



Emulsionspolymere als neuartige nanoskalige Katalysatoren und Photokatalysatoren

von

Katharina Heintz

geb. am 30. März 1989 in Trier

Eingereichte Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Fachbereich 3: Mathematik/Naturwissenschaften

Universität Koblenz-Landau, Campus Koblenz

Abgabedatum der Dissertation: Dienstag, 23. Mai 2017

Tag der mündlichen Prüfung: Mittwoch, 19. Juli 2017

Erstgutachter: **Prof. Dr. Wolfgang Imhof**, Institut für Integrierte Naturwissenschaften,
Abteilung Chemie, Universität Koblenz-Landau, Campus Koblenz.

Zweitgutachter: **Prof. Dr. Johannes G. Vos**, School of Chemical Sciences, Dublin City
University, Dublin.

„Life is not easy for any of us. But what of that? We must have perseverance and above all confidence in ourselves. We must believe that we are gifted for something, and that this thing, at whatever cost, must be attained.“

Marie Curie, 1937^[1]

Erklärung zur Verwendbarkeit

Ich erkläre,

dass mir die geltende Promotionsordnung des Fachbereichs 3: Mathematik/ Naturwissenschaften der Universität Koblenz-Landau, Campus Koblenz vom 02. August 2004 bekannt ist;

dass ich die Dissertation selbst angefertigt und alle von mir benutzten Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen in meiner Arbeit angegeben habe;

dass mich die genannten Personen bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskriptes unterstützt haben: siehe Danksagung

dass die Hilfe eines Promotionsberaters nicht in Anspruch genommen wurde und dass Dritte weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen von mir für Arbeiten erhalten haben, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen;

dass ich die Dissertation noch nicht als Prüfungsarbeit für eine staatliche oder andere wissenschaftliche Prüfung eingereicht habe;

dass ich nicht die gleiche, eine in wesentlichen Teilen ähnliche oder eine andere Abhandlung bei einer anderen Hochschule als Dissertation eingereicht habe.

(Ort, Datum)

(Unterschrift)

Danksagung

Es ist geschafft! Nach knapp dreieinhalb Jahren Forschung kann ich nun das Ergebnis präsentieren. Zwar soll diese Arbeit meine eigenen Leistungen widerspiegeln, jedoch waren viele weitere Menschen direkt oder indirekt am Gelingen beteiligt. Diesen Menschen soll an dieser Stelle mein allerherzlichster Dank ausgesprochen werden. Für die Begleitung, Beratung, (finanzielle) Unterstützung und die vielen offenen Ohren für all die Dinge, die mich beschäftigten.

Zuerst möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Wolfgang Imhof danken. Nicht nur mit der Themenstellung, sondern auch immer wieder zwischendurch hast Du mir mit Rat und Tat zur Seite gestanden und mir während der Forschung die größte mögliche Freiheit eingeräumt. Auch konnte ich bei dir immer ein offenes Ohr für meine Anliegen finden.

Zweitens möchte ich meinem zweiten Doktorvater Prof. Dr. Han Vos aus Irland herzlich danken. Han, I would say that it was fortune that we met and I think that this was just the right point in time. Thank you very much for all the help, discussions and the ideas and of course your lab that you offered me.

Ein besonderer Dank gilt auch meiner Arbeitsgruppe für kleinen und großen guten Taten, die Diskussionen und die schöne Zeit im Labor, die die Tage oft hat verfliegen lassen. Besonders hervorheben möchte ich dabei Carina und Markus, die immer für ein angenehmes Arbeitsklima gesorgt haben. Carina, Dir möchte ich noch einmal für die gute Arbeitsatmosphäre in unserem Büro danken.

Für etwas mehr als ein halbes Jahr durfte ich in der Arbeitsgruppe von Dr. Mary Pryce und Prof. Dr. Han Vos mitarbeiten. Deshalb gilt ein sehr großer Dank auch Dir, Mary, für die Inspirationen, die Beratung und die Einführung in die Bedienung des Lasers.

Es hat mir viele neue Perspektiven und Wege eröffnet in Dublin zu arbeiten und zu leben. Besonders danken möchte ich in diesem Zusammenhang Laura, die mit mir den Arbeitsplatz schwesterlich geteilt hat und mir mehr als einmal Schützenhilfe gab. Aber auch Diana für die herzliche Aufnahme an meinem ersten Tag in einem fremden Land. Und nicht zuletzt auch Aoife, Aoibhin, Ambrose, Jen, Julie, John, Tasha, Veronica und allen, die mir dort sehr unter die Arme gegriffen und das ein oder andere After-Work-Pint mitgetrunken haben.

Ahmed Dir danke ich an dieser Stelle noch einmal herzlich für die HPLC-Messungen, die Du immer wieder für mich gemacht hat.

Der Arbeitsgruppe „Anorganische Chemie“ um Prof. Dr. Scholz möchte ich ebenfalls herzlich danken. Herrn Dr. Kunze für die Bereitstellung des IR-Spektrometers und die Hilfe bei vielen Softwareproblemen. Sascha und David, ihr habt mir besonders zu Beginn das ein oder andere Mal etwas trockenes Lösungsmittel spendiert. Andrea, Birgit und Silvia, ihr habt mir immer wieder bei administrativen Aufgaben unter die Arme gegriffen. Herzlichen Dank dafür!

Über das Mentoring-Programm „mena“ haben wir 2013 zusammen gefunden und seither habe ich Dich, Almuth, sehr als Diskussionspartnerin und Ratgeberin sehr geschätzt. Vielen Dank für das Durchlesen aller Motivationsschreiben und die Diskussion vielfältiger Themen.

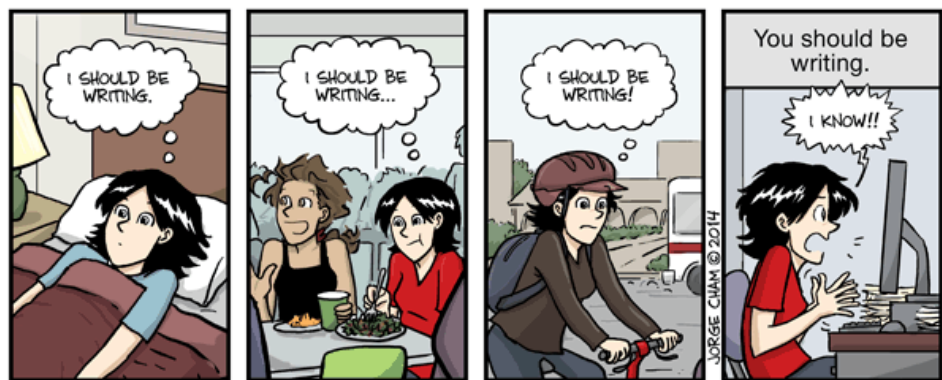
Mehr als einmal durfte ich meine Proben nach Bonn und Jena für Messungen jeglicher Art schicken. Deshalb möchte ich in diesem Fall besonders den Boten, Wolfgang und Diana, danken. Aber auch den durchführenden Personen Pascal und Amelie in Bonn und der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Rainer Beckert in Jena. Für die Röntgenkristallstrukturaufnahmen und das Lösen der der Struktur möchte ich meinen herzlichen Dank Herrn Dr. Helmar Görls aussprechen.

Ohne Moos, nix los. Das gilt leider auch für die Wissenschaft. Deshalb möchte ich mich besonders bei der „Stiftung der Deutschen Wirtschaft“ für mein dreijähriges Promotionsstipendium bedanken, was für mich viel mehr war als finanzielle Unterstützung. Der Austausch mit der Regionalgruppe, die verschiedensten Veranstaltungen und die gemeinsamen Aktionen haben mich immer wieder über meinen Horizont hinaus schauen lassen und mir die ein oder andere Perspektive eröffnet.

Last but not Least gilt ein sehr großer Dank auch meinen Freunden und meiner Familie, die mehr als einmal zurückstecken mussten und besonders während des Schreibprozesses meine nicht ganz so heitere Laune ertragen oder mit meiner geistigen Abwesenheit kämpfen mussten.

Meine Eltern danke ich besonders für die fortwährende finanzielle und emotionale Unterstützung. Ohne den familiären Zusammenhalt wäre ich nicht so weit gekommen. Johannes, dir möchte ich besonders dafür danken, dass du oft mein ruhiger Gegenpol warst und immer geduldig zugehört hast, den Haushalt geschmissen und mir meine Freiheiten eingeräumt hast.

Ich bin mir sicher, dass noch einige weitere Menschen am Gelingen meiner Doktorarbeit beteiligt waren, die ich leider nicht alle namentlich nennen kann. Euch allen gilt mein Dank ebenfalls in besonderer Weise.



WWW.PHDCOMICS.COM

This message brought to you by that manuscript you're supposed to be writing.

Wie sich der Schreibprozess für mich und wohl auch alle anderen in meinem Umfeld angefühlt hat...

Bereits publizierte Ergebnisse dieser Arbeit

Heintz, K. Imhof, W. Görls, H.: Microwave assisted synthesis of 3-(2,2'-bipyridine-4-yl)-2-propenic acid ethyl ester. 2017, Monatsh. Chemie, DOI: 10.1007/s00706-016-1908-2

Posterbeiträge

Heintz, K., Imhof, W.: Verbesserte Reaktionsführung durch Mikrowellensynthese, **2015**, Postersession des IPZ, Universität Koblenz-Landau, Campus Koblenz.

Kurzfassung der Arbeit

Die vorliegende Doktorarbeit hatte zum Ziel zu prüfen, ob Emulsionspolymere auf Acrylatbasis als neuartige Photokatalysatoren bzw. Katalysatoren genutzt werden können.

Auf Grund der Beschaffenheit und der Eigenschaften von Emulsionspolymeren ist davon auszugehen, dass die Nutzung selbiger als Katalysatoren eine neue Art einer chemischen Katalyse ermöglicht. So sollen die Vorteile der heterogenen und homogenen Katalyse vereint und die jeweiligen Nachteile minimiert werden. Als besonders erfolgversprechend hat sich während der praktischen Arbeit die Nutzung von Emulsionspolymeren als Photokatalysatoren herausgestellt.

Die Anbindung der photokatalytisch aktiven Moleküle an/in den Polymerstrang soll kovalent erfolgen. Deshalb war ein erstes Teilziel dieser Arbeit prototypische Katalysatormoleküle zu synthetisieren, die über einen Acrylat-Substituenten verfügen, der in einer radikalischen Polymerisationsreaktion reagieren kann. Als Photokatalysatoren wurden Ruthenium-Polypyridin-Komplexe ausgewählt, die sowohl für eine inter- als auch intramolekulare Photokatalyse zur Herstellung von Wasserstoff aus Wasser geeignet sind. Für organokatalytische Zwecke wurde ein L-Prolin-Derivat synthetisiert, welches jedoch nicht auf seine Polymerisierbarkeit getestet wurde.

In einem ersten Schritt wurden die prototypischen 2,2'-Bipyridin-Liganden synthetisiert. Dabei konnte eine verbesserte Synthesemethode für 4-Brom-2,2'-bipyridin ausgearbeitet werden. Die Funktionalisierung erfolgte letztendlich durch eine Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion, die anschließend an eine Eintopfsynthese zur Darstellung von 4-Formyl-2,2'-bipyridin erfolgte. Die prototypischen Photokatalysatoren zeigten mäßige Erfolge (TON: 37-136, 6h, 10% H₂O, 470 nm) in Bezug auf die photokatalytische Wasserstoffproduktion, sodass an dieser Stelle eine Verbesserung der entsprechenden katalytischen Systeme erfolgen sollte.

Die Polymerisationsreaktion konnte für zwei intermolekulare Photokatalysatoren und zwei intramolekulare Photokatalysatoren durchgeführt werden. Dabei fiel auf, dass die intermolekularen Photokatalysatoren besser polymerisieren als die intramolekularen Photokatalysatoren. Es wird angenommen, dass dies mit der Löslichkeit der Substanzen im Monomer Ethylmethacrylat zusammen hängt.

Die photokatalytisch funktionalisierten Emulsionspolymere zeigten eine ähnliche photokatalytische Aktivität (TON: 9-101, 6h, 10% H₂O, 470 nm) wie die jeweiligen Ausgangsstoffe selbst. Es konnte jedoch bewiesen werden, dass Emulsionspolymere als Photokatalysatoren genutzt werden können, wenn auch noch weitere Arbeiten zur Optimierung der Systeme nötig sind.

Abkürzungsverzeichnis

ACN:	Acetonitril
B/BL:	Brückenligand
Bpy/by:	2,2'-Bipyridin
Cat:	Katalysator
DiEA-Bipy/DiEAby:	(2E,2'E)-3,3'-(2,2'-Bipyridin-4,4'-diyl)diacrylsäurediethylester
DIBALH:	Diisobutylaluminiumhydrid
DMF:	Dimethylformamid
EA-Bipy/EAby:	(E)-3-(2,2'-bipyridin-4-yl)acrylsäureethylester
EDTA:	Ethylendiamintetraessigsäure
HWE-Reaktion:	Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion
<i>m</i> -CPBA:	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
NADH:	Nicotinamidadenindinukleotid
NADPH:	Nicotinamidadenindinukleotidphosphat
PS:	Photosensibilisator
S:	Lösungsmittel-Molekül (solvent)
TEA:	Triethylamin
Terpy:	2,2':5',2''-Terpyridin
TFA:	Trifluoressigsäure
THF:	Tetrahydrofuran
TOF:	Turnover Frequency
TON:	Turnover Number

Inhaltsverzeichnis

Erklärung zur Verwendbarkeit	III
Danksagung	IV
Bereits publizierte Ergebnisse dieser Arbeit	VII
Posterbeiträge	VII
Kurzfassung der Arbeit.....	VIII
Abkürzungsverzeichnis	IX
Kapitel 1: Einführung.....	1
1.1 <i>Emulsionspolymere als „Trägermaterial“ für (Photo-)Katalysatoren.....</i>	<i>2</i>
1.2 <i>Ziele der Monomersynthese</i>	<i>3</i>
Kapitel 2: Stand der Forschung.....	5
2.1 <i>Emulsionspolymere.....</i>	<i>6</i>
2.1.1 <i>Verfahren zur Herstellung von Polymerdispersionen</i>	<i>8</i>
2.1.2 <i>Mechanismus der Polymerpartikelbildung während der Emulsionspolymerisation</i>	<i>9</i>
2.1.3 <i>Reaktionsgeschwindigkeit der Emulsionspolymerisation</i>	<i>11</i>
2.1.4 <i>Eigenschaften und Charakterisierung von Polymerdispersionen</i>	<i>11</i>
2.2 <i>Rutheniumpolypyridin-Komplexe - auf dem Weg zu erneuerbaren Energien</i>	<i>12</i>
2.2.1 <i>Erneuerbare Energien im Fokus.....</i>	<i>12</i>
2.2.2 <i>Aktuelle Energieversorgung in Deutschland</i>	<i>13</i>
2.2.3 <i>Vor- und Nachteile der aktuellen Techniken zur Erzeugung von Strom aus Wind und Sonne</i>	<i>15</i>
2.2.4 <i>Wasserstoff – Energie für die Zukunft !?.....</i>	<i>17</i>
2.2.5 <i>Künstliche Photosynthese.....</i>	<i>18</i>
2.2.6 <i>Wasserstoff produzierende Photokatalysatoren: Der Stand der Technik</i>	<i>21</i>
2.2.7 <i>Mechanismus der photochemischen Wasserstoffproduktion</i>	<i>27</i>
2.2.8 <i>Mechanismus der photochemischen Wasserstoffproduktion am Beispiel von dinuclearen Ru/Pd-Komplexen</i>	<i>32</i>
2.2.9 <i>Effekt der peripheren Bipyridin-Liganden auf die photokatalytische Wasserstoffproduktion am Beispiel von dinuclearen Ru/Pd- und Ru/Pt-Komplexen</i>	<i>33</i>
2.2.10 <i>Effekt des Brückenliganden auf die photokatalytische Wasserstoffproduktion am Beispiel von dinuclearen Ru/Pd-Komplexen.....</i>	<i>35</i>
2.3 <i>L-Prolin in der Organokatalyse</i>	<i>37</i>
Kapitel 3: Fragestellung und methodische Vorgehensweise	40
3.1 <i>Ziele der Arbeit</i>	<i>41</i>
3.2 <i>Geplante synthetische Vorgehensweise.....</i>	<i>42</i>
3.2.1 <i>Synthesemöglichkeiten der 2,2'-Bipyridin Liganden</i>	<i>42</i>
3.2.2 <i>Synthesemöglichkeit des Brückenliganden</i>	<i>48</i>
3.2.3 <i>Synthesemöglichkeit der Rutheniumkomplexe.....</i>	<i>50</i>
3.2.4 <i>Synthese der dinuclearen Ruthenium-Palladium-Komplexe.....</i>	<i>52</i>
3.2.5 <i>Synthesemöglichkeit eines Organokatalysators auf Basis des L-Prolins.....</i>	<i>53</i>
3.3 <i>Methodische Vorgehensweise</i>	<i>54</i>
3.3.1 <i>Mikrowellen in der organischen Synthese</i>	<i>54</i>
3.3.2 <i>Messungen der Emissions-Lebenszeit mit Hilfe von Single Photon Counting (SPC)</i>	<i>56</i>
3.3.3 <i>Messungen der Emissions-Lebenszeit mit Hilfe von „Laser flash photolysis“</i>	<i>56</i>
3.3.4 <i>Photokatalyse</i>	<i>58</i>
Kapitel 4: Untersuchungsergebnisse und Diskussion der Ergebnisse.....	59

4.1	Liganden.....	62
4.1.1	Monofunktionalisiertes 2,2'-Bipyridin.....	64
4.1.1.1	Synthese - Ansatz 1: Palladium-katalysierte Heterokupplung.....	64
4.1.1.2	Charakterisierung der Produkte – Ansatz 1: Palladium-katalysierte Heterokupplung.....	65
4.1.1.3	Durchgeführte Heterokupplungen –Synthese und Analytik.....	71
4.1.1.4	Synthese – Ansatz 2: Heck-Kupplung am 4-Brom-2,2'-bipyridin.....	72
4.1.1.5	Charakterisierung der Produkte – Ansatz 2: Heck-Kupplung am 4-Brom-2,2'-Bipyridin.....	74
4.1.1.6	Synthese – Ansatz 3: Halogen-Metall-Austausch, Formylierung und HWE-Reaktion.....	75
4.1.1.7	Charakterisierung der Produkte – Ansatz 3: Halogen-Metall-Austausch, Formylierung und HWE-Reaktion.....	77
4.1.2	Deuterierungsversuche des monofunktionalisierten 2,2'-Bipyridins.....	86
4.1.2.1	Durchgeführte Deuterierungsversuche.....	87
4.1.3	Difunktionalisiertes 2,2'-Bipyridin.....	90
4.1.3.1	Synthese – Ansatz 1: Homokupplung, Oxidation der Methylgruppen, Veresterung und Reduktion zur Darstellung von 4,4'-Diformyl-2,2'-Bipyridin.....	90
4.1.3.2	Charakterisierung der Produkte - Ansatz 1: Homokupplung, Oxidation der Methylgruppen, Veresterung und Reduktion zur Darstellung von 4,4'-Diformyl-2,2'-Bipyridin.....	91
4.1.3.3	Synthese – Ansatz 2: Darstellung des Schlüsselproduktes 4,4'-Dibrom-2,2'-Bipyridin, Halogen-Metall-Austausch, Formylierung und HWE-Reaktion.....	92
4.1.3.4	Charakterisierung der Produkte – Ansatz 2: Darstellung des Schlüsselproduktes 4,4'-Dibrom-2,2'-bipyridin, Halogen-Metall-Austausch, Formylierung und HWE-Reaktion.....	93
4.1.4	Kristallstrukturanalysen der Pyridin-Derivate und der 2,2'-Bipyridin-Liganden	99
4.1.5	Brückenligand 2,2':5'',2'-Terpyridin.....	112
4.2	Precursor.....	113
4.2.1	Synthese der Precursor-Moleküle.....	113
4.2.1.1	Ansatz 1: Synthese der Precursor-Moleküle mit Hilfe des Zwischenproduktes Dichloro-(1,5-cyclooctadien)-ruthenium(II).....	113
4.2.1.2	Ansatz 2: Direkte Umsetzung des Liganden mit Rutheniumtrichlorid Trihydrat zur Darstellung der Precursor-Moleküle.....	114
4.2.4	Charakterisierung der Produkte.....	115
4.2.3	UV-Vis Messungen.....	120
4.3	RutheniumPolypyridin-Komplexe.....	122
4.3.1	Synthese.....	122
4.3.1.1	Synthese der Ruthenium-Komplexe auf Ru(tbby) ₂ Cl ₂ Basis.....	122
4.3.1.2	Synthese der Ruthenium-Komplexe zur photokatalytischen Wasserstoffproduktion.....	126
4.3.2	Charakterisierung der synthetisierten Ruthenium-Polypyridin-Komplexe...	127
4.3.3	HPLC Untersuchungen des Komplexes [Ru(EAby) ₂ Terpy](PF ₆) ₂	134
4.4	Dinucleare Ruthenium-Palladium-Komplexe.....	137
4.4.1	Synthese.....	137
4.4.2	Charakterisierung der synthetisierten Produkte.....	138
4.5	Anbindung von Photokatalysatoren an Emulsionspolymere.....	140
4.5.1	Vorversuche zur Polymerisation der Ruthenium-Komplexe.....	140
4.5.1.1	Auswahl der Monomermischung zur Emulsionspolymerisation.....	141
4.5.1.2	Variation der Ansatzgröße und Auswahl des Anteils der Ruthenium-Polypyridin-Komplexe in der Emulsion.....	143
4.5.1.3	Ideen zur Analyse der entstandenen Emulsionspolymere.....	143
4.5.1.4	Ideen zur Applikation von Ruthenium-Polypyridin-Komplex-Lösungen während der Emulsionspolymerisation.....	144

