, H. Ye, F. M. MacDonnell, S. Serroni, S. Campagna, K. Rajeshwar, *Angew. Chem.*, **2002**, *114*, 3317
- [125] N. R. de Tacconi, R. O. Lezna, R. Konduri, F. Ongerì, K. Rajeshwar, F. M. MacDonnell, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 4327
- [126] F. M. MacDonnell, Vortrag auf der ISPPCC **2007** in Dublin
- [127] D. E. Richardson, H. J. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 40
- [128] J. R. Miller, J. V. Beitz, *J. Chem. Phys.*, **1981**, *74*, 6746
- [129] M. R. Wasielewski In Photoinduced Electron Transfer; M. A. Fox, M. Chanon, Hrsg.; Elsevier, New York, **1988**; Part A, Seite 161
- [130] M. D. Newton, *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 767
- [131] M. D. Todd, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 29
- [132] M. D. Newton, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 3199
- [133] J. Bolger, A. Gourdon, E. Ishow, J.-P. Launay, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1799
- [134] J. Bolger, A. Gourdon, E. Ishow, J.-P. Launay, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 2937
- [135] F. M. MacDonnell, S. Bodige, *Inorg. Chem.*, **1996**, 5758
- [136] H. Torieda, K. Nozaki, A. Yoshimura, T. Ohno, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, 4819

- [137] E. Ishow, A. Gourdon, J.-P. Launay, P. Lecante, M. Verelst, C. Chiorboli, F. Scandola, C.-A. Bignozzi, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 3603
- [138] W. Paw, W. B. Connick, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 3919
- [139] S. Rau, B. Schäfer, D. Gleich, E. Anders, M. Rudolph, M. Friedrich, H. Görls, W. Henry, J. G. Vos, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 6215
- [140] S. Bodige, A. S. Torres, D. J. Maloney, D. Tate, G. R. Kinsel, A. K. Walker, F. M. MacDonnell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 10364
- [141] S. Campagna, S. Serroni, S. Bodige, F. M. MacDonnell, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 692
- [142] M.-J. Kim, F. M. MacDonnell, M. E. Gimon-Kinsel, T. Du Bois, N. Asgharian, J. C. Griener, *Angew. Chem.*, **2000**, *112*, 629
- [143] F. M. MacDonnell, M.-J. Kim, K. L. Wouters, R. Konduri, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *242*, 47
- [144] M. M. Ali, F. M. MacDonnell, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 11527
- [145] S. Kelch, M. Rehahn, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 6185
- [146] C. Chiorboli, C. A. Bignozzi, F. Scandola, E. Ishow, A. Gourdon, J. P. Launay, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 2402
- [147] L. Flamigni, S. Encinas, F. Barigelletti, F. M. MacDonnell, M.-J. Kim, F. Puntoriero, S. Campagna, *Chem. Commun.*, **2000**, 1185
- [148] G. Pourtois, D. Beljonne, C. Moucheron, S. Schumm, A. Kirsch-De Mesmaeker, R. Lazzaroni, J.-L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 683
- [149] Sven Rau, Habilitation, FSU-Jena, **2007**
- [150] L. M. Vogler, B. Scott, K. J. Brewer, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 898
- [151] K. J. Brewer, M. Elvington, US-Patent, US**2006**0120954A1
- [152] S. Swavey, K. J. Brewer, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 4044
- [153] S. Salyi, M. Kritikos, B. Åkermark, L. Sun, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 557
- [154] S. Ott, M. Borgström, M. Kritikos, R. Lomoth, J. Bergquist, B. Åkermark, L. Hammarström, L. Sun, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 4683
- [155] L. Sun, B. Åkermark, S. Ott, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 1653
- [156] L. Hammarström, Vortrag auf der ISPPCC **2007** in Dublin
- [157] H. Ozawa, M. Haga, K. Sakai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 4926
- [158] A. J. Esswein, A. S. Veige, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 16641
- [159] A. F. Heyduk, D. G. Nocera, *Science*, **2001**, *293*, 1639
- [160] A. F. Heyduk, A. M. Macintosh, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 5023
- [161] J. A. Treadway, J. A. Moss, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 4386
- [162] M. S. Thompson, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 4106
- [163] L. A. Gallagher, S. A. Serron, X. Wen, B. J. Hornstein, D. M. Dattelbaum, J. R. Schoonover, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 2089
- [164] F. H. Case, *J. Am. Chem. Soc.*, **1946**, *68*, 2574
- [165] M. C. Elliott, E. J. Hershenhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 7519
- [166] F. Venema, H. F. M. Nelissen, P. Berthault, N. Birlirakis, A. E. Rowan, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 2237
- [167] Sebastian Schebesta, Dissertation, FSU-Jena, **2003**
- [168] A. R. Oki, R. J. Morgan, *Synthetic Commun.*, **1995**, *25(24)*, 4093
- [169] K. Wiederholt, L. W. McLaughlin, *Nucl. Acids Res.*, **1999**, *27(12)*, 2487
- [170] W. Paw, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 2287
- [171] S. Itoh, J. Maruta, S. Fukuzumi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1996**, 1429
- [172] J. Frey, T. Kraus, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.*, **2005**, 5310