4.5.1.5 Hypothesen zum Einfluss der Löslichkeit der Ruthenium-Polypyridin-Komplexe in Methacrylsäureethylester auf den Verlauf der Polymerisation	146
4.5.2 Polymerisation und Charakterisierung von [Ru(EAby) ₂ Terpy](PF ₆) ₂ (41) mit Methacrylsäureethylester	148
4.5.3 Polymerisation und Charakterisierung von [Ru(DiEAby) ₂ Terpy](PF ₆) ₂ (42) mit Methacrylsäureethylester	152
4.5.4 Polymerisation und Charakterisierung von [Ru(EAby) ₂ TerpyPd(ACN)Cl](PF ₆) ₂ (43) mit Methacrylsäureethylester	154
4.5.5 Polymerisation und Charakterisierung von [Ru(DiEAby) ₂ TerpyPd(ACN)Cl](PF ₆) ₂ (44) mit Methacrylsäureethylester	158
4.6 UV-Vis und Emissionsspektroskopie	162
4.7 Extinktionskoeffizienten	169
4.7.1 Extinktionskoeffizienten der Ruthenium-Polypyridin-Komplexe und der dinuclearen Ruthenium-Palladium-Komplexe	169
4.7.2 Extinktionskoeffizienten der photokatalytisch genutzten Emulsionspolymere	170
4.8 Bestimmung der Emissions-Lebenszeiten der Ruthenium-Polypyridin-Komplexe	172
4.9 Photokatalytische Experimente	176
4.9.1 Photokatalytische Experimente zur Ermittlung der Turnover Number (TON) und Turnover Frequency (TOF) der dargestellten Photokatalysatoren	177
4.9.2 Weiterführende Experimente zur Untersuchung der Hydrierung von Doppelbindungen während der Photokatalyse	178
4.10 Darstellung eines polymerisierbaren Organokatalysators auf Basis von L-Prolin	181
Kapitel 5: Zusammenfassung der Ergebnisse	182
Kapitel 6: Experimenteller Teil.....	186
6.1 Allgemeine Angaben	186
6.2 Lösungsmittel und Reagenzien.....	188
6.3 Synthese der Pyridine	189
6.4 Synthese der 2,2'-Bipyridinliganden.....	198
6.5 Synthese des Brückenliganden	217
6.6 Deuterierung der Liganden.....	218
6.7 Synthese der Ruthenium-Precursor	222
6.8 Synthese der Ruthenium-Polypyridin-Komplexe	225
6.9 Synthese der Ruthenium-Palladium-Komplexe.....	232
6.10 Polymerisation der Komplexe	234
6.11 Synthese der L-Prolin Derivate	237
Kapitel 7: Kurzfassung und Ausblick.....	240
Anhang.....	242
Literaturverzeichnis	243
Lebenslauf.....	250

Kapitel 1: Einführung

Kapitel 1 soll eine generelle Idee des Ziels dieser Arbeit geben. Diese besteht im Kern darin Emulsionspolymere als Katalysatoren und Photokatalysatoren zu funktionalisieren.

Was sind Emulsionspolymere allgemein und wie können sie für den Einsatz als (Photo-)Katalysatoren genutzt werden? Zunächst wird ein kurzer Einblick in die Überlegungen zur Nutzung von Emulsionspolymeren als „Trägermaterial“ für (Photo-)Katalysatoren gegeben. Anschließend werden die ausgewählten (photo-)katalytischen Monomere kurz vorgestellt.

1.1	Emulsionspolymere als „Trägermaterial“ für (Photo-)Katalysatoren.....	2
1.2	Ziele der Monomersynthese.....	3

Katalytische Prozesse in der Chemie können bezüglich ihrer Reaktionsführung auf zwei verschiedene Arten ablaufen: als homogene Katalyse oder als heterogene Katalyse. Beide Prozesse zeichnen sich durch ihre spezifischen Vor- und Nachteile aus. Die homogene Katalyse ist durch den gleichen Aggregatzustand des Katalysators und der Reaktanden gekennzeichnet. Vorteilhaft bei dieser Art der Reaktionsführung sind die hohe Katalysatoraktivität und die hohe Selektivität, die zusätzlich durch ein entsprechendes Katalysatordesign beeinflusst werden kann. Dennoch laufen mehr als 90% aller industriell angewendeten Katalysen heterogen ab, da die Abtrennung und das Recycling der homogenen Katalysatoren sich häufig schwierig gestaltet. Als wohl bekannteste industrielle heterogene Katalyse kann der Haber-Bosch Prozess zur Produktion von Ammoniak aus den Gasen Stickstoff und Wasserstoff genannt werden. Charakteristisch für die Reaktionsführung sind die unterschiedlichen Aggregatzustände des Katalysators und der Reaktanden. Deshalb handelt es sich bei heterogenen Katalysen häufig auch um Kontaktverfahren, sodass die Selektivität deutlich unter der homogenen Katalyse liegt. Jedoch entfällt die Notwendigkeit das Produkt und den Katalysator zu trennen, weshalb sich diese Art der Reaktionsführung besonders für die industrielle Anwendung eignet ^[2].

Erstrebenswert ist es deshalb, Katalysatoren zu entwickeln, die die Vorteile beider Katalysearten vereinen jedoch die Nachteile minimieren. Der Ansatz dieser Arbeit ist die

Immobilisierung (bekannter) Photokatalysatoren und Katalysatoren an Emulsionspolymeren. Als bekannte Photokatalysatoren wurden Rutheniumpolypyridin-Komplexe ausgewählt, die wegen ihrer speziellen photochemischen Eigenschaften in den letzten Jahren reges Forschungsinteresse geweckt haben. Als klassisches Molekül zur Organokatalyse wurde ein Prolin-Derivat ausgewählt (vgl. 1.2 Ziel der Monomersynthese).

1.1 Emulsionspolymere als „Trägermaterial“ für (Photo-)Katalysatoren

Emulsionspolymere bzw. Polymerdispersionen finden vielfältige Anwendungen in der Anstrich- und Farbindustrie aber auch in der Klebstoff-, Textil- oder Bauindustrie. Sie werden hauptsächlich als Additive wie zum Beispiel als Bindemittel oder Füllstoffe eingesetzt^{[3],[4]}.

Bei Emulsionspolymeren handelt es sich um fein verteilte Partikel (Durchmesser ca. 100-150 nm) in einer wässrigen Phase. Emulsionspolymere können über die Emulsionspolymerisation hergestellt werden. Dabei werden praktisch wasserunlösliche Monomere mit Hilfe von Emulgatoren und einem (radikalischen) Initiator in Wasser polymerisiert^[5].

Bei Dispersionen handelt es sich allgemein um einen fein verteilten Feststoff in einer Flüssigkeit, wohingegen es sich bei Emulsionen um zwei nicht mischbare Flüssigkeiten handelt. Bei Polymerdispersionen ist das Polymer als Feststoff zu betrachten. Nicht selten verschwimmen bei Polymeren die Grenzen zwischen Feststoff und Flüssigkeit. Je nach Kettenlänge und Glasübergangstemperatur können sie viskose Flüssigkeiten oder spröde Feststoffe sein. Deshalb wird oft der Begriff Polymeremulsion synonym zu dem Begriff Polymerdispersion verwendet^[6].

Gerade weil bei Emulsionspolymeren der Aggregatzustand der Partikel nicht genau festgelegt ist und weil die chemischen Eigenschaften der Partikel durch äußere Einflüsse, wie zum Beispiel den pH-Wert verändert werden können, ist es interessant, Emulsionspolymere als Trägermaterial für katalytisch wirksame Moleküle zu nutzen. Die Anbindung der neuen Moleküle soll durch eine entsprechende Acrylat-Seitenkette geschehen. Die neuartigen Katalysatormoleküle werden während der Emulsionspolymerisation gemeinsam mit den Monomeren zur Reaktion gebracht. Hier kann durch den Zeitpunkt der Zugabe der katalytisch wirksamen Monomere theoretisch auch ihre Stellung im Polymerstrang beeinflusst werden. Durch eine späte Zugabe kann die Wahrscheinlichkeit erhöht werden, dass die katalytisch wirksamen Moleküle als Endgruppen eingebaut werden und sich so näher an der Oberfläche der Polymerpartikel befinden.

Ein Verfahren zur Emulsionspolymerisation auf Acrylatbasis im Labormaßstab wurde durch entsprechende Vorarbeiten^[7] entwickelt. Als Monomere wurden Acrylate wie zum Beispiel Acrylsäure, Methacrylsäure und die jeweiligen Methyl- und Ethylester verwendet. Das optimale Emulgatorsystem besteht aus den Emulgatoren Laurylethersulfat und Disponil FES 32. Bei beiden Emulgatoren handelt es sich um anionische Tenside, die aus einem C12-C14 Fettalkohol bestehen. Die Emulsionspolymerisation von Acrylsäurederivaten wird radikalisch durch Kaliumperoxodisulfat initiiert.

1.2 Ziele der Monomersynthese

Die zu synthetisierenden Monomere sollen zum einen den Einbau von photokatalytisch aktiven Übergangsmetallzentren in die Polymere und zum anderen den Einbau von organokatalytisch wirksamen Gruppen ermöglichen. Ziel der Monomersynthese sollen deshalb folgende Verbindungen sein:

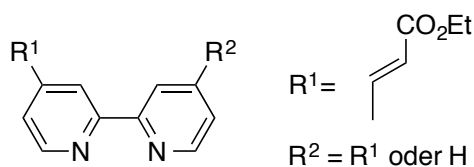


Abbildung 1: Mono- und Difunktionalisierte 2,2'-Bipyridine

2,2'-Bipyridine finden als Chelatliganden in vielen Bereichen der Chemie, wie zum Beispiel in der Koordinationschemie, der supra-, nano- und makromolekulare Chemie sowie in der analytischen Chemie, der Naturstoffchemie und in der Photochemie vielfältige Anwendungen^[8]. Sie sind so beliebt, da sie viele Möglichkeiten zur synthetischen Modifikation bieten und so der Anwendung entsprechend angepasst werden können^[9]. Besonders interessant ist im Zusammenhang mit 2,2'-Bipyridin-Liganden eine photochemische Anwendung. Auf der Suche nach alternativen Energiequellen werden große Hoffnungen in Ruthenium-Polypyridin-Komplexe gesetzt^{[10],[11]}. Ziel ist es dabei, zum Beispiel Wasserstoff aus Wasser durch einen Elektronentransferprozess mit Hilfe von Sonnenlicht zu erzeugen^{[12],[13]}. Der Wasserstoff kann anschließend in Brennstoffzellen genutzt werden^[14]. Um einen Elektronentransfer und damit die Erzeugung von Wasserstoff zu ermöglichen, gibt es einige Anforderungen an die Photokatalysatoren: Zum einen muss es ein Licht absorbierendes Zentrum (hier: Ruthenium) und zum anderen eine katalytisch aktives Zentrum (hier: Palladium) geben^[12]. Beides wird über einen entsprechenden Brückenliganden verbunden^[15].

Das oben abgebildete 2,2'-Bipyridin (vgl. Abbildung 1) soll so modifiziert werden, dass es über einen bzw. zwei Acrylat-Substituenten verfügt und so nach der Komplexierungsreaktion mit Ruthenium als Co-Monomer an Polymerisationsreaktionen teilnehmen kann.

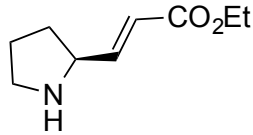


Abbildung 2: Funktionalisiertes Pyrrolidin auf Basis des L-Prolins

Pyrrolidinsysteme, wie sie im Monermolekül in Abbildung 2 vorhanden sind, sind prototypische Moleküle im Feld der Organokatalyse. Als sekundäre Amine können sie mit Aldehyden Enamine ausbilden, die je nach Natur des Aldehyds anschließend mit Elektrophilen oder Nucleophilen zur Reaktion gebracht werden können. Die Pyrrolidineinheit wird dann wieder abgespalten, wodurch sich der Katalysezyklus schließt. Am Ende ergeben sich in α - und β -Stellung modifizierte Aldehyde, die oftmals neue Stereozentren aufweisen^{[2],[16],[17]}.

Die oben abgebildete Pyrrolidin-Einheit ist ausgehend von der natürlichen Aminosäure L-Prolin so modifiziert, dass sie als Co-Monomer während der Emulsionspolymerisation eingesetzt werden kann.

Kapitel 2: Stand der Forschung

Kapitel 2 gibt einen Überblick über den aktuellen Stand der Forschung bezüglich Emulsionspolymeren, der Nutzung von erneuerbaren Energien sowie den Forschungsansatz, Wasserstoff als Energieträger durch die photokatalytische Wasserspaltung herzustellen.

Im ersten Teil dieses Kapitels sollen Emulsionspolymere genauer beleuchtet werden: Was genau sind Emulsionspolymere und wie können sie im Labormaßstab hergestellt werden? Welche besonderen Eigenschaften zeichnen sie aus?

Der zweite Teil dieses Kapitels gibt eine Übersicht zur aktuellen Thematik rund um erneuerbare Energien: Wie sieht die aktuelle Energieversorgung in Deutschland aus und wohin soll es gehen? Warum ist es sinnvoll die photokatalytische Wasserspaltung zu erforschen? Welche Grundsätze stecken hinter dieser Idee? Und welche Möglichkeiten zur photokatalytischen Wasserspaltung sind bisher bekannt?

Zuletzt beleuchtet dieses Kapitel die Nutzung der Aminosäure L-Prolin in der Organokatalyse. Welche Reaktionen können durch diesen Organokatalysator katalysiert werden und wie sieht der allgemeine Katalysezyklus aus?

2.1	Emulsionspolymere.....	6
2.1.1	Verfahren zur Herstellung von Polymerdispersionen.....	8
2.1.2	Mechanismus der Polymerpartikelbildung während der Emulsionspolymerisation.....	9
2.1.3	Reaktionsgeschwindigkeit der Emulsionspolymerisation.....	11
2.1.4	Eigenschaften und Charakterisierung von Polymerdispersionen.....	11
2.2	Ruthenium-Polypyridin-Komplexe auf dem Weg zu erneuerbaren Energien.....	12
2.2.1	Erneuerbare Energien im Fokus.....	12
2.2.2	Aktuelle Energieversorgung in Deutschland.....	13
2.2.3	Vor- und Nachteile der aktuellen Techniken zur Erzeugung von Strom aus Wind und Sonne.....	15
2.2.4	Wasserstoff – Energie für die Zukunft !?.....	17
2.2.5	Künstliche Photosynthese.....	18
2.2.6	Wasserstoff produzierende Photokatalysatoren: Der Stand der Technik.....	21

2.2.7	Mechanismus der photochemischen Wasserstoffproduktion.....	27
2.2.8	Mechanismus der photochemischen Wasserstoffproduktion am Beispiel von dinuclearen Ru/Pd-Komplexen.....	32
2.2.9	Effekt der peripheren Bipyridin-Liganden auf die photokatalytische Wasserstoffproduktion am Beispiel von dinuclearen Ru/Pd-Komplexen..	33
2.2.10	Effekt des Brückenliganden auf die photokatalytische Wasserstoffproduktion am Beispiel von dinuclearen Ru/Pd-Komplexen..	35
2.3	L-Prolin in der Organokatalyse.....	37

2.1 Emulsionspolymere

„Kunststoffe sind Produkte der synthetischen Polymerchemie und kaum noch aus dem täglichen Leben wegzudenken. Beim Verbraucher weniger bekannt, jedoch nicht weniger bedeutend, sind Polymerdispersionen bzw. Emulsionspolymere. Sie zeichnen sich durch vielfältige Anwendungsgebiete beispielsweise in der Anstrich- und Lackindustrie als Bindemittel, Pigmente oder Füllstoffe aus. Aber auch in der Klebstoffindustrie, der Textilindustrie oder der Bauindustrie finden sie Anwendung. Emulsionspolymere werden nicht zuletzt immer beliebter, da keine leichtflüchtigen organischen Substanzen durch die Produkte freigesetzt werden und ein gutes Preis-Leistungs-Verhältnis vorliegt. Im Bereich der Keramikhilfsmittel von besonderer Bedeutung sind Acrylat-Emulsionen. Einsatz finden sie dort ebenfalls als Bindemittel und Füllstoffe.“¹

¹ Einleitung entnommen aus [7], S. 5.

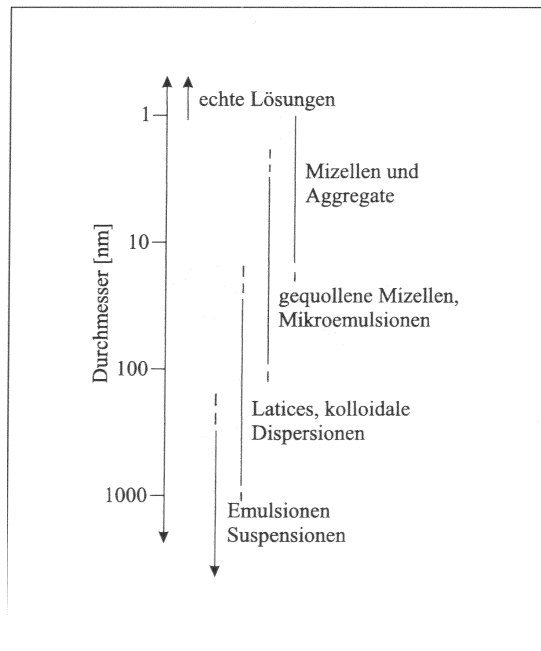


Abbildung 3: Typische Durchmesser kolloidaler Systeme

Aggregatzustände sind nicht die einzige Kenngröße, um Suspensionen, Emulsionen und Dispersionen zu definieren. Gleichzeitig kann auch der Teilchendurchmesser der kolloidalen Phase herangezogen werden (vgl. Abbildung 3^[4]).

Kolloidale Systeme sind per Definition vorhanden, wenn mindestens eine Dimension der dispergierten Phase im Dispersionsmittel kleiner als $1\ \mu\text{m}$ ist.

Echte Lösungen liegen ab einem Teilchendurchmesser von $1\ \text{nm}$ vor und gehören nicht mehr zu den kolloidalen Systemen.

Emulsionspolymere mit einem Teilchendurchmesser von etwa $100\ \text{nm}$ werden

in die Gruppe der Latices und kolloidalen Dispersionen eingeordnet. Auf Grund des Teilchendurchmessers wäre auch eine Einordnung in die Kategorie der gequollenen Mizellen und Mikroemulsionen möglich. Allerdings stellt ein Teilchendurchmesser von ca. $100\ \text{nm}$ bereits die obere Grenze dieser Kategorie da, sodass diese Zuordnung eher weniger sinnvoll erscheint^[7].

Die Begriffe Polymeremulsion und Polymerdispersion können synonym verwendet werden, da bei Polymeren je nach Kettenlänge und Glasstemperatur viskose Flüssigkeiten oder auch Feststoffe entstehen können^[7].

Wässrige Polymerdispersionen erscheinen häufig als weiße milchige Flüssigkeiten, die je nach Polymeranteil eine wasserdünne oder auch hochviskose Konsistenz haben.

Emulsionspolymere mit einem Polymeranteil von 30-60% sind für die Industrie von besonderer Bedeutung. Die innere Oberfläche der Partikel ist durch die geringe Teilchengröße sehr groß und kann bis zu $100\ \text{m}^2$ pro mL Dispersion betragen^[18].

Somit ist eine Stabilisierung der Teilchenoberflächen unumgänglich, damit weder Koagulation, noch Aggregation oder Phasentrennung auftreten. Emulgatoren sind zur Stabilisierung besonders geeignet.

2.1.1 Verfahren zur Herstellung von Polymerdispersionen

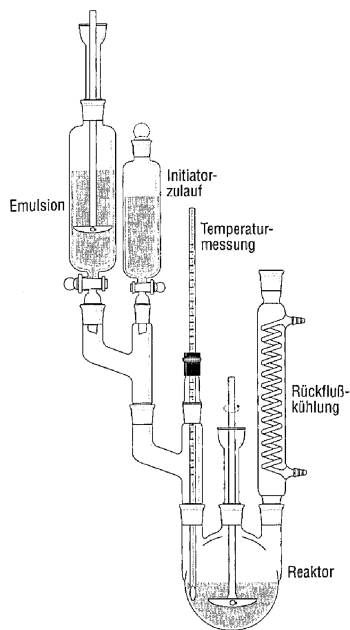


Abbildung 4: Modellapparatur zur Emulsionspolymerisation

Das Verfahren zur Herstellung von Emulsionspolymeren wird Emulsionspolymerisation genannt. Dabei werden in Wasser schlecht lösliche Monomere durch die Zugabe eines Initiators polymerisiert. Die Polymerpartikel werden durch Emulgatoren (oberflächenaktive Substanzen) stabilisiert. Von Suspensionspolymerisation kann gesprochen werden, wenn die Monomere gut im Lösungsmittel löslich sind^[5].

In der Literatur wird für den Labormaßstab folgender Versuchsaufbau und Versuchsablauf zur Emulsionspolymerisation vorgeschlagen (vgl. Abbildung 4^[18]):

In einem ersten Tropftrichter wird mit Hilfe eines Rührers eine Emulsion aus Monomeren und einer wässrigen Emulgatorlösung erzeugt, während in einem zweiten Tropftrichter eine wässrige Initiatorlösung vorgelegt wird. Die Polymerisation findet bei einer Temperatur von 85 °C in einer Stickstoffatmosphäre über einen Zeitraum von drei bis vier Stunden statt. Anschließend wird die Temperatur für etwa 30-60 Minuten konstant gehalten^[18]. Durch die eigenen Vorarbeiten, die sich mit Untersuchungen zur Stabilität von Emulsionspolymeren beschäftigt haben, konnte eine Methode zur Emulsionspolymerisation entwickelt werden. Dabei lag der Fokus darauf, eine stabile Polymeremulsion auf Acrylat-Basis mit einem Polymeranteil von 30% zu synthetisieren. Um eine optimale Stabilität und Funktionalität des Produktes zu erreichen sollte die mittlere Teilchengrößenverteilung etwa bei 100 nm liegen.

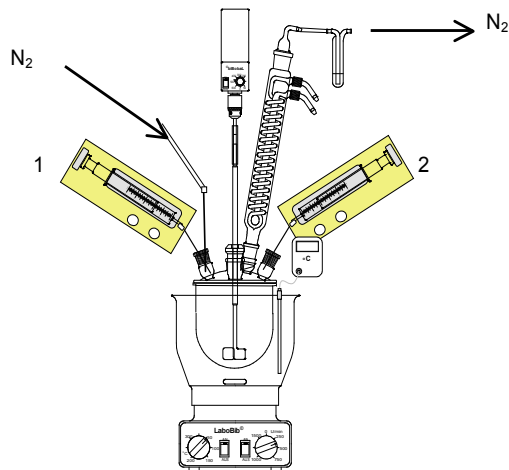


Abbildung 5: optimierter Aufbau zur Emulsionspolymerisation

Die optimierte Verfahrensweise zur Emulsionspolymerisation im Labormaßstab sieht vor, dass der mit dem Reaktionsmedium Wasser befüllte Reaktor auf 85 °C geheizt und mit Stickstoff gespült wird. Über zwei Perforationspumpen werden jeweils die Monomermischung und die wässrige Lösung (Emulgatoren, Initiator, Wasser und Base) über einen Zeitraum von vier Stunden gleichmäßig hinzu gegeben. Dabei wird die Polymerisationslösung kontinuierlich mit Hilfe eines KPG-Rührers gerührt. Bevor die Mischung auf Raumtemperatur abkühlen kann, wird sie noch eine Stunde bei 85°C gerührt. (vgl. Abbildug 5^[7])

2.1.2 Mechanismus der Polymerpartikelbildung während der Emulsionspolymerisation

Bei einer radikalischen Polymerisation handelt es sich um eine Kettenwachstumsreaktion, die in vier Schritten abläuft: Initiatorzerfall, Kettenstart, Kettenwachstum und Kettenabbruch^[19]. Der thermischen Zerfall eines Initiators in zwei Initiatorradikale leitet die Reaktion ein. Der Kettenstart wird durch die hohe Reaktivität der Initiatorradikale eingeleitet: Die Doppelbindung eines Monomers wird durch das Initiatorradikal angegriffen, sodass sich ein Radikal aus Monomer und Initiator bildet. Mit diesem Radikal beginnt die Kettenwachstumsreaktion, da durch die Reaktion mit weiteren Monomeren die Kette immer um genau eine Monomereinheit verlängert wird. Zu Kettenabbruchreaktionen kommt es durch die Rekombination zweier Radikale bzw. durch eine Disproportionierung (Übertragung eines Wasserstoffatoms).

Auf makromolekularer Ebene kann die Emulsionspolymerisation durch drei Mechanismen erklärt werden^[20]:

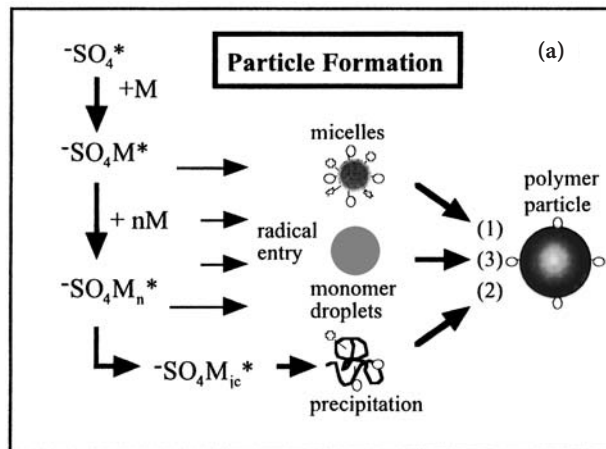


Abbildung 6: Übersicht über die Mechanismen der Polymerpartikelbildung mit Hilfe des Initiatorradikals (SO_4^*)^[20]

1) Keimbildung durch Mizellen:

Dieses Prinzip wurde zuerst durch HARKINS (1974) am Beispiel der Polymerisation von Styren beschrieben. In der wässrigen Phase bilden sich durch Emulgatoren stabilisierte Monomermizellen und wenig Monomer liegt gelöst in der wässrigen Phase vor, da das Monomer in der Regel schlecht in Wasser löslich ist. Der Initiator zerfällt durch das Aufheizen der wässrigen Phase in Radikale. Diese treten in die Mizellen ein und starten dort das Kettenwachstum. So wachsen die Mizellen auf eine Größe von ca. 100-150 nm.

2) Homogene Keimbildung:

Die in der wässrigen Phase gelösten Monomertröpfchen werden durch den Initiator in die Polymerisation mit einbezogen. Durch die wachsende Kettenlänge wird die Löslichkeit überschritten und ein Polymerpartikel fällt aus der Lösung aus. Dieses kann anschließend durch freie Emulgatormoleküle stabilisiert werden.

3) Keimbildung durch Tröpfchen:

Die in der wässrigen Phase gelösten Monomertröpfchen werden durch den Initiator in die Polymerisation mit einbezogen. Im Gegensatz zur homogenen Keimbildung treten diese Kettenradikale in vorhandene Monomer-Emulgatortröpfchen ein und starten dort

Es kann davon ausgegangen werden, dass alle drei Mechanismen während der Emulsionspolymerisation gleichzeitig ablaufen.

2.1.3 Reaktionsgeschwindigkeit der Emulsionspolymerisation

Allgemein kann davon ausgegangen werden, dass es während der Emulsionspolymerisation zu drei verschiedenen Phasen kommt, die durch unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten gekennzeichnet sind. Zunächst steigt die Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn der Polymerisationsreaktion stark an, da der Initiator zerfällt und so die Bildung weiterer Radikale ermöglicht. Die Reaktionsgeschwindigkeit erreicht nach der Anfangsphase ein gleichbleibend hohes Niveau, da kontinuierlich weitere Monomere, Emulgatoren und Initiator hinzugegeben werden. Nachdem die Zugabe beendet wurde, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit langsam ab, da die restlichen Monomere und Radikale abreagieren^[19].

2.1.4 Eigenschaften und Charakterisierung von Polymerdispersionen

Die chemischen Eigenschaften spielen bei Emulsionspolymeren eher eine untergeordnete Rolle, da diese hauptsächlich durch die Monomerzusammensetzung bestimmt werden. Aus thermodynamischer Sicht sind Polymerdispersionen nicht stabil, da sie eine zu große Oberfläche im Vergleich zu ihrer Masse haben. Ein thermodynamisch stabilerer Zustand kann erreicht werden, wenn die Teilchen aggregieren. Eine Stabilisierung der Polymerpartikel kann die Zusammenlagerung verhindern. Allgemein gibt es drei bekannte Mechanismen zur Stabilisation von Kolloiden^[6]: Die elektrostatische Stabilisierung, die sterische Stabilisierung und die Verarmungsstabilisierung. Die Stabilisierung durch Emulgatoren kann entweder sterisch oder elektrostatisch und sterisch sein.

Die häufigsten Untersuchungsmethoden zur Bestimmung verschiedener Emulsionspolymerisationseigenschaften sind die Bestimmung des Feststoffgehaltes nach Trocknung, die Messung des pH-Wertes, die Bestimmung der Stabilität über einen bestimmten Zeitraum und Temperaturgradienten und die Untersuchung der Teilchengrößenverteilung mittels Photonenkorrelationsspektroskopie.

2.2 Rutheniumpolypyridin-Komplexe - auf dem Weg zu erneuerbaren Energien

Fossile Energieträger haben signifikant zur industriellen Entwicklung unserer Gesellschaft beigetragen. Dennoch wird ihr Verbrauch als Hauptursache für den anthropogen bedingten Treibhauseffekt gesehen. Nicht zuletzt die für jedermann spürbaren Folgen des verstärkten Treibhauseffektes sind als Triebkraft für ein Umdenken und für Bestrebungen zur Abkehr von fossilen Energieträgern zu sehen^{[14],[21]}.

2.2.1 Erneuerbare Energien im Fokus

„Unter dem Begriff erneuerbare oder regenerative Energien versteht man die Energiequellen, die unter menschlichen Zeithorizonten unerschöpflich sind. Die erneuerbaren Energien können in die drei Bereiche Sonnenenergie, Planetenenergie und geothermische Energie eingeteilt werden. [...] Durch natürliche Energiewandlungen entstehen Energieformen wie Wind oder Niederschlag. Diese lassen sich dann technisch nutzen, um Wärme, Elektrizität oder Brennstoffe bereitzustellen.“²

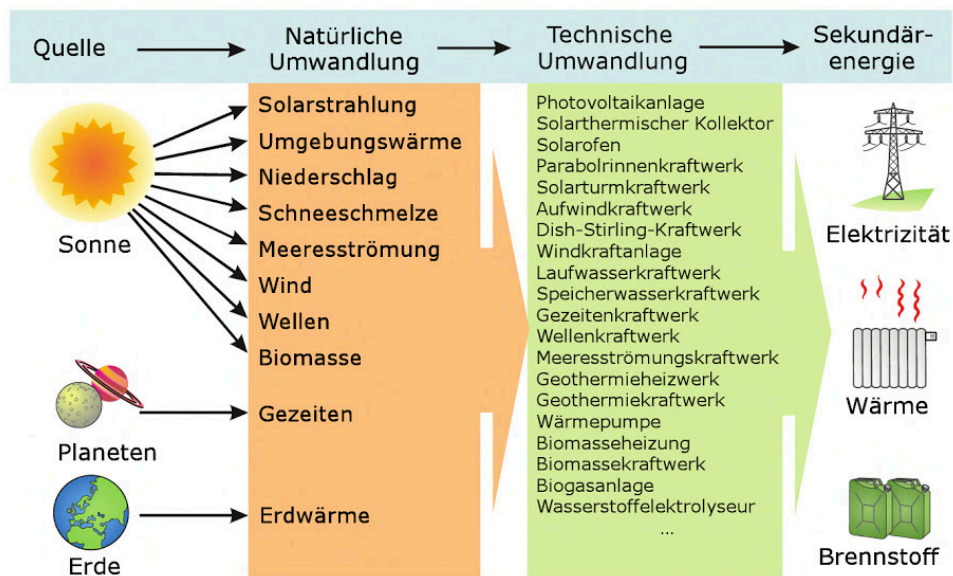


Abbildung 7: Quellen und Möglichkeiten zur Nutzung erneuerbarer Energien^[14]

Im Feld der erneuerbaren Energien gibt es vielfältige Möglichkeiten zur Umwandlung der Primärenergie in nutzbare Energie (vgl. Abbildung 7). Nicht zuletzt durch die verstärkte Forschung der letzten Jahrzehnte wurden die Möglichkeiten der Nutzarmachung erneuerbarer Energien vorangetrieben. Allgemein wird angenommen, dass der

² Entnommen aus: [14], S.34.

Weltenergiebedarf problemlos durch erneuerbare Energien gedeckt werden könnte^[14]. Selbst pessimistischen Schätzungen zufolge könnte Deutschland, ein Land das weder im sonnigen Süden gelegen ist, noch besonders große Ressourcen im Bereich Wasserkraft und Geothermie hat, etwa 40 % seines derzeitigen Primärenergiebedarfs aus erneuerbaren Energien decken^[22]. Unter Berücksichtigung des zu erwartenden technologischen Fortschrittes in den nächsten Jahren, kann man sogar von einem Potential von bis zu 60% ausgehen.

In den letzten Jahren ist der Ausbau und somit die Nutzbarmachung erneuerbarer Energien aus verschiedensten Gründen, wie beispielsweise Reaktorunfällen, Naturkatastrophen, veränderte Gesetzgebungen oder Widerstandsbewegungen gegen die Nutzung fossiler Energieträger, stark in den Fokus der Gesellschaft gerückt^[21]. Jedoch muss langfristig ein kompletter Umbau der aktuellen Energiewirtschaft stattfinden. Zwar können bestehende Infrastrukturen genutzt werden, diese müssen aber erweitert und angepasst werden, was auch für ein Industrieland wie Deutschland eine große Herausforderung darstellt^[14]. Die derzeitige Energieversorgung, die zu einem wesentlichen Teil auf fossilen Energieträgern beruht, ist zentral geregelt. Die Energie wird in Kraftwerken generiert und direkt nach Bedarf zu den Verbrauchern geliefert. Erneuerbare Energien sind häufig standortabhängig (z.B. Gezeitenkraftwerke) und nicht dauerhaft verfügbar (z.B. Wind). Hinzu kommen noch technische Restriktionen, die vor allem in der Anfangsphase des Ausbaus für Verunsicherung beim Verbraucher sorgen^[22].

Um den vielfältigen Nutzungsmöglichkeiten der erneuerbaren Energien gerecht zu werden, bedarf es jedoch noch einiger Forschung.

2.2.2. Aktuelle Energieversorgung in Deutschland

Zuletzt hat die letzte Anpassung des Erneuerbare-Energien-Gesetzes von 2014 (EEG 2014) den Ausbau der Nutzung erneuerbarer Energien in Deutschland stark gefördert. Es wurde zu dem Zweck erlassen, eine nachhaltige Entwicklung der Energieversorgung in Deutschland zu ermöglichen. Dabei sollen Klima- und Umweltschutz beachtet werden, aber auch die volkswirtschaftlichen Kosten gering gehalten werden. Um die fossilen Energieressourcen zu schonen, ist es nötig die Weiterentwicklung von Technologien zur Erzeugung von Strom aus erneuerbaren Energien zu fördern.

Das Gesetz sieht vor, mindestens 80 % des Stroms am Bruttostromverbrauch in Deutschland bis zum Jahr 2050 aus erneuerbaren Energien zu erzeugen. Der Ausbau ist in drei Schritten geplant: Bis 2025 sollen zwischen 40 % und 45 % des Stroms aus erneuerbaren Energien

bereit gestellt werden können. Dieser Anteil soll sich innerhalb der folgenden zehn Jahre bis zum Jahr 2035 auf 55 % bis 65 % steigern.

Zuletzt soll der Gesamtanteil erneuerbarer Energien am Bruttoendenergieverbrauch in Deutschland bis zum Jahr 2020 auf mindestens 18 % steigen^[23].

Wie Abbildung 8 zeigt, ist Deutschland mit dem Ausbau der erneuerbaren Energien bereits auf einem guten Weg. Der Anteil an erneuerbaren Energien an der Bruttostromerzeugung hat sich über die letzten Jahre kontinuierlich gesteigert. Dennoch muss ein weiterer, drastischer Umbau der Infrastruktur folgen, um eine weitere Steigerung zu ermöglichen und damit die selbst gesetzten Ziele zu erfüllen.

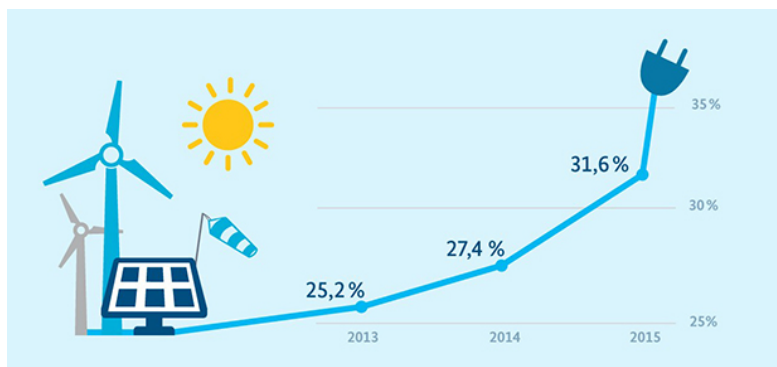
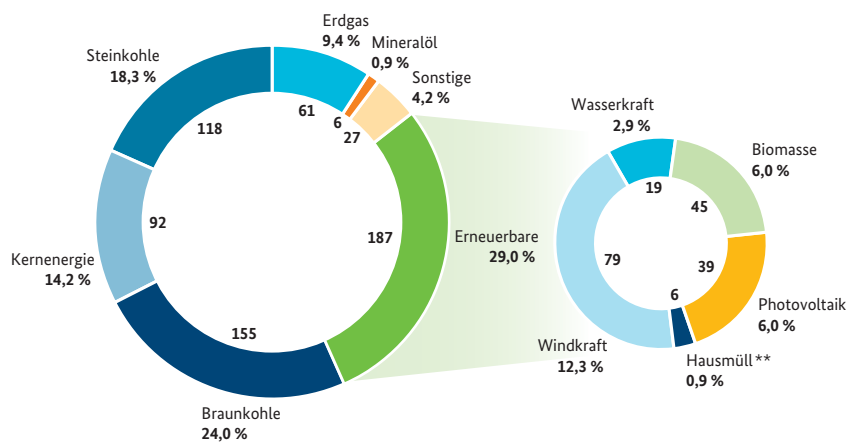


Abbildung 8: Entwicklung des Anteils erneuerbarer Energien an der Bruttostromerzeugung^[24]

Im Jahr 2015 betrug der Anteil der erneuerbaren Energien etwa ein Drittel (29 % - 31,6 %) an der Bruttostromerzeugung in Deutschland (vgl. Abbildungen 8 und 9). Allgemein ist der Anteil an erneuerbaren Energien von etwa sechs Prozent im Jahr 2000 um das Fünffache bis zum Jahr 2015 gestiegen.