- [173] S. Ott, R. Faust, *Synthesis*, **2005**, 18, 3135
- [174] C. O. Dietrich-Buchecker, P. A. Marnot, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 24, 5091
- [175] W. Z. Antkowiak, A. Sobczak, *Tetrahedron*, **2001**, 57, 2799
- [176] E. Eskelinen, S. Luukkanen, M. Haukka, M. Ahlgrén, T. A. Pakkanen; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 2745
- [177] S. Rau, B. Schäfer, A. Grüßing, S. Schebesta, K. Lamm, J. Vieth, H. Görls, D. Walther, M. Rudolph, U. W. Grummt, E. Birkner, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 4496
- [178] A. Ambroise, R. W. Wagner, P. Dharma Rao, J. A. Riggs, P. Hascoat, J. R. Diers, J. Seth, R. K. Lammi, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 1023
- [179] S. A. McFarland, F. S. Lee, K. A. W. Y. Cheng, F. L. Cozens, N. P. Schepp, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 7065
- [180] Thomas J. Anderson, Jill R. Scott, Frank Millett, and Bill Durham; *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 3843-3845
- [181] Stefanie Tschierlei, Diplomarbeit, FSU-Jena, **2006**
- [182] N. J. Lundin, P. J. Walsh, S. L. Howell, J. J. McGarvey, A. G. Blackman, K. C. Gordon, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 3551
- [183] J. Rusanova, S. Decurtins, E. Rusanov, H. Stoeckli-Evans, S. Delahaye, A. Hauser, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4318
- [184] T. K. Schoch, J. L. Hubbard, C. R. Zoch, G.-B. Yi, M. Sørliie, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 4383
- [185] S. D. Bergman, I. Goldberg, C. Carfagna, L. Mosca, M. Kol, B. Milani, *Organometallics*, **2006**, 25, 6014
- [186] Bernhard Schäfer, Dissertation, FSU-Jena, **2006**
- [187] M. K. Brennaman, T. J. Meyer, J. M. Papanikolas, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, 108, 9938
- [188] Ute Uhlemann, laufende Dissertation, FSU-Jena
- [189] Y.-S. Chen, C. Li, Z.-H. Zeng, W.-B. Wang, X.-S. Wang, B.-W. Zhang, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 1654
- [190] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 307, 397
- [191] F. Campus, P. Bonhôte, M. Grätzel, S. Heinen, L. Walder, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1999**, 56, 281
- [192] R. Konduri, N. R. de Tacconi, K. Rajeshwar, F. M. MacDonnell, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 11621
- [193] S.-D. Choi, M.-S. Kim, S. K. Kim, P. Lincoln, E. Tuite, B. Nordén, *Biochemistry*, **1997**, 36, 214
- [194] V. Goulle, A. Harriman, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1993**, 1034
- [195] M.-J. Kim, R. Konduri, H. Ye, F. M. MacDonnell, F. Puntoriero, S. Serroni, S. Campagna, T. Holder, G. Kinsel, K. Rajeshwar, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 2471
- [196] G. Albano, V. Balzani, E. C. Constable, M. Maestri, D. R. Smith, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, 277, 225
- [197] M. C. DeRosa, R. J. Crutchley, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 233, 351
- [198] F. Gao, H. Chao, F. Zhou, Y.-X. Yuan, B. Peng, L.-N. Ji, *J. Inorg. Biochem.*, **2006**, 100, 1487
- [199] J. Kühni, J.-L. Debieux, P. Belser, *Synthesis*, **2007**, 9, 1421
- [200] P. Belser, R. Dux, M. Baak, L. De Cola, V. Balzani, *Angew. Chemie*, **1995**, 34, 595