* vorläufige Zahlen z. T. geschätzt ** regenerativer Anteil

Quelle: AG Energiebilanzen, Stand: August 2016

Abbildung 9: Anteil der erneuerbaren Energien an der Gesamtstromerzeugung in Deutschland 2015^[24]

Betrachtet man die Zusammensetzung des durch erneuerbare Energien bereit gestellten Stroms, fällt auf, dass Sonnen- und Windenergie den größten Anteil liefern^[24]. Nichts desto trotz fällt bei der Betrachtung der Bruttostromerzeugung Deutschlands im Jahr 2015 auf, dass noch etwa die Hälfte des Strombedarfs aus fossilen Energieträgern gedeckt wird. Erneuerbare Energien stellen inzwischen mit einem Anteil von 30 % an der Gesamtstromerzeugung zwar die wichtigste Energiequelle dar, dennoch muss in den kommenden zehn Jahren noch eine deutliche Steigerung des Anteils erfolgen, um die ehrgeizigen Ziele der Bundesregierung zu erfüllen.

2.2.3 Vor- und Nachteile der aktuellen Techniken zur Erzeugung von Strom aus Wind und Sonne

Zurzeit werden noch etwa 50% des Stroms in Deutschland aus fossilen Energieträgern gewonnen. Dennoch sind die erneuerbaren Energien in Summe zum wichtigsten Energieträger geworden und gewinnen stetig an Bedeutung^[25]. Sonne und Wind sind dabei in Deutschland die meist genutzten Energiequellen. Wie sieht die Umwandlung der natürlichen Energie in nutzbaren Strom aus? Welche Probleme gibt es dabei? Und wo gibt es noch Entwicklungspotentiale?

Die Windkraft hat mit 12,3 % (2015) den größten Anteil an der Stromerzeugung durch erneuerbare Energien. Windkraft kann als eine indirekte Form von Sonnenenergie gesehen werden. Genutzt wird diese Energie hauptsächlich durch Windkraftanlagen, die eine Weiterentwicklung der klassischen Windmühlen darstellen^[14]. Auf Grund der positiven Entwicklung des Ausbaus und der Nutzung der Windkraft über die letzten Jahre wird sie häufig als Beispiel für die Entwicklung der künftigen Energiepolitik gesehen. Zusätzlich konnte der technologische Fortschritt, der vor allem die Stromproduktion der Windkraftanlagen verbesserte (von ca. 35 MWh/a im Jahr 1980 auf ca. 25.000 MWh/a im Jahr 2009^[26]) und eine Verbesserung des Wirkungsgrades auf 80% bewirkte, einen großen Beitrag zur weiteren Verbreitung in Deutschland leisten. Die meisten Windparks befinden sich in Deutschland an Land (on-shore) und nur ein kleiner Teil wird als off-shore Windparks (auf der See) betrieben. Dadurch ergibt sich bereits das gravierendste Problem der Windkraft: Große Windparks beeinträchtigen das Landschaftsbild erheblich und die umliegenden Siedlungen werden durch Hör- und Infraschall sowie Lichtstreuung bzw. Signalleuchten in der Nacht gestört. Dies hat zum Teil zu Akzeptanzproblemen in der Bevölkerung geführt^{[22],[26]}. Dennoch wird die Windenergie in Deutschland von der Bundesregierung als förder- und ausbauwürdigste erneuerbare Energieform angesehen. Ihr Anteil soll in den kommenden Jahren noch deutlich steigen. Besonders vorteilhaft wird bei der Windkraft der geringe Flächenverbrauch auf dem

Boden gesehen, sodass diese Technologie an Land nicht in Konkurrenz zur Land- und Forstwirtschaft steht.

Photovoltaik stellt mit 6,0 % den zweitgrößten Anteil an der Gesamtstromerzeugung im Feld der erneuerbaren Energien. Mit Hilfe von Photosolarzellen auf Silizium-Basis wird durch direkte Sonneneinstrahlung Strom produziert. Damit steht diese Technologie im Besonderen für erneuerbare Energien, da aus dem Sonnenlicht ohne Umwege direkt Strom gewonnen wird. Obwohl der Marktanteil von Photosolarzellen stetig wächst und die Module technisch immer ausgereifter werden, ist ihr Anteil an der Stromerzeugung noch sehr gering. Dies ist mit einem sehr geringen Wirkungsgrad, der zwischen 12 und 15 Prozent liegt, zu begründen^[26]. Deshalb ist in diesem Bereich eine fortschreitende Forschung besonders wichtig. Denn allgemein ist die Gesamtenergiebilanz von Photosolarzellen nicht besonders gut. Die Herstellung der Silizium-Schicht ist sehr energieaufwändig und durch das Zusägen der Silizium-Blöcke geht viel Material verloren, sodass Solarmodule trotz staatlicher Förderung immer noch sehr kostenintensiv in der Anschaffung sind^[22]. Zusätzlich werden zur Energieerzeugung durch Photosolarzellen große Flächen benötigt, sodass besonders auf dem Land eine Konkurrenzsituation zwischen landwirtschaftlicher Nutzung und Energieerzeugung entstehen kann. Deshalb gilt die urbane Nutzung in Form von fassaden- und dachgebundener Photosolartechnik als besonders interessant. Hier entsteht keine Konkurrenzsituation zu anderen Nutzungen und die erzeugte Energie ist direkt an dem Ort, an dem sie benötigt wird^[14].

Im Rahmen der Forschung und Entwicklung ist es ein Ziel, die Wirkungsgrade der Photosolarzellen zu steigern und gleichzeitig die Herstellungskosten zu senken. Deshalb wird nach Alternativen zur Halbleitertechnik auf Siliziumbasis gesucht. Ein großer Hoffnungsträger sind dabei bestimmte organische Materialien, wie zum Beispiel Farbstoffe und bestimmte Polymere^[22]. Diese haben im Vergleich zu den Halbleiterphotosolarzellen einen geringeren Herstellungsaufwand und damit auch geringere Herstellungskosten. Ein Beispiel für eine Farbstoffsolarzelle ist die Grätzel-Zelle^[27].

Alle erneuerbaren Energien haben gemein, dass sie häufig standortgebunden und ihre Energieerzeugung situationsabhängig ist. So kommt es, dass Energiebedarf und Energieerzeugung nicht immer deckungsgleich sind und nicht wie bei Kraftwerken auf Basis von fossilen Brennstoffen angepasst werden können. Um dennoch eine Versorgungssicherheit mit Energie gewährleisten zu können, muss die überschüssige Energie zwischengespeichert werden. Dazu können Kurzzeit- und Langzeitspeicher genutzt werden. Kurzzeitspeicher sind beispielsweise Batterien, Schwungradspeicher oder Pumpspeicher. Zur Langzeitspeicherung wird die Energie in chemischen Speichern als Wasserstoffgas oder

Methangas oder in großen Speicherkraftwerken gespeichert^[28]. Aus diesem Grund ist es interessant, mit Hilfe von erneuerbaren Energiequellen chemisch speicherbare Energie, wie zum Beispiel Wasserstoff herzustellen.

2.2.4 Wasserstoff – Energie für die Zukunft !?

Besonders in den 1980er Jahren war die solare Wasserstoffwirtschaft ein aktuelles Thema. Nach den Ölpreiskrisen der 1970er Jahren, dem Atomunfall von Tschernobyl 1986 und dem damit verbundenen Regierungsbeschluss zum ersten Atomausstieg, wurde verstärkt nach alternativen Energiequellen gesucht^[21].

Wasserstoff bietet sich in diesem Zusammenhang besonders an, da er beim Verbrennen keine schädlichen Klimagase sondern nur Wasser als Reaktionsprodukt erzeugt. Zusätzlich hat er in Bezug zu seinem Gewicht einen hohen Energiegehalt (vgl. Tabelle 1: Energiegehalte verschiedener Treibstoffe)^[22].

Treibstoff	Energiegehalt pro Volumen (kWh/L)	Energiegehalt pro Gewicht (kWh/kg)
n-Octan	9,43	13,33
Methanol	5,05	6,37
Magnesiumhydrid	4,42	3,06
Wasserstoff (flüssig)	2,35	40,00
Bleiakku	0,06	0,03

Tabelle 1: Energiegehalte verschiedener Treibstoffe^[22]

Herzustellen wäre klimafreundlicher Wasserstoff aus Wasser entweder durch Elektrolyseprozesse, die durch Sonnenenergie angetrieben werden oder durch photochemische Wasserspaltung^[29].

Eine idealisierte Vorstellung^[30] der solaren Wasserstoffwirtschaft sieht vor, mit Hilfe von Sonnenenergie Salzwasser (z.B. Meerwasser) durch Elektrolyseprozesse oder thermochemische Verfahren in Wasserstoff und Sauerstoff zu spalten. Als Nebenprodukt würde dabei Wärme entstehen, die abgeführt und genutzt werden kann. Der Sauerstoff kann zum einen als Einzelprodukt der industriellen Produktion wie zum Beispiel der Stahlproduktion, Schweißindustrie, der chemischen Industrie oder Müllverbrennung eingesetzt werden. Genauso kann der Wasserstoff auch als Einzelprodukt in Industrie, Haushalt und Transportwesen eingesetzt werden, um Energie bereit zu stellen. Mit Hilfe von

Brennstoffzellen lassen sich Wasserstoff und Sauerstoff in Elektrizität und Wärme umwandeln, wobei als Nebenprodukt nur Wasser entstehen würde.

Aus gegenwärtiger Sichtweise erscheint diese Vorstellung einer solaren Wasserstoffwirtschaft wie eine Utopie. Dies umso mehr da momentan große Anstrengungen zur Stromproduktion aus erneuerbaren Energien unternommen werden müssen. Dennoch ist die Idee, Wasserstoff als Energieträger zu nutzen, nicht völlig zu verwerfen.

Nicht zuletzt durch die positive Wahrnehmung von Wasserstoff und Brennstoffzellen in der Öffentlichkeit wird die Forschung weiter vorangetrieben^[14]. In vielen Bereichen steckt die Forschung zur Wasserstoffproduktion jedoch noch in der Grundlagenforschung. So werden beispielsweise neben der Verbesserung von Elektrolyseprozessen auch thermochemische und photobiologische Verfahren forciert^[22].

Ein alternativer Ansatz zur Wasserstoffproduktion ist die photochemische Spaltung von Wasser. Mit Hilfe von Photokatalysatoren, die Elektronentransferprozesse induzieren können, soll Wasserstoff produziert werden. Vorbild für diese Idee ist der Photosyntheseprozess in der Natur.

2.2.5 Künstliche Photosynthese

Die Idee, Wasserstoff mit Hilfe von Licht aus Wasser zu produzieren wurde aus der Natur übernommen. Die natürliche Photosynthese erzeugt mit Hilfe von Lichtenergie aus energieärmeren Molekülen energiereiche Kohlenhydrate. Zunächst wird das Licht dabei von Antennenproteinen, die hauptsächlich aus Chromophoren bestehen, absorbiert (Photosystem I). Die Energie wird in einem zweiten Schritt zu einem Protein transportiert, welches durch Elektronentransfer die elektromagnetische Energie in chemische Energie umwandelt (Photosystem II)^[31]. Zuletzt kann diese chemische Energie zum Aufbau von energiereichen Kohlenhydraten genutzt werden (vgl. Abbildung 10).

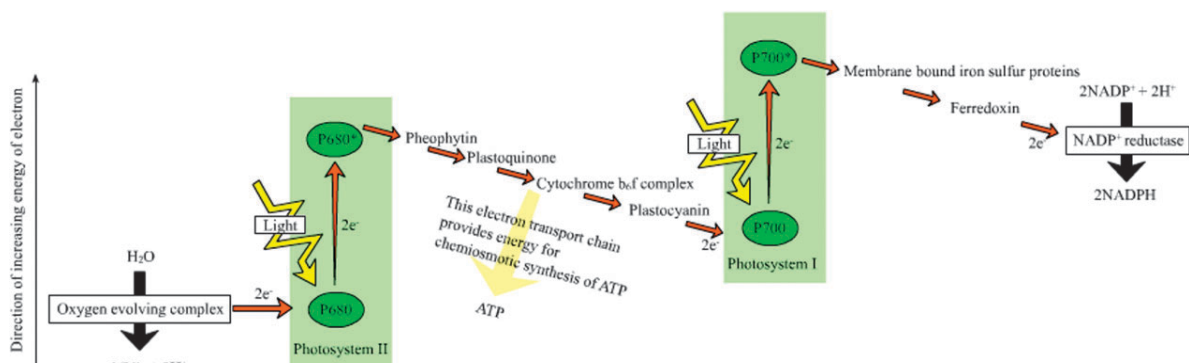


Abbildung 10: Vereinfachtes Z-Schema der photosynthetischen Licht-Reaktionen^[32]

Die Forschung zur photochemischen Wasserstoffproduktion versucht das Photosystem II (PS II) nachzuahmen, da in diesem Schritt das Wasser gespalten wird^[32]. Während der Photosynthese wird allerdings kein Wasserstoff in elementarer Form freigesetzt, sondern in geladener Form (H^+ und H^- in Form von NADH und NADPH). Im Unterschied dazu soll durch die künstliche Photosynthese Wasser in seine Elemente gespalten werden, um so kohlenstofffreie Energieträger bereit zu stellen bzw. Kohlenstoffdioxid reduzieren zu können^[33].

Allgemein gibt es im Forschungsfeld der künstlichen Photosynthese zwei Hauptforschungsschwerpunkte:

a) Photochemische Wasserspaltung:

Mit Hilfe von Sonnenlicht soll Wasser in seine Elemente Wasserstoff und Sauerstoff gespalten werden:



Eine direkte Wasserspaltung kann nicht stattfinden, da Wasser selbst sich nicht durch Sonnenlicht anregen lässt. Zur Wasserspaltung wird daher ein Photosensibilisator benötigt^[31]. Ein Konzept zur homogenen photochemischen Wasserspaltung wird in Abbildung 11 dargestellt.

In diesem System sind die fünf fundamentalen Elemente zur homogenen photochemischen Wasserspaltung enthalten: Eine lichtsammelnde Antenne, Ladungstrennung durch Donor-Photosensibilisator-Akzeptor-Dreiergruppe (D-PS-A), ein Wasserstoff produzierender Katalysator und ein Sauerstoff produzierender Katalysator sowie eine Membran, die die Gase trennt.

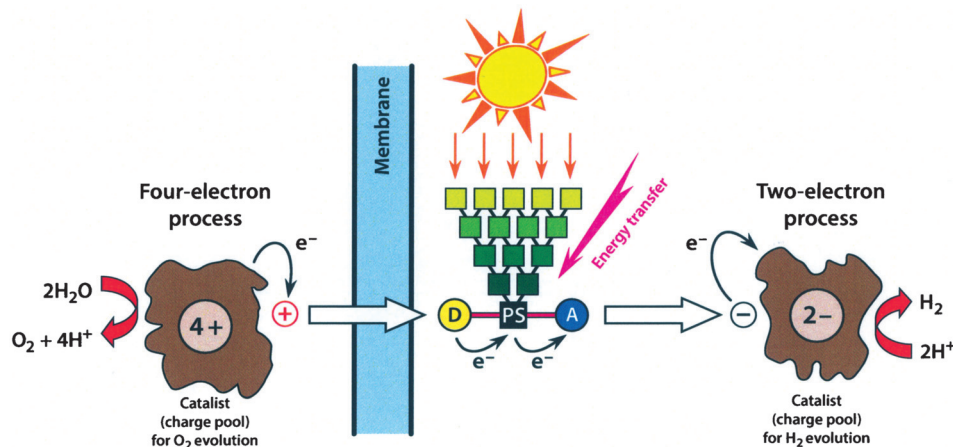


Abbildung 11: Konzept einer homogenen photochemischen Wasserspaltung^[33]

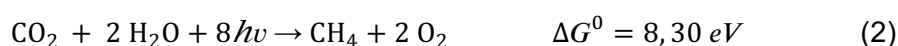
Genau wie im photosynthetischen Prozess gehen die Forschungsansätze dahin, beide Halbreaktionen (Wasser-Reduktion und Wasser-Oxidation) getrennt zu betrachten. Zum einen, da es sich bei der Reduktion um einen Zwei-Elektronen-Prozess und bei der Oxidation um einen Vier-Elektronen-Prozess pro gebildetem Produktmolekül handelt. Zum anderen bilden Wasserstoff und Sauerstoff im gasförmigen Zustand ein explosives Gemisch, sodass es gilt die beiden Gase getrennt zu halten^[33].

Für die kohlenstofffreie Bereitstellung von Energieträgern ist daher die Wasser-Reduktion von besonderer Bedeutung^[34].

Allgemein kann gesagt werden, dass für diese Reaktion bereits eine Vielzahl von Photokatalysatoren entwickelt und untersucht wurden. Dabei handelt es sich häufig um Komponenten, die (Übergangs-)Metall-Kationen Komponenten aufweisen, wie zum Beispiel Gallium-, Germanium-, Titan- Molybdän-, Ruthenium- Rhenium-, Osmium- oder Iridium-Verbindungen^[35]. In dieser Forschungsarbeit soll der Schwerpunkt auf Ruthenium-Polypyridin-Komplexe als Photosensibilisatoren zur photochemischen Wasserstoffproduktion gelegt werden.

b) Photochemische Kohlenstoffdioxidreduktion:

Mit Hilfe von Sonnenlicht soll Kohlenstoffdioxid in wässriger Lösung zu Kohlenstoffmonoxid, Ethanol oder Methan gespalten werden.



Kinetisch betrachtet ist diese Reaktion schwieriger zu realisieren als die Spaltung von Wasser. Gleichzeitig ist es möglich, mit Hilfe von elementarem Wasserstoff Methanol aus

Kohlenstoffdioxid herzustellen, sodass sich der Forschungsschwerpunkt zunächst auf die einfacher zu realisierende Wasserspaltung nach Gleichung (1) verschoben hat^[33].

2.2.6 Wasserstoff produzierende Photokatalysatoren: Der Stand der Technik

Allgemein gibt es fünf kritische Faktoren, die die Leistungsfähigkeit eines photokatalytischen Wasserstoffproduktionsprozesses beeinflussen: Der Reaktor, die Lichtquelle, der Elektrolyt, der Elektronendonator und der Photokatalysator^[35]. Der Photokatalysator stellt dabei das komplexeste System dar. Deshalb stehen Ruthenium-Polypyridin-Komplexe und ihre Anwendung in der Photochemie bereits seit Mitte der 1970er Jahre im Forschungsinteresse^[36]. Dabei konnten bereits große Fortschritte zur Verbesserung des Systems gemacht werden. Ein Überblick über die wichtigsten Meilensteine im Design von Photokatalysatoren auf Basis von Ruthenium zur lichtinduzierten Wasserstoffproduktion aus Wasser soll im Folgenden gegeben werden:

Ein sehr frühes intermolekulares System zur Wasserstoffproduktion wurde 1979 zunächst von Kirch, Lehn und Sauvage^[37] beschrieben: Mit Hilfe des Photokatalysators $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = 2,2'-Bipyridin), eines Rh(III)-Komplexes und eines Pt^0 -Katalysators konnte Wasserstoff aus Wasser durch Bestrahlung produziert werden. Kurz darauf beschrieben Kiwi und Grätzel^[38] die Verwendung eines Methylviologens als Elektronenüberträger zu einem kolloidalen Platin-Katalysator. Intermolekulare Systeme haben jedoch zwei grundsätzliche Nachteile: Zum einen ist ihre katalytische Aktivität von der Stabilität der molekularen Komponenten abhängig. Zum anderen ist die Effektivität von der Diffusion, welche Photosensibilisator und Katalysator in ausreichende Nähe für eine Elektronenübertragung bringen muss, abhängig (vgl. 2.2.7. Mechanismus der photochemischen Wasserstoffproduktion)^[39]. Deshalb wurden einige synthetische Anstrengungen unternommen, um den Katalysator über einen Brückenliganden an den Photosensibilisator zu binden und so eine intramolekulare Elektronenübertragung zu ermöglichen.

2006 wurde durch die Arbeitsgruppe um Rau^[40] ein erster dinuklearer Komplex zur Wasserstoffproduktion vorgestellt (vgl. Abbildung 12).