- [201] G. J. Wilson, A. Launikonis, W. H. F. Sasse, A. W.-H. Mau, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 4860
- [202] S. Meyer, D. Tietze, S. Rau, B. Schäfer, G. Kreisel, *J. Photochem. Photobiol. A Chemistry*, **2007**, *186*, 248
- [203] P. Lincoln, A. Broo, B. Nordén, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 2644
- [204] R. Diaz, O. Reyes, A. Francois, A. M. Leivab, B. Loeb, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, *42*, 6463
- [205] C. A. Goss, H. D. Abruna, *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 4263
- [206] Stefanie Tschierlei, laufende Dissertation, FSU-Jena
- [207] X.-P. Zhou, D. Li, S.-L. Zheng, X. Zhang, T. Wu, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 7119
- [208] F. H. Case, E. Koft, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, *81*, 905
- [209] M. I. J. Polson, E. A. Medlycott, G. S. Hanan, L. Mikelsons, N. J. Taylor, M. Watanabe, Y. Tanaka, F. Loiseau, R. Passalacqua, S. Campagna, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 3640
- [210] R. M. Berger, J. R. Holcombe, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, *232*, 217
- [211] R. M. Berger, D. D. Ellis II, *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, *241*, 1
- [212] C. Metcalfe, S. Spey, H. Adams, J. A. Thomas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4732
- [213] S. Chirayil, V. Hegde, Y. Jahng, R. P. Thummel, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 2821
- [214] P. Paul, B. Tyagi, M. M. Bhadbhade, E. Suresh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 2273
- [215] Matthias Schwalbe, Diplomarbeit, FSU-Jena, **2004**
- [216] M. Schwalbe, D. Walther, H. Schreer, J. Langer, H. Goerls, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, *691(23)*, 4868
- [217] Jens Langer, Dissertation, FSU-Jena, **2006**
- [218] S.-W. Lai, T.-C. Cheung, M. C. W. Chan, K.-K. Cheung, S.-M. Peng, C.-M. Che, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 255
- [219] C. Bianchini, G. Lenoble, W. Oberhauser, S. Parisel, F. Zanobini, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 4794
- [220] A. J. Blake, C. O. Dietrich-Buchecker, T. I. Hyde, J.-P. Sauvage, M. Schröder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1663
- [221] C. Jia, T. Kitamura, Y. Fujiwara, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 633
- [222] C.-W. Chan, W.-T. Wong, C.-M. Che, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33(7)*, 1266
- [223] S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, R. Kwong, I. Tsyba, M. Bortz, B. Mui, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 1704
- [224] T. Koizumi, T. Tomon, K. Tanaka, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 4272
- [225] F. Barigelletti, B. Ventura, J.-P. Collin, R. Kayhanian, P. Gavina, J.-P. Sauvage, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 113
- [226] P. Burger, J. M. Baumeister, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *575*, 214
- [227] S. J. Farley, D. L. Rochester, A. Thompson, J. A. K. Howard, J. A. G. Williams, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 9690
- [228] M. Cocchi, D. Virgili, V. Fattori, J. A. G. Williams, J. Kalinowski, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *90*, 023506
- [229] S. Rau, T. Büttner, C. Temme, M. Ruben, H. Görls, D. Walther, M. Duati, S. Fanni, J. G. Vos, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 1621
- [230] O. Hamelin, M. Rimboud, J. Pécaut, M. Fontecave, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 5354
- [231] D. M. D'Alessandro, F. M. Foley, M. S. Davies, P. C. Junk, F. R. Keene, *Polyhedron*, **2007**, *26*, 216

- [232] N. C. Fletcher, P. C. Junk, D. A. Reitsma, F. R. Keene, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 133
- [233] S. Meyer, R. Gorges, G. Kreisel, *Electrochimica Acta*, **2004**, *49*, 3319
- [234] S. Meyer, R. Gorges, G. Kreisel, *Thin Solid Films*, **2004**, *450*, 276
- [235] Susann Meyer, Dissertation, FSU-Jena, **2003**
- [236] P. Qu, D. W. Thomson, G. J. Meyer, *Langmuir*, **2000**, *16*, 4662
- [237] S. Ito, N.-L. Cevey Ha, G. Rothenberger, P. Liska, P. Comte, S. M. Zakeeruddin, P. Péchy, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Chem. Commun.*, **2006**, 4004
- [238] H. Kusama, M. Kurashige, K. Sayama, M. Yanagida, H. Sugihara, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2007**, *189*, 100
- [239] Tamara Fidler, Dissertation, FSU-Jena, **2006**
- [240] Susann Meyer, Tamara Fidler; unveröffentlichte Ergebnisse
- [241] E. A. Medlycott, I. Theobald, G. S. Hanan, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 1223
- [242] H. Nusbaumer, S. M. Zakeeruddin, J.-E. Moser, M. Grätzel, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 3756
- [243] S. Cazzanti, S. Caramori, R. Argazzi, C. M. Elliott, C. A. Bignozzi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 9996
- [244] S. Nakade, Y. Makimoto, W. Kubo, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 3488
- [245] Matthias Auth, laufende Dissertation, FSU-Jena
- [246] Organikum, 20. Auflage (Autorenkollektiv), Wiley-VCH, **1999**, S. 529
- [247] X. Wu, J. Xiao, *Chem. Commun.*, **2007**, 2449
- [248] Frauke Henning, Dissertation, Uni-Regensburg, **2003**
- [249] W. Ponndorf, *Angew. Chem.*, **1926**, *39*, 138
- [250] S. Bodige, F. M. MacDonnell, *Tetrahedron Letters*, **1997**, *38(47)*, 8159
- [251] J. E. Dickeson, L. A. Summers, *Aust. J. Chem.*, **1970**, *23*, 1023
- [252] W. Sphani, G. Calzaferri, *Helv. Chim. Acta*, **1984**, *67(54)*, 450
- [253] M. A. Bennett, G. Wilkinson, *Chem. Ind.*, **1959**, 1516
- [254] B. Heyn, B. Hippler, G. Kreisel, H. Schreer, D. Walther, „Anorganische Synthesechemie – Ein integriertes Praktikum“, Springer Verlag, Heidelberg, **1990**
- [255] D. Drew, J. R. Doyle, *Inorg. Synth.*, **1972**, *13*, 52
- [256] D. Walther, E. Dinjus, W. Ihn, W. Schade, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1979**, *454*, 11
- [257] Z. Otwinowsky, W. Minor, *Methods in Enzymology*, Vol. 276, Macromolecular Crystallography, Part A, Academic Press: San Diego, **1997**, 307
- [258] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **1990**, *46*, 467
- [259] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, **1993**, University of Göttingen, Germany
- [260] G. Kortum, W. Braun, G. Herzog, *Angew. Chem.*, **1963**, *75(14)*, 654

Anhang

Ergänzungen zu Photostrommessung am Komplex [(tbbpy)₂Ru(baphenS)] (9):

Elektrolyt 1: 0,5 M TBAI, 0,1 M Lil, 0,005 M I₂ und 0,5 M TBP / Acetonitril

Elektrolyt 2: 0,01 M (BrPhtpt)CoCl₂ / Acetonitril

Elektrolyt 3: E2 + TBABF₄

	λ [nm]	P_{\max} [W]	V_{oc} [V]	FF	η [%]	I_{ph} [A]	I [μ A]	IPCE [%]
E1	400	1,01E-06	0,38	0,76	0,068	3,52E-06	3,52	0,73
E1	428	1,51E-06	0,39	0,92	0,1004	4,19E-06	4,19	0,81
E1	440	1,49E-06	0,40	0,94	0,0996	3,99E-06	3,99	0,75
E1	465	1,61E-06	0,42	0,89	0,1073	4,31E-06	4,31	0,77
E1	488	1,73E-06	0,42	0,89	0,1152	4,61E-06	4,61	0,78
E1	520	1,78E-06	0,43	0,90	0,1189	4,61E-06	4,61	0,73

E2	400	5,99E-07	0,32	0,48	0,399	3,89E-06	3,89	0,80
E2	428	4,44E-07	0,31	0,50	0,030	2,85E-06	2,85	0,55
E2	440	4,07E-07	0,31	0,53	0,0271	2,67E-06	2,67	0,50
E2	465	4,42E-07	0,31	0,46	0,0295	3,12E-06	3,12	0,56
E2	488	4,49E-07	0,31	0,45	0,0299	3,23E-06	3,23	0,55
E2	520	3,97E-07	0,29	0,48	0,0265	2,84E-06	2,84	0,45

E3	400	8,16E-07	0,33	0,90	0,0544	2,74E-06	2,74	0,57
E3	428	6,74E-07	0,33	0,89	0,0449	2,30E-06	2,30	0,44
E3	440	4,44E-07	0,40	0,94	0,0996	3,99E-06	3,99	0,75
E3	465	1,61E-06	0,42	0,89	0,1073	4,31E-06	4,31	0,77
E3	488	6,10E-07	0,42	0,34	0,0407	4,31E-06	4,31	0,77
E3	520	5,76E-07	0,43	0,29	0,0384	4,61E-06	4,61	0,73

Ausgewählte $^1\text{H-NMR}$ -Spektren:

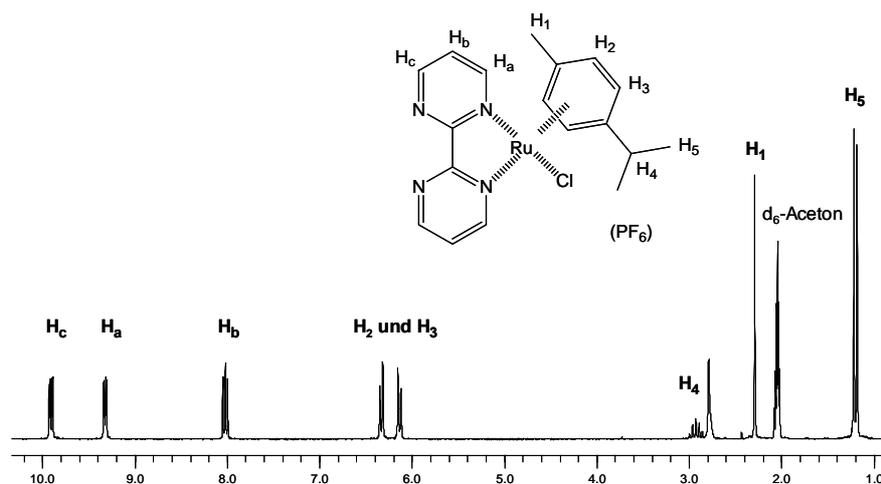


Abbildung A.1: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[(\text{bpy})\text{RuCl}(\text{cymol})](\text{PF}_6)$ (25) in d_6 -Aceton