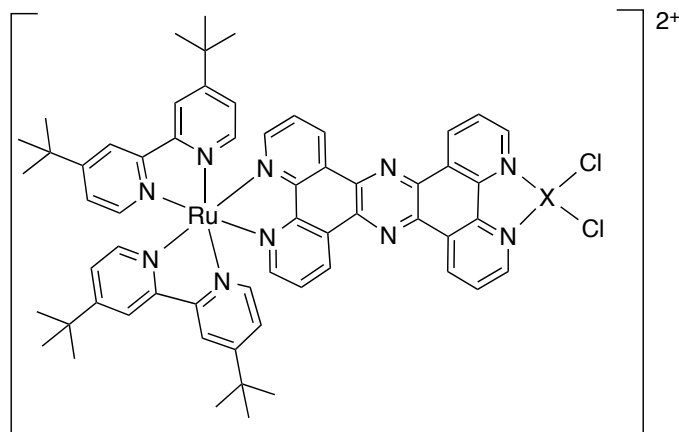


Abbildung 12: Struktur des ersten intermolekularen Photokatalysators ($X = \text{Pd}$ oder Pt)^[40]

Dieser Komplex zeigte während einer Bestrahlung über 18 Stunden eine Turn Over Number (TON) von 238, sodass eine angemessene Wasserstoffproduktion möglich war. In weiterführenden Studien zeigte sich jedoch, dass der Komplex während der Bestrahlung zerfällt und das Palladium in Partikelform vorliegt, sodass erneut die Nachteile einer intermolekularen Photokatalyse (vgl. Abschnitt 2.2.7) zum Tragen kommen^[39]. Wird das katalytisch aktive Metall von Palladium zu Platin getauscht, sinkt die TON bei einer Bestrahlungsdauer von 10 Stunden deutlich auf einen Wert von 7,3. Dennoch konnte nachgewiesen werden, dass kein Zerfall des Komplexes stattfindet, was einen deutlichen Fortschritt im Design eines intramolekularen Photokatalysators zur Wasserstoffproduktion darstellt^[41].

Ebenfalls 2006 wurde von Ozawa, Haga und Sakai^[42] ein intramolekulares System zur Wasserstoffproduktion publiziert (vgl. Abbildung 13). Der Photosensibilisator besteht aus einer Ruthenium-Bipyridin-Phenanthrolin-Einheit ($[\text{Ru}(\text{bby})_2(5\text{-amino-phen})]^{2+}$). Über das Phenanthrolin wurde ein funktionalisiertes 2,2'-Bipyridin verbrückt, welches den Platin-Katalysator gebunden hat. In photochemischen Experimenten konnte auch für die Ausgangsverbindung ($R = \text{CCOH}$) nur eine sehr geringe TON von 4,8 nach 5 Stunden Bestrahlung nachgewiesen werden.

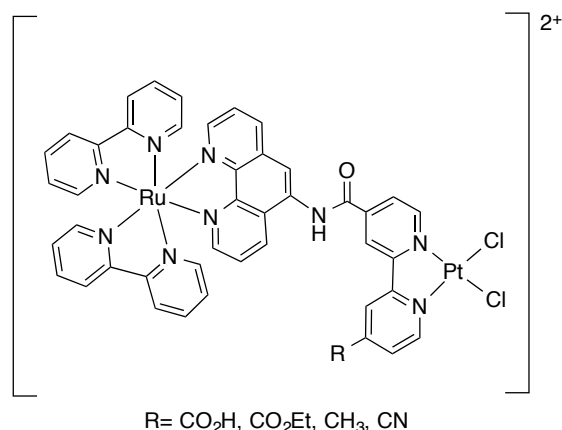


Abbildung 13: Strukturen des intramolekularen Photokatalysators nach Saka^[43]

Eine Verbesserung der photokatalytischen Aktivität kann durch die Variation der Reste am Brückenliganden erreicht werden. Wird ein Rest mit elektronenziehender Wirkung angebracht, steigt die photokatalytische Aktivität des Komplexes (Me < COOEt < COOH < CN)^[43].

Ein vereinfachter Brückenligand (2,3-Bis(2'-pyridyl)pyrazin) wurde 2007 von Elvington, Brown, Arachchige und Brewer^[44] genutzt, um zwei Ruthenium-Komplexe über einen Rhodium-Katalysator zu verbinden (vgl. Abbildung 14). Dieser Komplex zeigte TON bis 280 bei einer Bestrahlungsdauer von 19,5 Stunden.

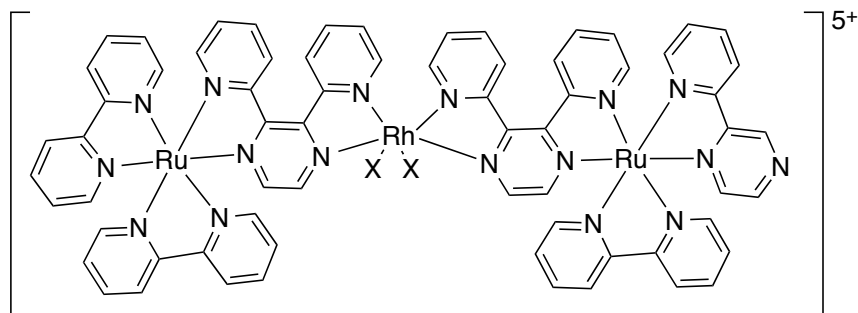
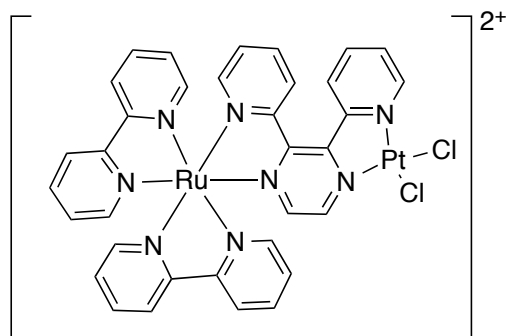
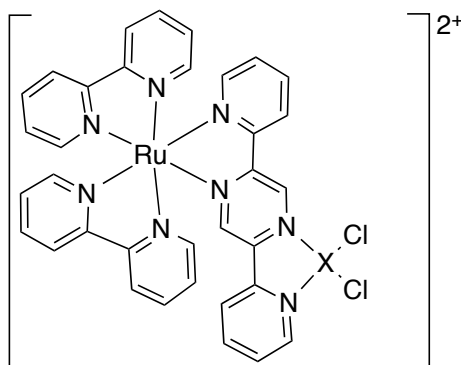


Abbildung 14: Ru-Rh-Ru Photokatalysator, X = Cl, Br

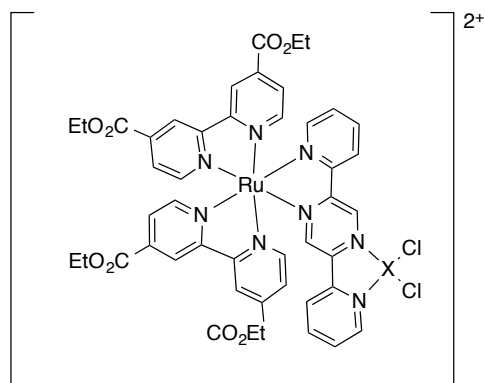
Wird derselbe Brückenligand (2,3-Bis(2'-pyridyl)pyrazin) genutzt, um einen Platin-Katalysator an einen Ruthenium-Komplex zu binden (vgl. Abbildung 15), kann keine Wasserstoffproduktion beobachtet werden^[45]. Dies ist mit einer Veränderung der Absorptionseigenschaften zu begründen, die bewirken, dass der angeregte Zustand nicht zu Stande kommen kann.

Abbildung 15: $[Ru(bipy)_2(2,3-dpp)PtCl_2]^{2+}$

Auch ein Platin-Komplex mit einem leicht veränderten Brückenliganden zeigt keine photokatalytische (vgl. Abbildung 16)^[46].

Abbildung 16: $[Ru(bipy)_2(2,5-dpp)PtCl_2]^{2+}$ (X=Pt)

Im Gegensatz dazu konnten die Arbeitsgruppen um Vos und Rau^[47] mit dem gleichen Komplex nur durch Veränderung der peripheren Liganden (vgl. Abbildung 17) sehr gute Werte bei der photochemischen Wasserstoffproduktion erreichen. Dies induziert bereits, dass nicht nur der Brückenligand und Katalysator eine wichtige Rolle in der photochemischen Wasserstoffproduktion spielen, sondern auch die peripheren Liganden (vgl. 2.2.9).

Abbildung 17: $EtCOO-RuX$ (X= Pd oder Pt)

Dieser kurze Überblick mit ausgewählten Beispielen zur photochemischen Wasserstoffproduktion aus Wasser mit Hilfe von Ruthenium-Polypyridin-Komplexen zeigt, dass es bereits möglich ist, Wasser auf photochemischem Weg zu spalten. Das System beinhaltet jedoch einige Variationsmöglichkeiten, die auf ihre Bedeutung hin untersucht wurden. Allen Systemen ist jedoch gemein, dass das Ruthenium (II) als lichtsammelnde Einheit genutzt wird und bei intramolekularen Systemen die Elektronen über konjugierte π -Elektronensystem eines Brückenliganden an den Katalysator weitergegeben werden. Als Katalysatormetall werden in der Regel Palladium (II) oder Platin (II) genutzt. Tabelle 2 bietet eine Übersicht der photochemischen Bedingungen, die zur Ermittlung der verschiedenen turn over numbers (TON) geführt hat. Generell sind die Bedingungen für photochemische Experimente nicht standardisiert, was einen Vergleich der TON häufig schwierig gestaltet.

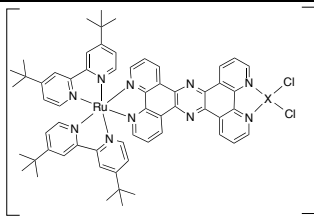
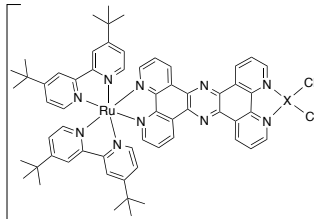
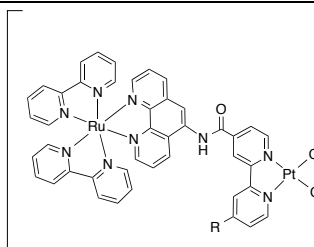
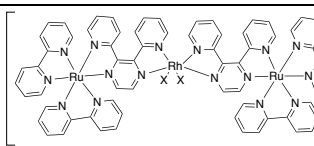
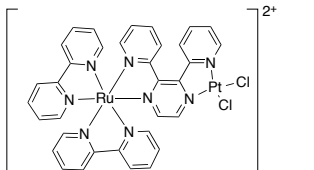
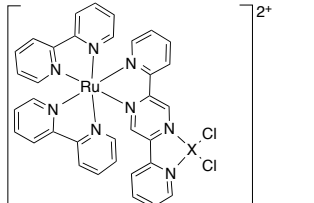
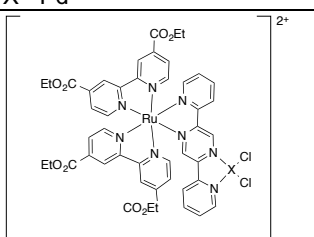
Komplex	Lösungsmittel	Elektronendonator	TON (Bestrahlungsdauer in h)	Wellenlänge der Bestrahlung
 <p>X= Pd</p>	ACN	TEA	238 (18)	470 nm
 <p>X= Pt</p>	ACN	TEA	7,3 (10)	470 nm
 <p>R= CO₂H, CO₂Et, CH₃, CN</p>	ACN	EDTA	R= COOH: 4,6 (5) R= COOEt: 2 (5) R= CH ₃ : inaktiv	240-550 nm
 <p>X= Cl oder Br</p>	ACN	DMA	Cl: 28 (4) Br: 38 (2)	470 nm
	ACN	TEA	0 (18)	470 nm
 <p>X= Pd</p>	ACN	TEA	0 (18)	470 nm
 <p>X= Pd</p>	ACN	TEA	400 (18)	470 nm

Tabelle 2: Übersicht der photochemischen Reaktionsbedingungen und Vergleich der TON der verschiedenen Dinuclearen-Komplexe (ACN= Acetonitril, TEA= Triethylamin, EDTA= Ethylendiamintetraessigsäure, DMA= N,N-Dimethylanilin)

2.2.7 Mechanismus der photochemischen Wasserstoffproduktion

Allgemein muss ein System aus drei Komponenten bestehen, wenn es zur photochemischen Wasserstoffproduktion genutzt werden soll:

- Der Photosensibilisator, welcher in der Lage ist, das sichtbare Licht zu absorbieren und dadurch in einen angeregten Zustand überzugehen.
- Ein Brückenligand, der in der Lage ist, Elektronen zu einem katalytischen Zentrum zu transportieren.
- Ein katalytisch aktives Zentrum, an dem die Wasserstoffproduktion stattfinden kann.

Zusätzlich werden intermolekulare und intramolekulare Systeme unterschieden (vgl. Abbildung 18). Bei intermolekularen photokatalytischen Systemen sind Photosensibilisator und Katalysator unabhängig voneinander. Häufig handelt es sich bei intermolekularen Systemen um einfache Ruthenium-Polypyridin-Komplexe sowie Palladium-Nanopartikel. Vielfach ist die Leistungsfähigkeit dieser Systeme deutlich unter der von intramolekularen Systemen, da die Funktionalität hauptsächlich auf Diffusionsprozessen beruht, die Photosensibilisator und Katalysator nah genug zusammenbringen muss, um Elektronentransferprozesse zu ermöglichen. Bei intramolekularen Systemen sind Photosensibilisator und Katalysator über chemische Bindungen miteinander verbunden. So kann der Elektronentransfer direkt stattfinden und ist nicht von Diffusionsprozessen abhängig. Allerdings gestaltet sich das Design dieser Moleküle häufig schwieriger, da es einige intramolekulare Einflussfaktoren, wie zum Beispiel die peripheren Liganden oder den Brückenliganden gibt, welche die Leistungsfähigkeit beeinflussen^[39].

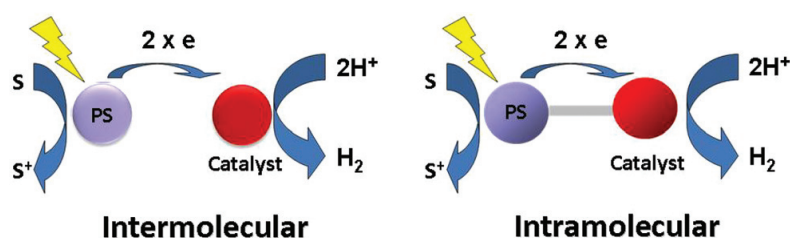


Abbildung 18: Intermolekulare und intramolekulare photokatalytische Systeme (S = „sacrificial agent“, Opfer Donor, PS = Photosensibilisator)^[39]

Zuletzt ist für die Rück-Reduktion des Photosensibilisators ein Opfer-Donor (sacrificial agent) nötig, um die Funktionsfähigkeit des Systems zu erhalten. Typischerweise werden dazu reduzierende Substanzen, wie zum Beispiel Triethylamin (TEA), Triethanolamin (TEOA), Ethylentriamintetraessigsäure (EDTA) oder *N,N*-Dimethylanilin (DMA) genutzt^[12]. Die Opfer-

Donoren zerfallen während der Elektronenübertragung auf den Photosensibilisator, sodass sie in meist in überstöchiometrischen Mengen zugesetzt werden müssen und damit auch einen limitierenden Faktor in der photokatalytischen Wasserstoffproduktion darstellen. Ein weiterer Nachteil ist, dass durch ihre Zerfallsprodukte Nebenreaktionen auftreten können, die im schlimmsten Fall zu einem Zerfall des intramolekularen Katalysators führen können^{[39],[41]}.

Wie läuft die photochemische Wasserstoffproduktion jedoch auf elektronischer Ebene ab? Zunächst ist es wichtig zu wissen, dass Ruthenium-Polypyridin-Komplexe zur Gruppe der „Charge-Transfer-Komplexe“ gehören. Dabei handelt es sich um Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexe, die durch die Absorption von Licht in einen ladungsreicheren Zustand wechseln können^[48].

Es können verschiedene Elektronenübergänge in den Komplexen stattfinden (vgl. Abbildung 19):

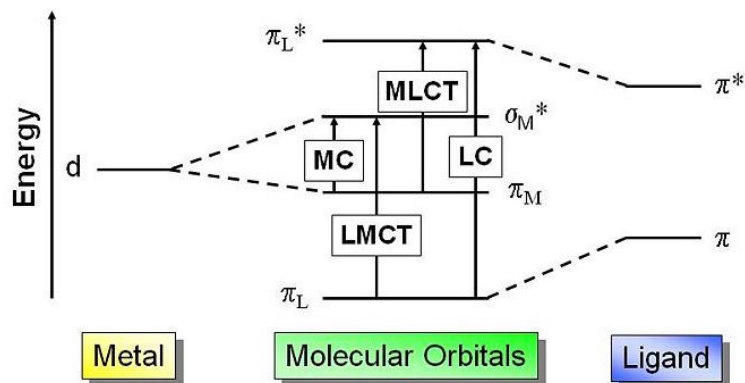


Abbildung 19: Elektronenübergänge in "Charge-Transfer-Komplexen"^[49]

CT (charge transfer): Allgemeiner Elektronenübergang zwischen Orbitalen, die entweder nur Liganden dominiert oder nur vom Metall dominiert sind.

MC (metal centered): Elektronenübergänge zwischen den d-Orbitalen des zentralen Metall-Atoms.

LC (ligand centered): Der Elektronenübergang findet zwischen dem bindenden π-Orbital des Liganden in das nicht bindende π*-Orbital des Liganden statt.

MLCT (metal-to-ligand-charge-transfer): Der Elektronenübergang findet zwischen dem d-Orbital des Metalls und dem π*-Orbital des Liganden statt. Dabei befindet sich das Metall meist in einer niedrigeren Oxidationsstufe und die Liganden haben energiearme aromatische Akzeptor-Orbitale.

LMCT (ligand-to-metal-charge-transfer): Der Elektronenübergang findet zwischen dem π -Orbital des Liganden und dem d-Orbital des Metalls statt. Während dieses Elektronenübergangs befindet sich das Metall in einer hohen Oxidationsstufe und die Liganden verfügen über nicht-bindende Elektronen.

Zusätzlich können noch weitere Elektronenübergänge stattfinden, die jedoch weniger häufig sind und somit nur zur Vervollständigung erwähnt werden.

ILCT (inter-ligand-charge-transfer): Elektronenübergang, der nur zwischen den Liganden stattfindet.

CTTS (charge-transfer-to-solvent): Elektronenübergang, der zwischen dem Komplex und dem Lösungsmittel stattfindet.

Ruthenium-Polypyridin-Komplexe sind zusätzlich wegen ihrer langlebigen $^3\text{MLCT}$ -Zustände bekannt^[50]. Diese können gebildet werden, da Ruthenium-Polypyridin-Komplexe im sichtbaren

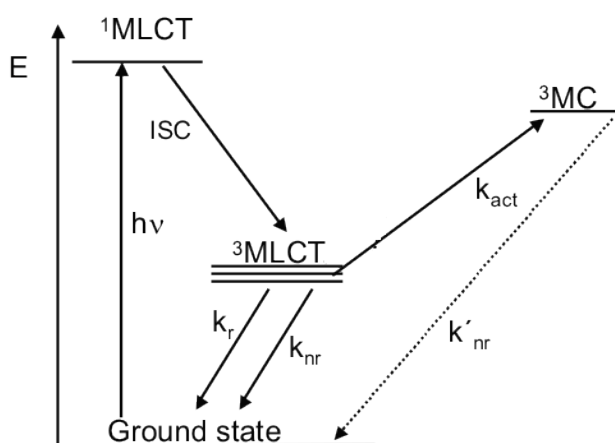


Abbildung 20: Jablonski-Diagramm für Ruthenium-Polypyridin-Komplexe (bearbeitet)^[51]

Bereich des Lichtes absorbieren (ca. 450 nm), was zu einem formalen Transfer eines Elektrons aus dem HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) des Metalls zum LUMO (Lowest Occupied Molecular Orbital) des Liganden führt, dem $^1\text{MLCT}$ Zustand (vgl. Abbildung 20). Durch einen strahlungslosen Übergang des Elektrons, dem sogenannten Intersystem-Crossing (ISC) wird der $^3\text{MLCT}$ -Zustand erreicht. Durch die Emission (k_r) eines Photons kann der ^1GS (singlet ground state, Grundzustand) wieder erreicht werden. Unter der Emissions-Lebenszeit des angeregten Zustandes eines Ruthenium-Polypyridin-Komplexes wird demnach die Zeit der Photonenemission verstanden^[52]. Neben der Photonenemission können zwei weitere (in der Anwendung unerwünschte) Übergänge stattfinden. Zum einen ist ein strahlungsloser Übergang (k_{nr}) aus dem $^3\text{MLCT}$ -Zustand in den ^1GS möglich. Die Energie wird hierbei in Form von Wärmestrahlung abgegeben. Zusätzlich kann es durch eine Aktivierung zu einem Übergang aus dem $^3\text{MLCT}$ -Zustand in den ^3MC -Zustand (k_{act}) kommen. Der Übergang aus dem ^3MC in den ^1GS ist ebenfalls strahlungslos. Gleichzeitig kann es dabei zu einer Dissoziation der Liganden kommen. $^3\text{MLCT}$ und ^3MC unterscheiden sich jedoch ligandenabhängig energetisch leicht. In der Regel ist der ^3MC -Zustand energetisch erhöht,

sodass dieser Übergang unwahrscheinlicher ist. Durch ein entsprechendes Ligandendesign kann der Energieunterschied zwischen diesen Zuständen vergrößert werden, sodass dieser Übergang vermieden wird.

Zur photochemischen Wasserstoffproduktion wird der photo-induzierte Elektronentransfer (photoinduced electron transfer PET) genutzt. Dabei wird durch die Ruthenium-Polypyridin-Einheit, die sich im $^3\text{MLCT}$ -Zustand befindet, ein Elektron bereitgestellt, wodurch das Ruthenium seine Oxidationsstufe von Ru^{2+} zu Ru^{3+} verändert. Das Elektron wird über den Brückenliganden zum katalytischen Zentrum transportiert, sodass dort eine Oxidation des Metalls (entweder Palladium oder Platin) stattfindet. Die Reduktion des Katalysators in seine ursprüngliche Oxidationsstufe geschieht über die Oxidation von Protonen. Gleichzeitig muss eine Rück-Reduktion (Quenching) des Ruthenium stattfinden, um den Katalysezyklus zu schließen. Dazu wird ein Opferdonor benötigt, der bei dieser Reaktion zerfällt.

In der Literatur werden zwei unterschiedliche Quenching-Reaktionen beschrieben, wobei die Quenching-Reaktion grundsätzlich entweder auf einem oxidativen oder einem reduktiven Weg geschehen kann (vgl. Abbildung 21 und Abbildung 22). Es muss jedoch auch hier wieder zwischen intermolekularen Photosystemen und intramolekularen Photosystemen unterschieden werden.

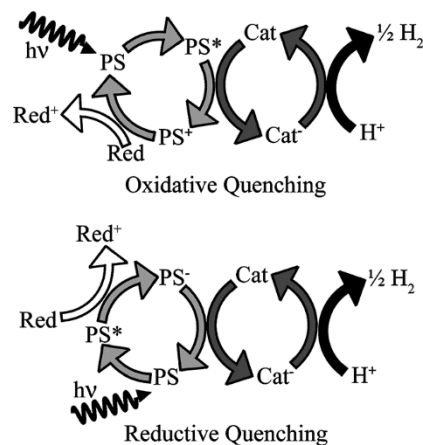


Abbildung 21: Vorgeschlagene Quenching-Reaktionen für die photochemische Wasserspaltung im intermolekularen Photosystem^[53]

Typischerweise beginnt ein Licht-induzierter photochemischer Prozess mit einem photo-induzierten Elektronentransfer. Der Photosensibilisator (PS) absorbiert dazu ein Photon, wodurch er in einen angeregten Zustand (PS^*) versetzt wird. Im Falle einer oxidativen Quenchingreaktion wird ein Elektron auf den Katalysator übertragen, sodass das Photosystem oxidiert wird. Durch einen Opferdonor findet anschließend eine Rück-Reduktion des

Photosystems statt, wobei der Opferdonor zerfällt. Der Katalysator nutzt das Elektron um Protonen zu reduzieren und somit Wasserstoff zu erzeugen.

Im Unterschied zur oxidativen Quenchingreaktion wird beim reduktiven Quenching der Photosensibilisator bereits im angeregten Zustand reduziert. Das „gewonnene“ Elektron wird anschließend durch den Photosensibilisator auf den Katalysator übertragen, sodass dort die Wasserstoffproduktion stattfinden kann. In intermolekularen Systemen wurden bisher nur für Iridium-Polypyridin-Komplexe reduktive Quenchingreaktionen beobachtet. Dazu wurde TEOA als Opferdonor verwendet^[53].

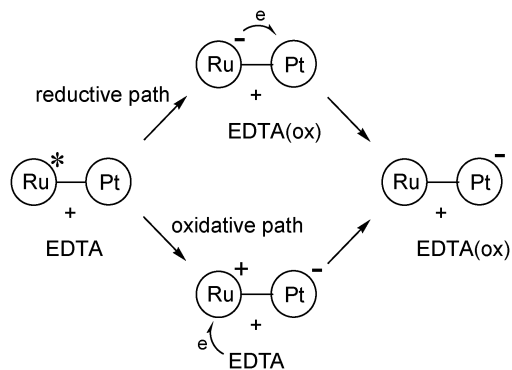


Abbildung 22: Vorgeschlagene Quenching-Reaktionen für die photochemische Wasserspaltung in intramolekularen Photosystemen^[43]

In intramolekularen Systemen laufen die oxidativen und die reduktiven Quenchingreaktionen identisch ab. Der Unterschied ist, dass die Elektronenübertragung auf den Katalysator nicht diffusionsgesteuert abläuft, sondern über den Brückenliganden. Die Rück-Reduktion des Photosensibilisators durch den Opferdonor ist jedoch auch hier diffusionsgesteuert.

Der Opferdonor spielt jedoch bei den Quenchingreaktionen eine wichtige Rolle. Durch Sakai^[43] konnten reduktive Quenchingreaktionen nachgewiesen werden, wenn EDTA als Opferdonor verwendet wird.

2.2.8 Mechanismus der photochemischen Wasserstoffproduktion am Beispiel von dinuclearen Ru/Pd-Komplexen

Allgemein kann die photokatalytische Wasserstoffproduktion mit Hilfe eines intramolekularen Systems bestehend aus einem Ruthenium(II)-Polypyridin-Komplex (Ru(II)), einem Brückenliganden (B) und einem Palladium(II)dichlorid-Katalysator durch folgende Gleichungen beschrieben werden (vgl. Abbildung 23):

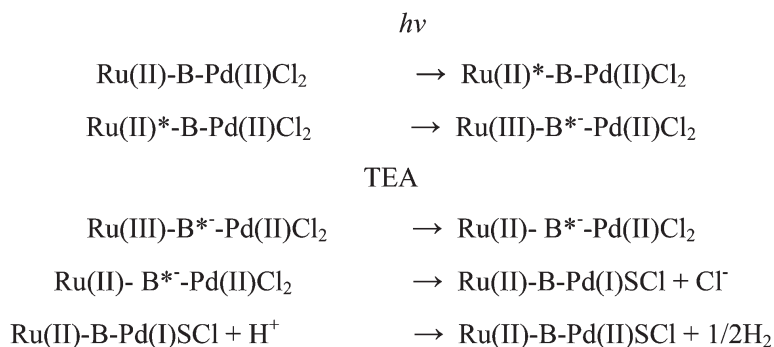


Abbildung 23: Vorgeschlagener Reaktionsweg zur Wasserstoffproduktion durch dinucleare Ruthenium-Palladium-Komplexe^[39]

Die Bestrahlung mit Licht bewirkt, dass der Photosensibilisator, hier die Ruthenium-Polypyridin-Einheit, in einen elektronisch angeregten Zustand versetzt wird (Ru(II)*). Dies ist zunächst der ¹MLCT-Zustand, der durch ein Intersystem-Crossing in den ³MLCT-Zustand überführt wird (vgl. Abbildung 24). Die Arbeitsgruppe um Vos und Rau^[39] schlägt vor, dass das Elektron durch eine Oxidation des Ruthenium zunächst auf den Brückenliganden übertragen wird. Anschließend wird die Ruthenium-Einheit durch den Opferdonor TEA reduziert. Über den Brückenliganden findet eine Übertragung des Elektrons (electron transfer) auf die Katalysatoreinheit statt, wodurch diese reduziert wird. Gleichzeitig findet ein Ligandenaustausch an der Katalysatoreinheit vom Chlorid zum Lösungsmittel statt. Die Rück-Oxidation des Palladiums findet durch eine Übertragung des Elektrons auf ein Proton statt, sodass formal ein Wasserstoffatom entsteht. Der dinucleare Ruthenium-Palladium-Komplex befindet sich anschließend elektronisch wieder im Grundzustand, sodass ein neuer Katalysezyklus gestartet werden kann.

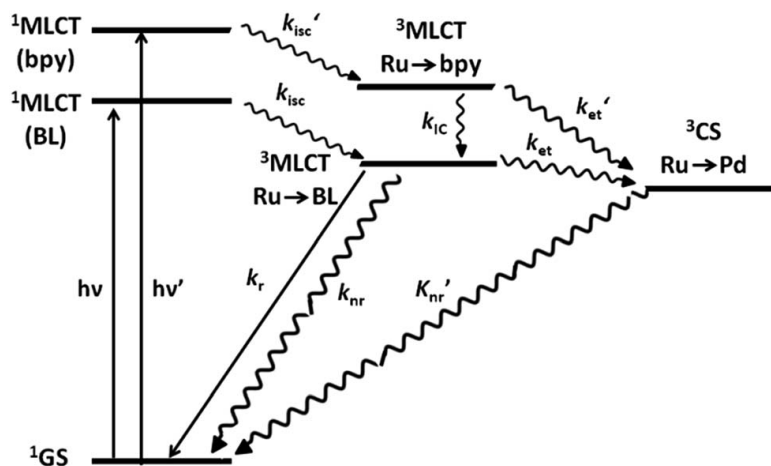


Abbildung 24: Jablonski-Diagramm eines supramolekularen Photokatalysators auf Ruthenium- und Palladium-Basis^[13]

Eine Quantifizierung der photokatalytischen Aktivität kann mit Hilfe der Turn Over Number (TON) geschehen. Dieser Wert gibt an, wie viel Mol (n) Wasserstoff durch ein Mol des Photokatalysators produziert werden können bevor dieser inaktiv wird (vgl. Formel 1).

Wird die zeitliche Ebene mit einbezogen, wird von der Turn Over Frequency (TOF) gesprochen. Diese bezieht die Bestrahlungsdauer (t_{IR}) mit ein und bietet somit eine bessere Vergleichbarkeit verschiedener Photokatalysatoren und photokatalytischer Experimente^[54].

$$TON = \frac{n(H_2)}{n_{(cat)}} \quad TOF = \frac{n(H_2)}{n_{(cat)} * t_{IR}} = \frac{TON}{t_{IR}}$$

Formel 1: Turn Over Number und Turn Over Frequency

2.2.9 Effekt der peripheren Bipyridin-Liganden auf die photokatalytische Wasserstoffproduktion am Beispiel von dinuclearen Ru/Pd- und Ru/Pt-Komplexen

Durch die Arbeitsgruppen um Vos und Rau wurde der Effekt der peripheren Bipyridin-Liganden auf die photokatalytische Wasserstoffproduktion untersucht^{[47],[55]}. Dabei wurden 2,2'-Bipyridine in 4,4'-Position durch elektronenziehende Ethylestergruppen funktionalisiert. Anschließend wurde die photochemische Wasserstoffproduktion verglichen.

Generell wurde bis dahin angenommen, dass der Brückenligand als elektronziehendes Reservoir diene und deshalb eine Funktionalisierung dessen besonders vielversprechend zur Verbesserung der TON ist. Sakai^[43] konnte diesen Effekt 2014 nachweisen (vgl. Abschnitt 2.2.6, Tabelle 2), wobei die Verbesserung der TON als eher moderat beschrieben werden kann.

Eine deutlichere Verbesserung der TON kann jedoch durch die Funktionalisierung der peripheren 2,2'-Bipyridin-Liganden erreicht werden (vgl. Tabelle 3).

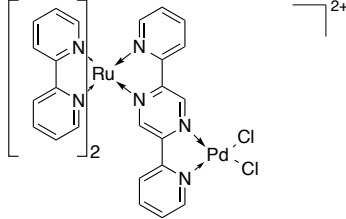
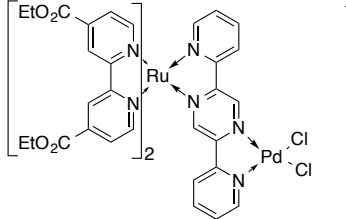
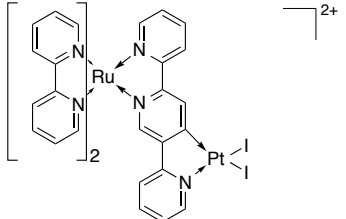
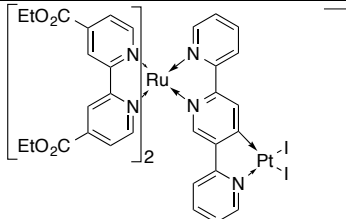
Dinuclearer Komplex	TON
	0 (18h)
	400 (18h)
	80 (6h)
	650 (6h)

Tabelle 3: Vergleich der TON nach Funktionalisierung der peripheren Bipyridin-Liganden (Photochemische Bedingungen identisch, Lösungsmittel: Acetonitril, Elektronendonator: TEA, 470 nm)

Es bleibt jedoch die Frage wodurch diese Verbesserung erreicht wird. DFT-Rechnungen implizieren, dass eine Modifikation durch Ester-Gruppen die Spin-Dichte vom Brückenliganden auf die peripheren Liganden verschiebt. Diese Annahme wird durch *Transient-absorption Spektroskopie* bestätigt. Die Hauptkonsequenz aus der Esterfunktionalisierung ist somit eine Umkehr der inter-ligand IC Richtung auf den peripheren Liganden anstatt auf den Brückenliganden (vgl dazu auch Abbildung 24). Allgemein wird somit die *excited-state-Lifetime* des Komplexes verlängert, was ein Schlüsselparameter in der photokatalytischen Wasserstoffproduktion ist. Zusätzlich wird die Lücke zwischen $^3\text{MLCT}$ und ^3MC größer, sodass dieser Übergang unwahrscheinlicher wird. Ein weiterer Schlüsselparameter zur photochemischen Wasserstoffproduktion ist ein effizienter IC hin zum Brückenliganden^[55].

Allgemein kann diese Beobachtung der Verbesserung der TON durch elektronenziehende Gruppen nicht mit Hilfe der traditionellen Annahmen zum Design und Aufbau von Photokatalysatoren erklärt werden, sodass weitere Untersuchungen nötig sind.

2.2.10 Effekt des Brückenliganden auf die photokatalytische Wasserstoffproduktion am Beispiel von dinuclearen Ru/Pd-Komplexen

Der Brückenligand spielt beim Design intramolekularer Photokatalysatoren eine wichtige Rolle. Nicht nur da er Photosensibilisator und katalytisch aktives Zentrum über kovalente Bindungen verbindet und den Elektronentransfer über ein konjugiertes π -Elektronensystem ermöglicht (intramolekulare Photokatalyse). Sondern auch, da angenommen wird, dass die höchste photokatalytische Aktivität erreicht werden kann, wenn die energetisch niedrigsten $^3\text{MLCT}$ -Zustände auf dem Brückenliganden liegen.

Allgemein werden vier Kriterien angegeben, die ein Brückenligand erfüllen sollte^[12]:

- (1) Der Brückenligand sollte einen Elektronentransfer aus seinem angeregten Zustand auf das katalytischen Zentrum erlauben und nicht als elektronische Senke fungieren.
- (2) Der Brückenligand sollte die unterschiedlichen Oxidationsstufen von Photosensibilisator und katalytischem Zentrum, die während des photochemischen Prozesses auftreten, stabilisieren können.
- (3) Der Brückenligand muss photostabil sein.
- (4) In Multi-Elektronen-Prozessen sollte der Brückenligand als „charge pool“ dienen und nicht als elektronische Senke.

Dennoch ist es generell kaum möglich, allgemeingültige Kriterien anzugeben, die zu einem erfolgreichen Design von Brückenliganden führen. So wurden beispielsweise konjugierte Systeme gefunden, die sowohl aktive als auch inaktive Spezies lieferten (vgl. Tabelle 4). Deshalb ist an dieser Stelle eine genauere und systematischere Forschung notwendig, um allgemeingültige Aussagen treffen zu können^[12]. Wie in Abschnitt 2.2.9 bereits gezeigt wurde, haben die peripheren Bipyridin-Liganden ebenfalls einen großen Einfluss auf die katalytische Aktivität. Gleiches gilt für verschiedene katalytisch aktive Zentren (Pd vs. Pt). Nicht zuletzt spielen auch die photokatalytischen Bedingungen (Lösungsmittel, Wellenlänge, Opferdonor, etc.) eine entscheidende Rolle bei der photokatalytischen Wasserstoffproduktion.

Beispielhaft sollen hier zwei Brückenliganden vorgestellt werden, die auf den ersten Blick als geeignet erscheinen. Es wurden durch die Arbeitsgruppe um Vos zwei verschiedene Komplexe synthetisiert, die sich nur im Brückenliganden (2,2:5',2''-Terpyridin und 2,2:6',2''-Terpyridin) unterscheiden. Diese wurden anschließend auf ihre photokatalytischen Eigenschaften (sowohl intramolekular als auch intermolekular) untersucht^{15]}. Tabelle 4 zieht nur die Ergebnisse der intramolekularen Photokatalyse.

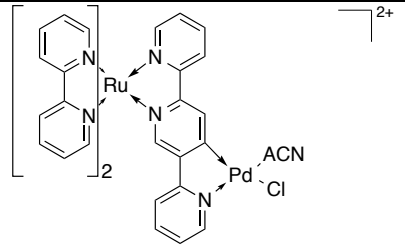
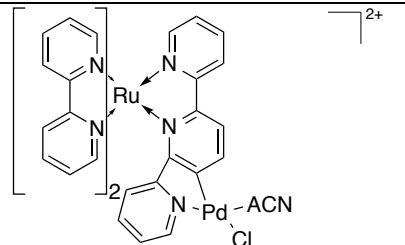
Struktur	Photochemische Bedingungen	TON
	Acetonitril, TEA, 10% H ₂ O 470 nm, 18 h	130
	Acetonitril, TEA, 10% H ₂ O 470 nm, 18 h	0

Tabelle 4: Photochemischer Vergleich der beiden strukturell ähnlichen dinuclearen Komplexe

Allgemein ist es kaum möglich eine definitive Erklärung für den Unterschied in der photokatalytischen Aktivität der Komplexe zu finden. Eine Möglichkeit wird durch DFT-Rechnungen aufgezeigt. Vergleicht man die LUMOs der beiden Komplexe miteinander, so fällt auf, dass sie auf dem linearen Liganden gleichmäßig verteilt sind während sie auf dem gewinkelten Liganden teilweise auch auf die peripheren Bipyridine und das Ruthenium-Zentrum übergehen. Somit ist beim gewinkelten Liganden kein direkter Elektronenübergang auf das katalytisch aktive Zentrum möglich.

Wie bereits erwähnt ist es jedoch schwierig, die Komponenten eines dinuclearen Komplexes nur für sich zu betrachten. Im Allgemeinen kommt es auf das Zusammenspiel der peripheren Liganden, des Brückenliganden und des katalytisch aktiven Zentrums unter den jeweiligen photochemischen Bedingungen an.

2.3 L-Prolin in der Organokatalyse

Unter Organokatalyse werden katalytische Reaktionen verstanden, die durch einen Organokatalysator katalysiert werden. Bei diesen Katalysatoren handelt es sich in der Regel um kleine organische Moleküle, die aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel bestehen. Häufig handelt es sich auch um Lewis-Säuren bzw. -Basen.