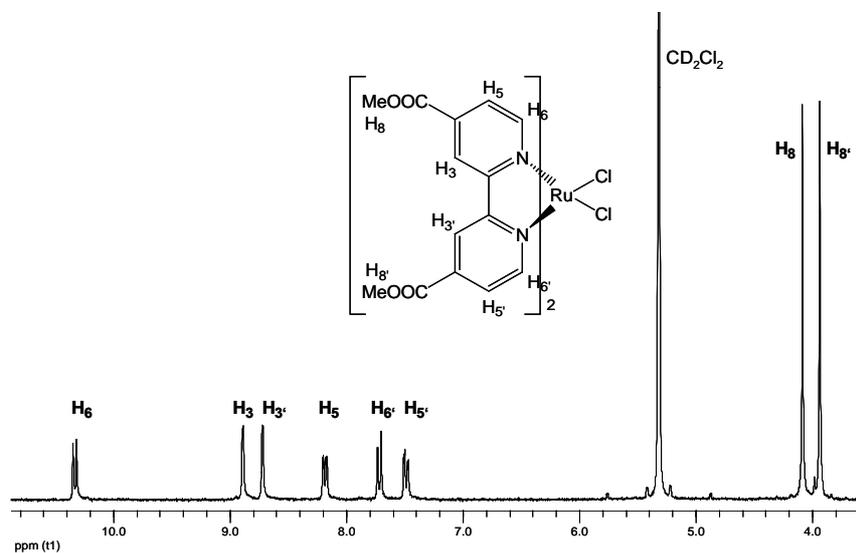


Abbildung A.2: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{Ru}(\text{dmcb})_2\text{Cl}_2$ (1) in CD_2Cl_2

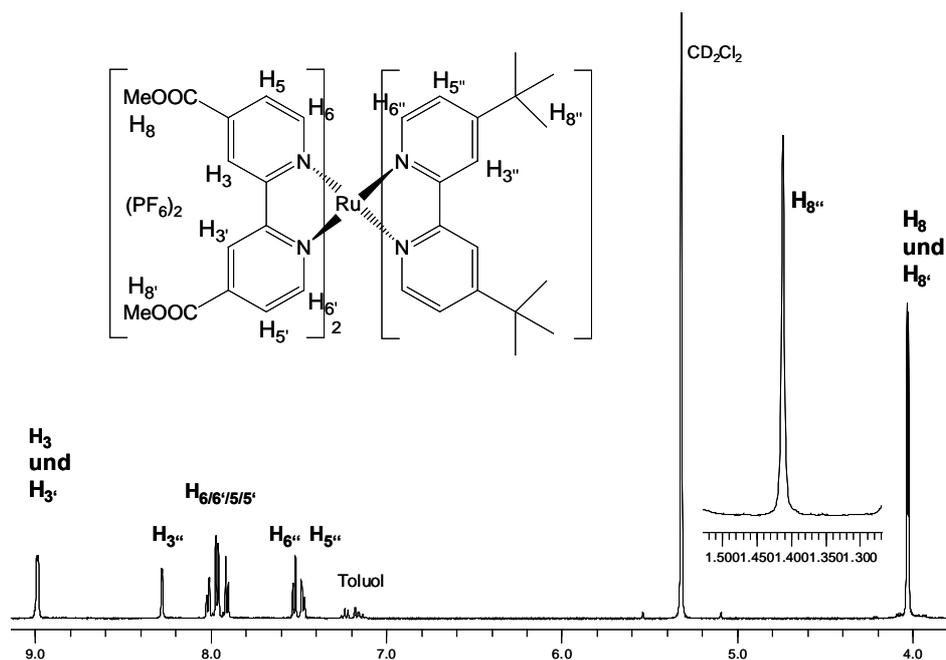


Abbildung A.3: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Ru}(\text{dmcb})_2(\text{tbbpy})](\text{PF}_6)_2$ (3) in CD_2Cl_2