Der größte Vorteil dieser Art der Katalyse liegt im Katalysator. Da dieser (übergangs-)metallfrei ist, ist häufig günstig zu erwerben, wasser- und luftstabil und weniger giftig als die metallierten Katalysatoren. Deshalb ist bei dieser Art der Katalyse häufig auch keine Abtrennung des Katalysators bzw. Katalysatorrecycling nötig^[16].

Der Beginn der Organokatalyse ist auf Justus von Liebig und Friedrich Wöhler 1832 zurückzuführen, die eine Cyanid-katalysierte Reaktion entdeckten^[56]. Knapp 40 Jahre später wurde die erste asymmetrische Organokatalyse von Bredig und Fiske publiziert^[57].

Erst in den 1970er Jahren konnte eine stereoselektive organokatalytische Reaktion mit guten Ausbeuten zur Darstellung von Steroiden ausgearbeitet werden^[58]. Diese Organokatalyse nutzt L-Prolin als Katalysator und ist als Namensreaktion (Hajos-Parrish-Eder-Sauer-Wiechert-Reaktion) bekannt.

Am weitesten verbreitet sind L-Prolin-Derivate jedoch zur stereoselektiven Darstellung von funktionalisierten Carbonylverbindungen.

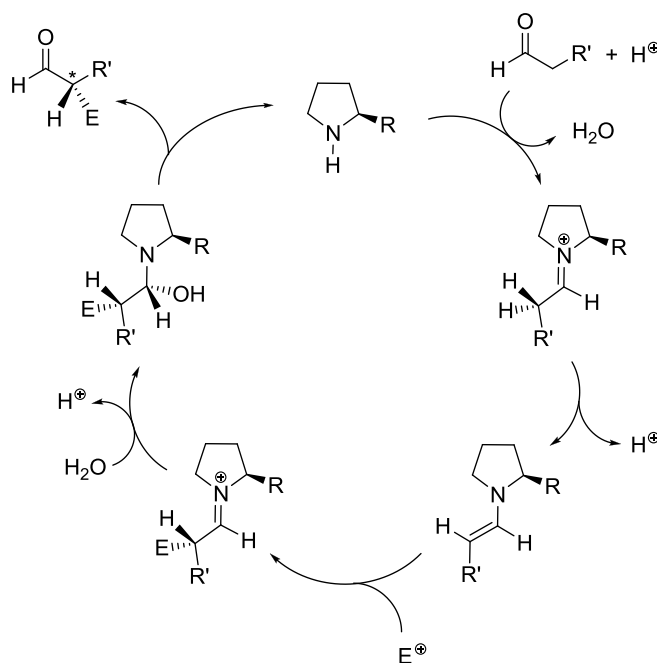


Abbildung 25: Allgemeiner Katalysezyklus einer L-Prolin katalysierten stereoselektiven funktionalisierten Carbonylverbindung Synthese^[59]

Wie Abbildung 25 zeigt, können chirale sekundäre Amine als Katalysatoren wirken, indem sie mit Ketonen oder Aldehyden Enamine bilden. Dieses kann im nächsten Schritt nucleophil am eingesetzten Elektrophil (Aldehyd, Keton, etc.) angreifen, bevor im letzten Schritt durch Hydrolyse das Produkt freigesetzt und der Katalysator zurückgebildet wird^[59]. Da in diesem Katalysezyklus kovalente Bindungen zwischen Katalysator und Substrat entsteht, wird er häufig auch als kovalenter Mechanismus bezeichnet.

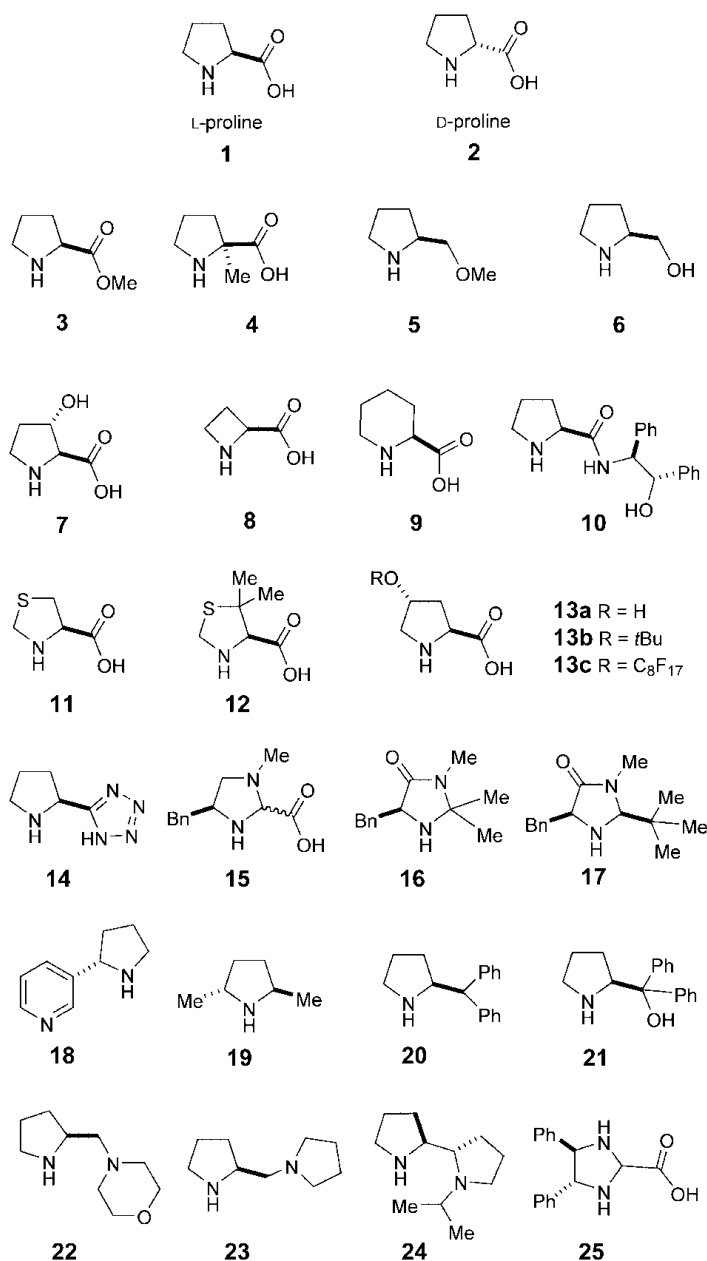


Abbildung 26: Auswahl verschiedener L-Prolin verwandter Organokatalysatoren^[59]

Auf Grund der Tatsache, dass L-Prolin als natürliche Aminosäure in der Natur vorkommt, ist eine Funktionalisierung leicht möglich. So wurden in den vergangenen 35 Jahren viele Organokatalysatoren auf L-Prolin-Basis entwickelt (vgl. Abbildung 26).

Allgemein können L-Prolin-Derivate in verschiedenen organischen Reaktionen als Katalysatoren genutzt werden. So zum Beispiel Aldolreaktionen, Mannich-Reaktionen, Michael-Additionen α -Aminierungs-Reaktionen, S_N2 -Alkylierungen und [4+2] Cycloadditionen^{[59],[60],[61]}.

Kürzlich wurde eine Arbeit veröffentlicht, die zum Ziel hatte, Polymergestützte chirale Organokatalysatoren herzustellen. Dazu wurde L-Prolin mit einer Styreneinheit an der Carboxylgruppe funktionalisiert (vgl. Abbildung 27) und anschließend polymerisiert bzw. mit Styren Monomeren co-polymerisiert. So wurden heterogene Katalysatoren für die enantioselektive Aldol Reaktion von Ketonen mit verschiedenen aromatischen Aldehyden dargestellt. Die durchgeführten Katalysen zeichneten sich durch gute Ausbeuten und gute Stereoselektivität aus^[61]. Gleichzeitig konnte der polymerisierte Katalysator problemlos durch Zentrifugation abgetrennt und für weitere Katalysezyklen genutzt werden ohne, dass er nennenswert an Reaktivität und Selektivität eingebüßt hätte.

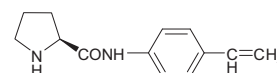


Abbildung 27:
Prototypischer Styren-
funktionalisierter
Organokatalysator auf L-
Prolin-Basis^[61]

Kapitel 3: Fragestellung und methodische Vorgehensweise

Kapitel 3 gibt einen Überblick über die Ziele dieser Arbeit, indem zunächst Teilziele formuliert werden. In einem zweiten Teil wird ein Überblick über die ausgewählten Synthesemethoden zur Darstellung der Zielverbindungen gegeben. Zuletzt werden verschiedene, weniger verbreitete Arbeits- und Messmethoden vorgestellt. Dazu zählen zum Beispiel die Nutzung von Mikrowellentechnik in der organischen Synthese oder der experimentelle Aufbau zur Messung von Emissions-Lebenszeiten der Ruthenium-Polypyridin-Komplexe.

3.1	Ziele der Arbeit.....	41
3.2	Geplante synthetische Vorgehensweise.....	42
3.2.1	Synthesemöglichkeiten der 2,2'-Bipyridin-Liganden.....	42
3.2.2	Synthesemöglichkeit des Brückenliganden.....	48
3.2.3	Synthesemöglichkeit der Rutheniumkomplexe.....	50
3.2.4	Synthesemöglichkeit der dinuclearen Ruthenium-Palladium-Komplexe.	52
3.2.5	Synthesemöglichkeit eines Organokatalysators auf Basis des L-Prolins.....	53
3.3	Methodische Vorgehensweise.....	54
3.3.1	Mikrowellen in der organischen Synthese.....	54
3.3.2	Messungen der Emissions-Lebenszeiten mit Hilfe von Single Photon Counting (SPC).....	56
3.3.3	Messungen der Emissions-Lebenszeit mit Hilfe von „Laser flash photolysis“.....	56
3.3.4	Photokatalyse.....	58

3.1 Ziele der Arbeit

Die Ziele dieser Arbeit bestehen zum einen darin, photokatalytisch aktive Übergangsmetallzentren zur photochemischen Wasserstoffproduktion aus wässrigen Lösungen an Emulsionspolymere anzubinden. Zum anderen sollen organokatalytisch wirksame Gruppen in die Polymere eingebaut werden. Beides dient dem Zweck, eine neue Klasse von Katalysatoren zu kreieren, die die Vorteile der heterogenen und homogenen Katalyse verbindet und die Nachteile beider Katalysearten vermindert (vgl. Kapitel 1).

Ausgehend von dieser Zielsetzung lassen sich verschiedene Teilziele definieren:

a) Synthese polymerisierbarer Monomere (vgl. 1.2. Ziele der Monomersynthese):

Die Anbindung der prototypischen (Photo-)Katalysatoren soll über eine acrylatähnliche Seitenkette geschehen. Da die Polymerisation radikalisch abläuft, ist eine Vinyl-Gruppe in der modifizierten Seitenkette der Moleküle essentiell.

Als Monomere wurden zum einen ein 2,2'-Bipyridin-Derivat und zum anderen ein L-Prolin-Derivat ausgewählt. Das 2,2'-Bipyridin soll als Ligand photochemisch aktiver Ruthenium-Palladium-Komplexe eingesetzt werden.

b) Funktionsprüfung der prototypischen Katalysatormoleküle

Ruthenium-Palladium-Komplexe werden aktuell zur photochemischen Wasserstoffproduktion aus wässrigen Lösungen eingesetzt. Bevor eine Polymerisation der synthetisierten Komplexe stattfinden kann, ist es notwendig, eine Funktionsprüfung in photochemischen Experimenten durchzuführen.

L-Prolin wird häufig als enantioselektiver Organokatalysator eingesetzt. Durch eine Modifikation der Carboxylgruppe soll dieses Molekül an die Polymere gebunden werden. Zuvor muss überprüft werden, ob die organokatalytischen Eigenschaften des Moleküls nach der Modifikation erhalten geblieben sind.

c) Co-Polymerisation der prototypischen Katalysatormoleküle mit Acrylaten

Das Verfahren zur Emulsionspolymerisation im Labormaßstab konnte durch Vorarbeiten bereits optimiert werden. Ziel ist es, das Verfahren im Hinblick auf eine Co-Polymerisation mit den prototypischen Katalysatormolekülen hin zu optimieren. Dabei spielen vor allem Applikationsart und -zeitpunkt der katalytisch aktiven Moleküle eine große Rolle.

Zusätzlich muss überprüft werden, ob eine Co-Polymerisation der prototypischen Moleküle stattgefunden hat.

d) *Funktionsprüfung der prototypischen Polymere*

Nach der Co-Polymerisation der Katalysatormoleküle mit Acrylaten muss eine erneute Funktionsprüfung der so entstandenen Polymere stattfinden.

3.2 Geplante synthetische Vorgehensweise

Zunächst soll ein Überblick gegeben werden, welche synthetischen Möglichkeiten zur Darstellung der Zielmoleküle entworfen wurden. Im Falle der 2,2'-Bipyridin-Liganden werden anschließend die Synthesemöglichkeiten der Ruthenium-Polypyridin-Komplexe erläutert, bevor auf die Darstellung der dinuclearen Ruthenium-Palladium-Komplexe eingegangen wird. Die tatsächlich durchgeführten und angepassten Synthesen der Substanzen finden sich in Kapitel 4 und Kapitel 6 wieder.

3.2.1 Synthesemöglichkeiten der 2,2'-Bipyridin Liganden

Betrachtet man die Synthesemöglichkeiten des gewünschten 2,2'-Bipyridin-Liganden retrosynthetisch, (vgl. Abbildung 28) erscheinen drei verschiedene Synthesewege zum Aufbau von C-C Bindungen sinnvoll. Reaktionsweg ① wurde von Duric und Tzschucke^[63] bereits 2011 beschrieben. Dabei handelt es sich um eine palladiumkatalysierte Kupplung eines Pyridin-*N*-Oxids mit einem entsprechenden Brompyridin. Bei Reaktionsweg ② handelt es sich um eine Nickelsalz-katalysierte Homokupplung zweier Pyridine. Sie wurde als Methode zur Darstellung verschieden derivatisierter 2,2'-Bipyridine durch Liao, Kong und Duan^[64] 2014 beschrieben. Reaktionsweg ③ ist in dieser Form noch nicht literaturbekannt. Analog zu einer Heck-Reaktion soll eine C-C Bindung zwischen dem bromierten 2,2'-Bipyridin und dem entsprechenden Acrylat geknüpft werden. Diese Reaktion wurde von Evans und Lin^[65] in Bezug auf Pyridine bereits 2001 beschrieben.

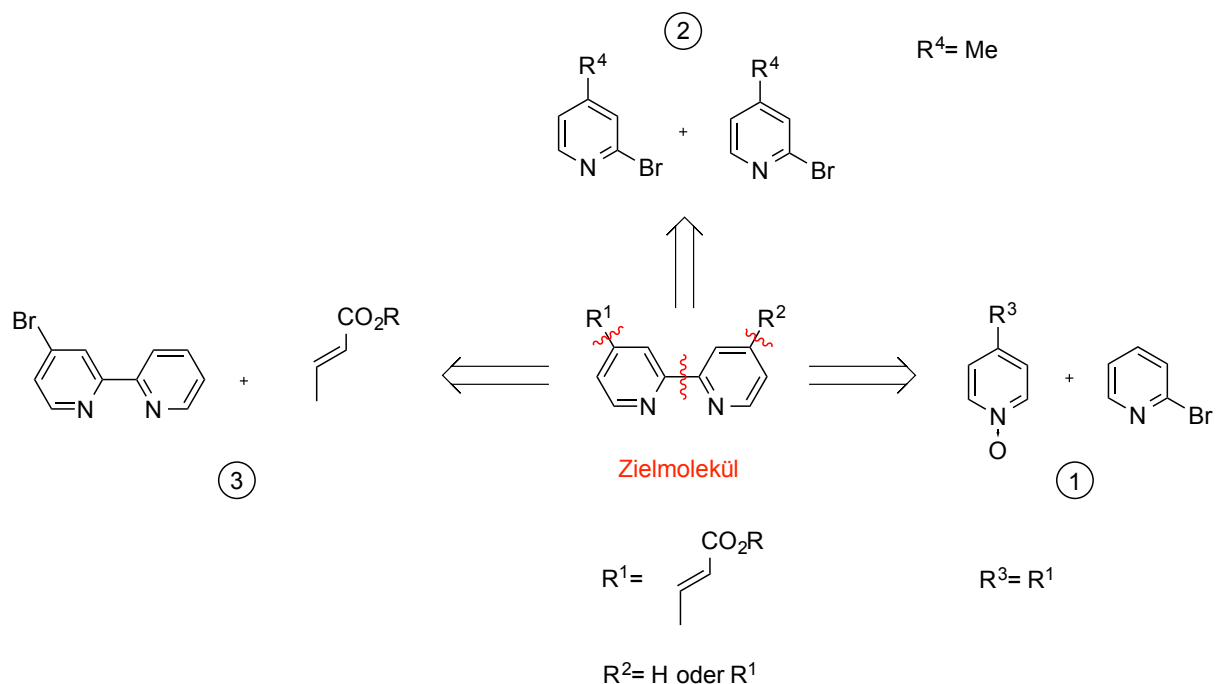


Abbildung 28: Möglichkeiten zur Synthese von 2,2'-Bipyridinen aus retrosynthetischer Betrachtungsweise

Aus der retrosynthetischen Betrachtung ergeben sich verschiedene Vorstufen, um das gewünschte Acrylat-funktionalisierte 2,2'-Bipyridin zu synthetisieren.

1. α - β -ungesättigtes Pyridin-N-oxid-Derivat

Allgemein lassen sich α - β -ungesättigte Carbonsäuren durch eine Doebner-Knoevenagel-Reaktion ausgehend von einem Aldehyd synthetisieren (vgl. Abbildung 29). Dabei reagiert entweder ein Aldehyd oder ein Keton in Gegenwart einesamins (z.B. Piperidin) mit Malonsäure in Pyridin als Lösungsmittel^{[66],[67]}. Die Dicarbonsäure decarboxyliert im letzten Reaktionsschritt, sodass die Monocarbonsäure als Reaktionsprodukt erhalten wird.

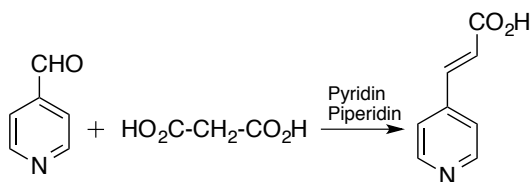


Abbildung 29: Doebner-Knoevenagel-Reaktion zur Darstellung von 4-PyridinAcrylsäure

Für R= Et kann eine Horner-Wadworth-Emmons-Reaktion (HWE-Reaktion) zur Darstellung genutzt werden (vgl. Abbildung 30). Diese Reaktion wird hauptsächlich zur stereoselektiven Darstellung von (*E*)-Alkenen genutzt. Im Allgemeinen werden dabei Aldehyde mit Salzen organischer Phosphonsäureester umgesetzt^[68].

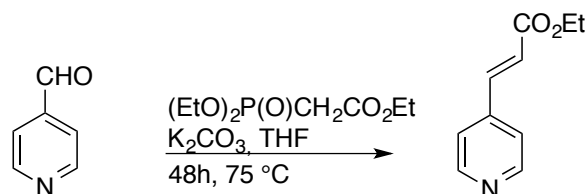


Abbildung 30: HWE-Reaktion durch Darstellung des Ethylester-Derivats

Anschließend kann eine Oxidationsreaktion angeschlossen werden, um das gewünschte *N*-oxid-Derivat zu erhalten. In der Literatur^[63] werden zwei Methoden zur *N*-Oxidation von Pyridinen vorgeschlagen: Zum einen mit *meta*-Chlorperbenzoesäure (*m*-CPBA) und zum anderen mit Peroxyessigsäure (vgl. Abbildung 31).

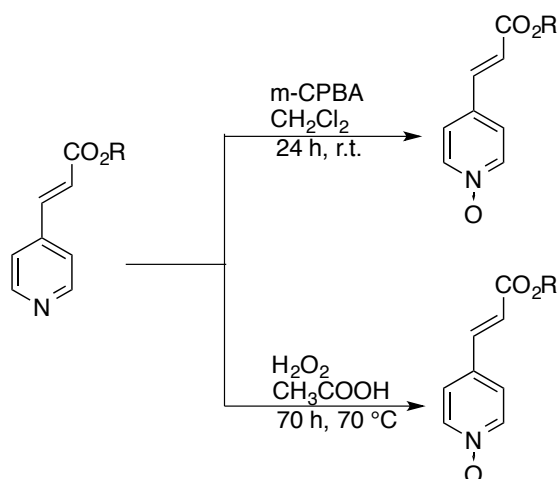


Abbildung 31: Mögliche Oxidationsreaktionen zum jeweiligen Pyridin-*N*-Oxid

Der letzte Schritt zum gewünschten 4-funktionalisierten 2,2'-Bipyridin ist eine Palladium-katalysierte Heterokupplung, die zunächst das Bipyridin-*N*-oxid-Derivat liefert. Dieses wird in einem Folgeschritt zum gewünschten Produkt reduziert (vgl. Abbildung 32).