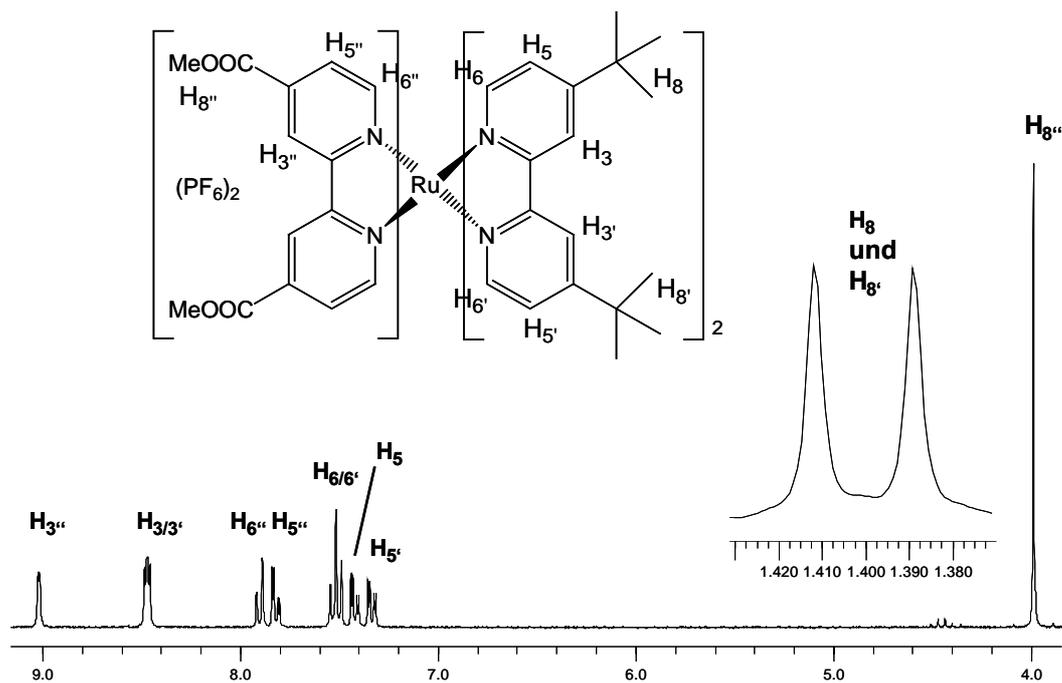


Abbildung A.4: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Ru}(\text{dmcb})(\text{tbbpy})_2](\text{PF}_6)_2$ (**4**) in CD_3CN

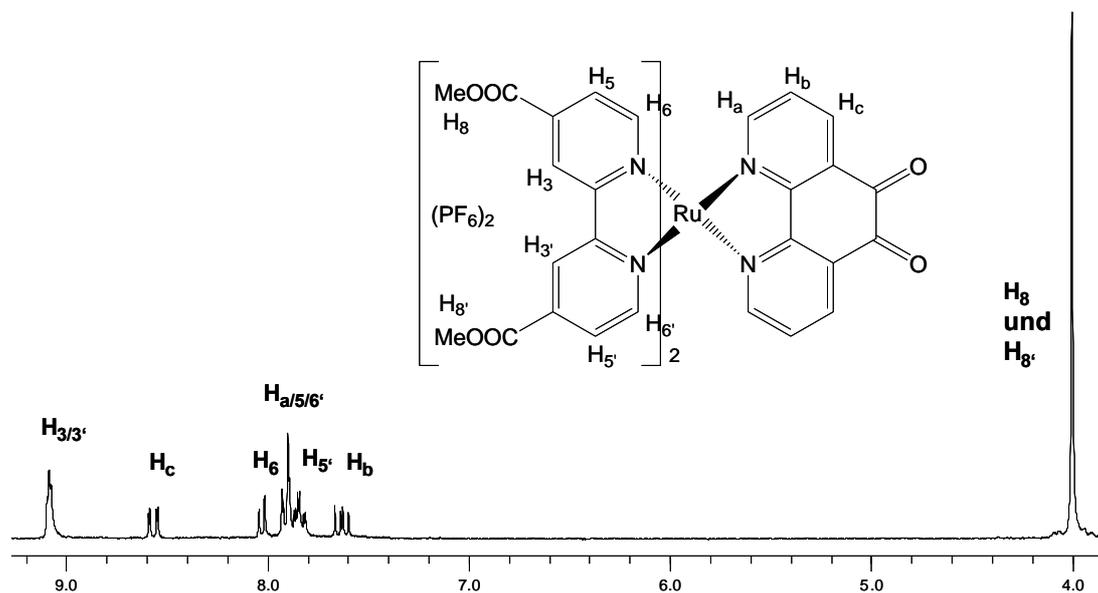


Abbildung A.5: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Ru}(\text{dmcb})_2(\text{phenO}_2)](\text{PF}_6)_2$ (**13**) in CD_3CN

Kristalldaten und Strukturlösungen für die Verbindungen **L1, 1, 2, 3 und 4**

Verbindung:	L1	(1)	(2)	(3)	(4)
Summenformel:	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₂	C ₂₈ H ₂₄ N ₄ O ₈ Cl ₂ Ru	C _{43.5} H ₃₉ N ₆ O _{12.5} F ₁₂ P ₂ Ru	C ₄₇ H _{52.5} N _{6.5} O _{9.5} F ₁₂ P ₂ Ru	C ₅₀ H ₆₀ N ₆ O ₄ F ₁₂ P ₂ Ru
Messtemperatur (K):	183(2)	183(2)	183(2)	183(2)	183(2)
Molekulargewicht (ber.)(g/mol):	252,27	716,48	1236,82	1251,46	1200,05
Kristallmaße (mm):	0,06 x 0,06 x 0,06	0,04 x 0,04 x 0,03	0,05 x 0,05 x 0,04	0,06 x 0,06 x 0,04	0,04 x 0,04 x 0,03
Kristallfarbe:	farblos	rot-braun	rot-braun	rot-braun	rot-braun
Kristallsystem:	monoklin	triklin	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe:	C2/m	P-1	P-1	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
Gitterkonstanten:					
a (Å):	18,3763(9)	13,4390(7)	10,3660(4)	9,9092(2)	18,6766(9)
b (Å):	6,9362(4)	13,6738(8)	13,0534(5)	33,0889(7)	16,0388(9)
c (Å):	10,7265(5)	15,8298(11)	19,4694(9)	16,8815(4)	19,9485(9)
α (°):	90,00	90,069(3)	94,930(2)	90,00	90,00
β (°):	117,801(4)	90,022(3)	97,402(2)	98,440(1)	114,637(3)
γ (°):	90,00	89,995(3)	92,085(2)	90,00	90,00
Elementarzellenvol. V (Å ³):	1209,40(11)	2908,9(3)	2599,81(19)	5475,2(2)	5431,6(5)
Dichte (ber.)(g/cm ³):	1,385	1,636	1,580	1,518	1,468
Formeleinheiten Z:	1	4	2	4	4
Absorptionskoeffizient μ (cm ⁻¹):	0,94	4,15	4,71	4,45	4,37
Gemessene Reflexe:	4180	25645	18434	32367	35699
Bereich Θ (°):	2,51 < Θ < 27,47	1,68 < Θ < 18,80	1,81 < Θ < 27,49	2,17 < Θ < 27,48	1,70 < Θ < 27,44
Vollständigkeit Θ _{max} (%):	99,2	84,6	98,4	97,3	99,3
Symmetrieunabhängige Reflexe:	1483	13793	11739	12192	12307
Beobachtete Reflexe F _o ² >4σ(F _o ²):	1038	12071	8445	6869	7837
Verfeinerte/fixe Parameter:	113/0	768/0	666/0	701/0	653/0
Gütefaktor (GooF):	1,023	4,018	1,431	1,018	1,044
R _{1obs} :	0,0496	0,2205	0,1251	0,0744	0,0883
wR _{2obs} :	0,1215	0,5208	0,3520	0,1768	0,2383
Elektronendichte (max./min.)(e ^Å ⁻³):	0,360/-0,215	2,416/-4,509	4,243/-2,046	1,605/-0,495	1,315/-1,133
R _{1all} :	0,0797	0,2286	0,1617	0,1516	0,1371
wR _{2all} :	0,1376	0,5236	0,3771	0,2125	0,2789
Cokristallisiertes Solvens:			*0,5 Aceton	*1,5 H ₂ O *0,5 CH ₃ CN	

Kristalldaten und Strukturlösungen für die Verbindungen **8, 9, 10, 12** und **21**

Verbindung:	(5)	(8)	(9)	(10)	(12)
Summenformel:	C ₅₇ H ₇₈ N ₆ O _F ₁₂ P ₂ Ru	C ₄₂ H ₃₅ N ₈ O _{12.5} Ru	C ₆₀ H ₆₂ N ₆ O ₆ S ₂ Ru	C ₆₄ H ₇₁ N ₈ O _{0.5} F ₁₂ P ₂ Ru	C ₆₁ H ₆₃ N _{9.5} O _{2.5} F ₁₂ P ₂ Ru
Messtemperatur (K):	183(2)	183(2)	2983(2)	183(2)	183(2)
Molekulargewicht (ber.)(g/mol):	1254,26	952,85	1128,35	1351,30	1360,22
Kristallmaße (mm):	0,38 x 0,32 x 0,30	0,06 x 0,06 x 0,03	0,08 x 0,06 x 0,04	0,04 x 0,04 x 0,04	0,05 x 0,05 x 0,01
Kristallfarbe:	braun	rot-braun	rot-braun	rot-braun	rot-braun
Kristallsystem:	monoklin	triklin	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe:	C2/c	P-1	P-1	C2/c	P-1
Gitterkonstanten:					
a (Å):	20,7485(7)	14,537(3)	15,596(3)	19,8655(5)	12,4179(8)
b (Å):	26,0046(7)	17,450(4)	15,688(3)	17,6945(6)	16,2193(12)
c (Å):	11,4949(4)	21,544(4)	15,921(3)	37,0662(12)	16,6905(14)
α (°):	90,00	69,14(3)	96,27(3)	90,00	77,800(3)
β (°):	103,392(2)	85,95(3)	98,57(3)	103,198(2)	78,319(3)
γ (°):	90,00	81,42(3)	110,37(3)	90,00	87,238(4)
Elementarzellenvol. V (Å ³):	6033,5(3)	5048,8(17)	3556,1(12)	12685,0(7)	3217,6(4)
Dichte (ber.)(g/cm ³):	1,381	1,254	1,054	1,415	1,404
Formeleinheiten Z:	4	4	2	8	2
Absorptionskoeffizient μ (cm ⁻¹):	3,93	3,73	3,23	3,8	3,78
Gemessene Reflexe:	8102	32903	24534	29706	22540
Bereich Θ (°):	3,25 < Θ < 23,30	4,51 < Θ < 27,52	1,73 < Θ < 27,44	2,37 < Θ < 27,50	1,99 < Θ < 27,50
Vollständigkeit Θ _{max} (%):		93,8	98,3	97,1	98,7
Symmetrieunabhängige Reflexe:	4132	21789	15989	14153	14582
Beobachtete Reflexe F _o ² >4σ(F _o ²):	3564	8476	10419	7512	6148
Verfeinerte/fixe Parameter:	358/0	1072/0	664/0	797/0	785/0
Gütefaktor (GooF):	1,036	1.417	2.207	1.022	0.990
R1 _{obs} :	0,0465	0,1858	0,1301	0,0661	0,0973
wR2 _{obs} :	0,1254	0,4286	0,3433	0,1353	0,1933
Elektronendichte (max./min.)(e ⁻³):	0,729/-0,854	1,976/-1,171	1,913/-1,774	0,810/-0,623	1,165/-0,573
R1 _{all} :		0,3420	0,1774	0,1549	0,2453
wR2 _{all} :		0,5141	0,3632	0,1670	0,2571
Cokristallisiertes Solvens:	*1 Aceton			*0,5 H ₂ O	*0,5 H ₂ O *1,5 CH ₃ CN

Kristalldaten und Strukturlösungen für die Verbindung **25**

Verbindung:	(21)	(25)
Summenformel:	C ₂₄ H ₁₆ N ₂ O _{0,5} ClPd	C ₁₈ H ₂₀ N ₄ F ₆ PClRu
Messtemperatur (K):	183(2)	183(2)
Molekulargewicht (ber.)(g/mol):	482,26	573,87
Kristallmaße (mm):	0,06 x 0,06 x 0,03	0,08 x 0,08 x 0,04
Kristallfarbe:	gelb	braun
Kristallsystem:	trigonal	triklin
Raumgruppe:	P322 ₁	P-1
Gitterkonstanten:		
a (Å):	18,9330(12)	8,0248(3)
b (Å):	18,9330(12)	11,3602(5)
c (Å):	9,8020(5)	11,9966(4)
α (°):	90,00	83,693(2)
β (°):	90,00	81,944(2)
γ (°):	120,00	88,680(2)
Elementarzellenvol. V (Å ³):	3042,9(3)	1076,27(7)
Dichte (ber.)(g/cm ³):	1,579	1,771
Formeleinheiten Z:	6	2
Absorptionskoeffizient μ (cm ⁻¹):	10,61	9,91
Gemessene Reflexe:	12184	7572
Bereich Θ (°):	2,15 < Θ < 28,08	2,88 < Θ < 27,48
Vollständigkeit Θ _{max} (%):	96,5	99,5
Symmetrieunabhängige Reflexe:	4725	4915
Beobachtete Reflexe F _o ² > 4σ(F _o ²):	3351	4054
Verfeinerte/fixe Parameter:	257/0	280/0
Gütefaktor (GooF):	1.074	1.019
R _{1obs} :	0,0847	0,0377
wR _{2obs} :	0,1806	0,0788
Elektronendichte (max./min.)(e ⁻³):	1,839/-0,819	0,632/-0,783
R _{1all} :	0,1246	0,0536
wR _{2all} :	0,2047	0,0850
Cokristallisiertes Solvens:	*0,5 H ₂ O	

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Matthias Schwalbe
Geburtstag	05. Januar 1980
Geburtsort	Halle/Saale
Familienstand	ledig

Schulbildung

1987 - 1990	„Anton-Saefkow-Oberschule“ in Brandenburg/Havel
1990 - 1993	„59. Polytechnische Oberschule Max Zimmering“ in Dresden
1993 - 1998	„Lucas-Cranach-Gymnasium“ in Lutherstadt Wittenberg (Abschluss: Abitur)

Wehrdienst

07/1998 – 03/1999	Grundwehrdienst
-------------------	-----------------

Hochschulausbildung

10/1999 – 09/2002 und 10/2003 – 08/2004	Studium der Chemie (Diplom) an der Friedrich-Schiller-Universität Jena (Abschluss: Diplom-Chemiker)
10/2002 – 09/2003	Studium des BSc in Chemistry an der University of Strathclyde in Glasgow (Abschluss: Bachelor of Science in Chemistry)
seit 09/2004	Anfertigen der Dissertation im Institut für Anorganische und Analytische Chemie der FSU-Jena mit einem Promotionsstipendium der Studienstiftung des deutschen Volkes

Selbständigkeitserklärung

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

Jena, den 24.09.07

Matthias Schwalbe