Diese Synthesefolge konnte durch Duric und Tzschucke bereits erfolgreich für viele funktionelle Gruppen durchgeführt werden. Jedoch befanden sich die funktionellen Gruppen häufig direkt am Pyridin-Ring bzw. es wurden keine Versuche mit Vinyl-Gruppen durchgeführt^[63].

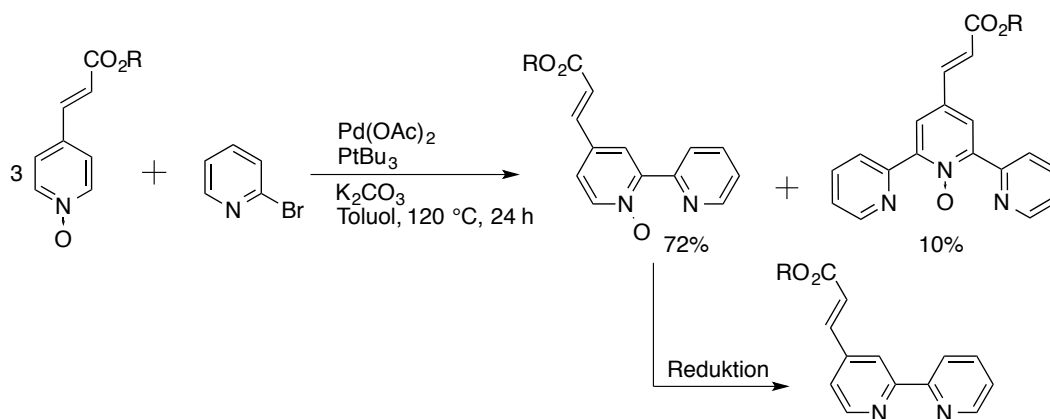


Abbildung 32: Direkte Hetero-Kupplung mit anschließender Reduktion zum gewünschten Produkt

2. 2-Brom-4-methyl-pyridin

Ausgehend vom 2-Brom-4-methylpyridin kann eine reduktive Nickelsalz-katalysierte Homokupplung zum entsprechenden 4,4'-Dimethyl-2,2'-Bipyridin durchgeführt werden (vgl. Abbildung 33). Durch Liao, Kong und Duan^[64] wurde diese Reaktion kürzlich beschrieben. Der Vorteil dieser Reaktion ist, dass es sich nicht um eine klassische Übergangsmetallkatalyse handelt und sowohl symmetrische als auch unsymmetrische 2,2'-Bipyridine aufgebaut werden können.

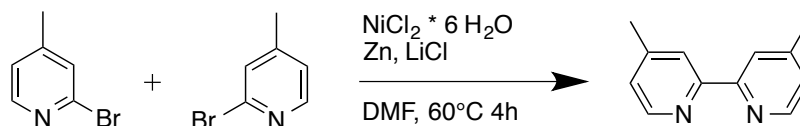


Abbildung 33: Homokupplung zum 4,4'-Dimethylbipyridin

Zur Beschreibung des Reaktionsmechanismus dieser Reaktion wurde von den Autoren das Beispiel der Darstellung von 2,2'-Bipyridin gewählt (vgl. Abbildung 34).

Es wird angenommen, dass die vorliegende Reaktion durch den *in situ* gebildeten Ni-bipyridin-Komplex katalysiert wird. Gleichzeitig wird angenommen, dass das System aus Zn und LiCl ebenfalls eine wichtige Rolle in dieser Reaktion spielt. Zum einen in Bezug auf ein angemessenes Reduktionspotential und zum anderen wird angenommen, dass Zn²⁺ das entstandene Bipyridin komplexiert und so den Nickel-Katalysator für die weitere Katalyse zugänglich hält. Diese These wird durch die Beobachtung gestützt, dass das entstandene Bipyridin als Zink-Komplex isoliert werden kann.

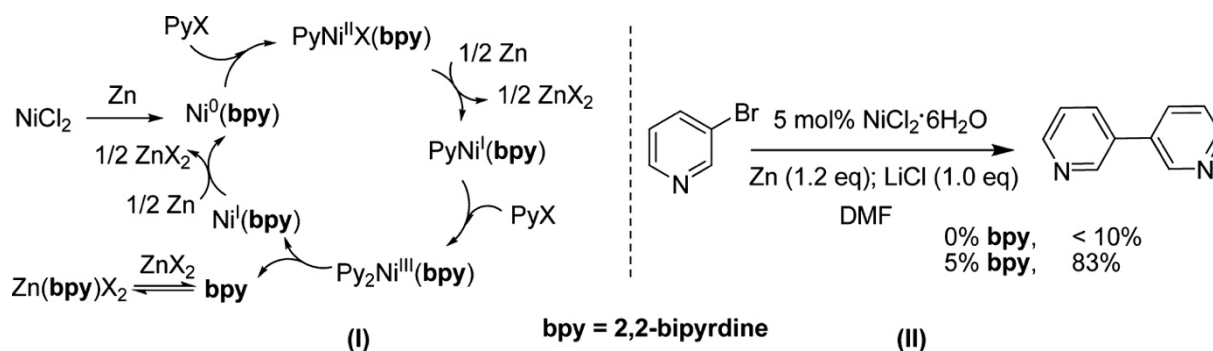


Abbildung 34: Reaktionsmechanismus der reduktiven Nickelsalz-katalysierten Homokupplung zur Darstellung von 2,2'-Bipyridin (bpy)^[64]

Ausgehend vom 4,4'-Dimethyl-2,2'-Bipyridin lässt sich durch verschiedene Oxidations- und Reduktionreaktionen das 4,4'-Diformyl-2,2'-Bipyridin herstellen (vgl. Abbildung 35)^{[67],[69],[70]}.

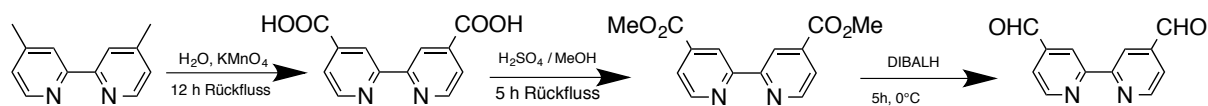


Abbildung 35: Vorgeschlagener Reaktionsweg zum 4,4'-Diformyl-2,2'-Bipyridin

Dieses kann als Ausgangsstoff für eine Doebner-Knoevenagel bzw. HWE-Reaktion genutzt werden, um ein difunktionalisiertes 2,2'-Bipyridin darzustellen^[71] (vgl. Abbildung 36).

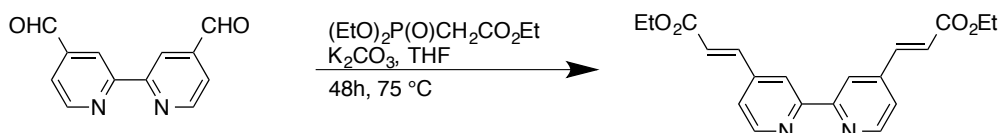


Abbildung 36: HWE-Reaktion zur Darstellung des Di-funktionalisierten 2,2'-Bipyridins

3. 4-Brom-2,2'-Bipyridin

Eine weitere Syntheseidee, die zum gewünschten Zielprodukt führen kann, ist eine Heck-Kupplung zur Einführung einer funktionalisierten Vinyl-Gruppe. Dazu wird neben der einzuführenden Gruppe die entsprechende heteroaromatische Halogenverbindung benötigt, da bei einer Heck-Reaktion das Halogen durch die Alkenylgruppe ersetzt wird^[66].

In diesem Fall wird daher das 4-Brom-2,2'-Bipyridin und das entsprechende Acrylsäure-Derivat benötigt (vgl. Abbildung 37). Diese Reaktion ist für 2,2'-Bipyridine bisher noch nicht literaturbekannt, jedoch für Pyridine^[65].

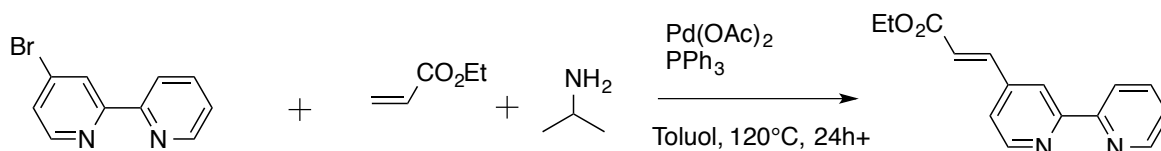
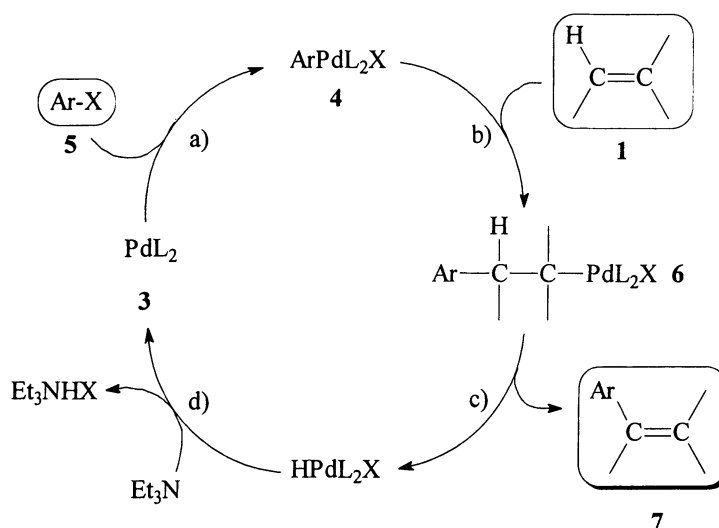


Abbildung 37: Möglichkeit einer Heck-Kupplung zur Darstellung des gewünschten 2,2'-Bipyridin-Liganden

Der Katalysezyklus einer Heck-Reaktion wird in Abbildung 38 beispielhaft für Aromaten (**Ar**) dargestellt. Allgemein werden zur Durchführung einer Heck-Reaktion verschiedene Komponenten benötigt: Halogenaromaten (**Ar-X**), Liganden (in der Regel Triphenylphosphin, **L**), ein Palladium(II)katalysator (zum Beispiel Palladiumacetat) und eine Base (wie zum Beispiel Triethylamin).

Generell kann der Mechanismus in vier Schritte unterteilt werden^[65]:

- Oxidative Addition:** Ein Arylpalladiumkomplex (**4**) wird aus der Palladium(0)spezies (**3**) und dem Halogenaromaten (**5**) gebildet.
- Olefinierung:** Das Olefin (**1**) wird an den Palladium(0)komplex (**4**) addiert.
- β -Eliminierung** des Arylpalladiumkomplexes (**6**) unter Freisetzung des substituierten Olefins (**7**).
- Regenerierung** des Palladium-Ligandenkomplexes (**3**) durch Umsetzung mit einer Base.


 Abbildung 38: Allgemeiner Katalyse Zyklus der Heck-Reaktion^[65]

Die Darstellung des 4-Brom-2,2'-Bipyridins ist literaturbekannt^[72] und kann durch eine vierstufige Synthese, ausgehend vom 2,2'-Bipyridin dargestellt werden (vgl. Abbildung 39).

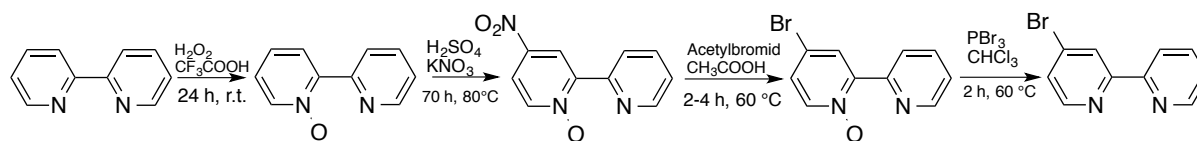


Abbildung 39: Reaktionsweg zum 4-Brom-2,2'-Bipyridin ausgehend vom 2,2'-Bipyridin^[72]

3.2.2 Synthesemöglichkeit des Brückenliganden

Als Brückenligand wurde 2,2':5',2''-Terpyridin ausgewählt, da dieser in Bezug auf die photokatalytische Wasserstoffproduktion im Zusammenspiel mit Ester-funktionalisierten peripheren Liganden sehr gute Ergebnisse erzielte (vgl. Abschnitt 2.2.9 und 2.2.10).

Die Synthese dieses Liganden kann durch eine Negishi-Kupplung von 2-Pyridylzinkbromid mit 2,5-Dibrompyridin gewährleistet werden. Allgemein ist die Negishi-Kupplung eine Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion zur Arylierung von Arylen. Dabei werden in der Regel Arylhalogenide mit Übergangsmetallkatalysatoren (häufig Palladium) und Organozinkverbindungen umgesetzt^[68].

Der Katalyse Zyklus kann allgemein in vier Schritte eingeteilt werden:

- Oxidative Addition:** Das Alkylhalogenid wird an den Katalysator addiert.
- Transmetallierung:** Der organische Rest geht vom Zink auf das Katalysatormetall über.
- Cis-trans-Isomerisierung:** Der Trans-Katalysatorkomplex isomerisiert in die cis-Form.
- Reduktive Eliminierung:** Das Produkt wird aus dem Katalysatorkomplex eliminiert und die Katalysatorspezies wird zurückgebildet.

Die Synthese des Brückenliganden 2,2':5',2''-Terpyridin erfolgt über eine Eintopf-Synthese in der zunächst das Zwischenprodukt 5-Brom-2,2'-bipyridin entsteht, das jedoch mit einem weiteren 2-Pyridylzinkbromid zum gewünschten Produkt weiter reagiert (vgl. Abbildung 40).

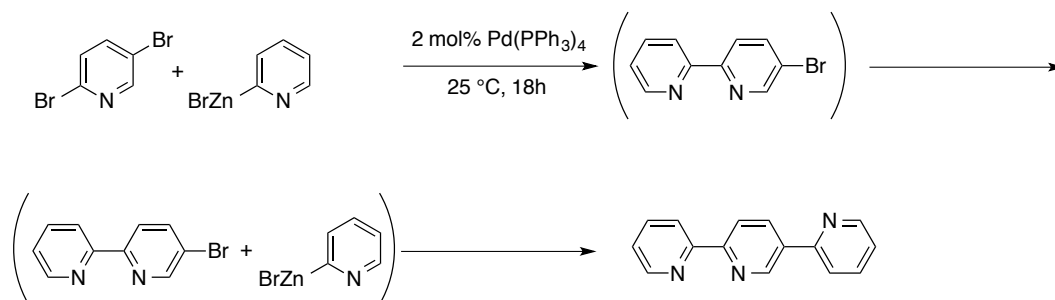


Abbildung 40: Darstellung des Brückenliganden 2,2':5,2''-Terpyridine in einer Eintopf-Synthese über das Zwischenprodukt 5-Brom-2,2'-Bipyridin

Da die Darstellung des Brückenliganden über ein Zwischenprodukt erfolgt, wird angenommen, dass zwei Katalysezyklen ineinandergreifen (vgl. Abbildung 41). Dies wurde experimentell durch Paul^[73] 2011 nachgewiesen.

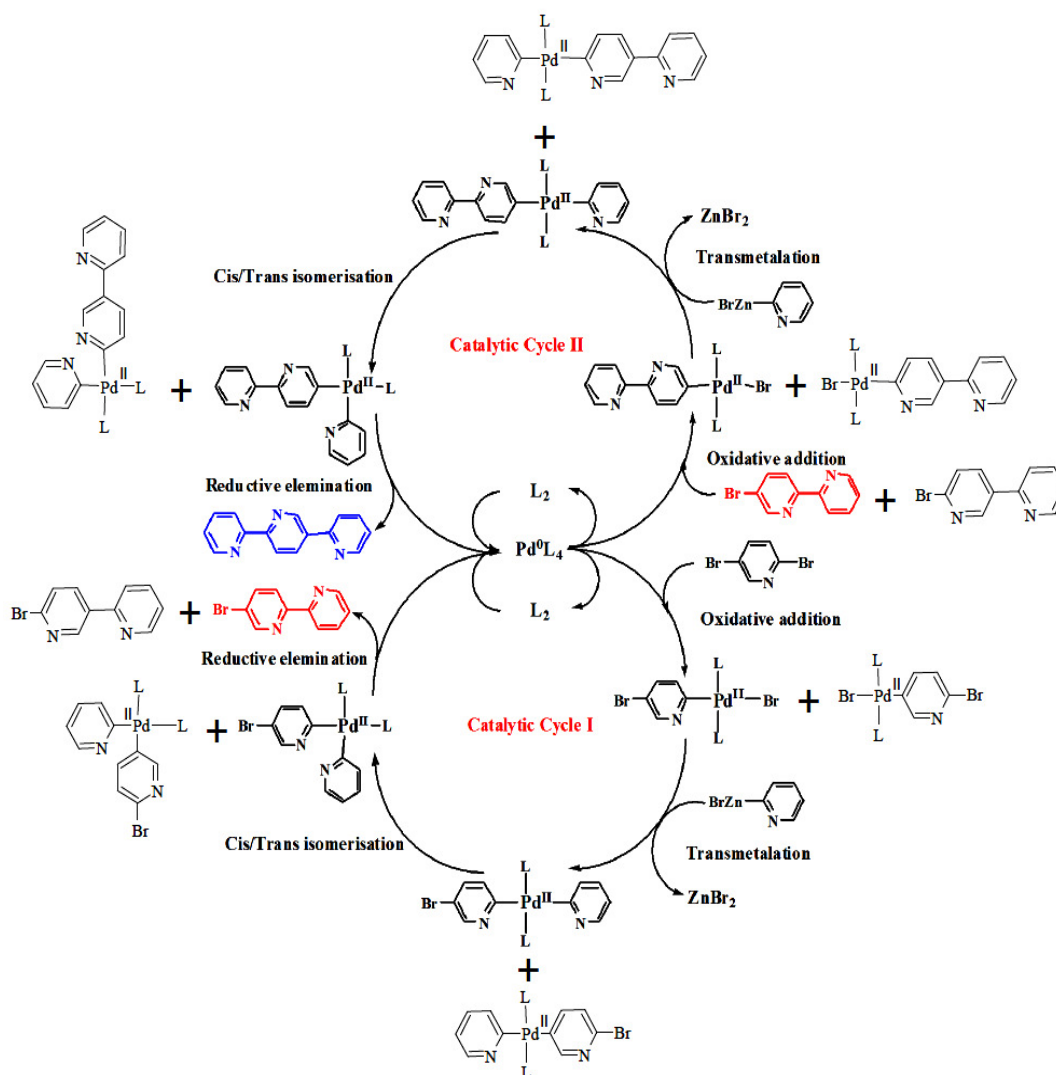


Abbildung 41: Katalyse Zyklen der Negishi-Kupplung zur Darstellung des Brückenliganden^[73]

3.2.3 Synthesemöglichkeit der Rutheniumkomplexe

Je nach Anwendungsgebiet ist es von Interesse, verschiedene 2,2'-Bipyridin-Ligandenkombinationen an das zentrale Rutheniumatom zu binden. Allgemein ist es möglich, drei verschiedene 2,2'-Bipyridin-Liganden zu nutzen. Dies ist jedoch häufig für die Anwendung nicht nötig, sodass in der Regel zwei verschiedene Liganden Verwendung finden.

Die Synthesemethoden zur Anbindung verschiedener Liganden sind vielfältig, laufen jedoch immer über sogenannte Precursor-Moleküle (z.B. *cis*-Ru(L)₂Cl₂, L = Ligand)^[10].

Ziel dieser Arbeit ist es, Ruthenium-Polypyridin-Komplexe an Emulsionspolymere anzubinden, um entweder über intramolekulare oder intermolekulare Photokatalyse Wasserstoff zu produzieren. Diese Komplexe bestehen aus zwei identischen peripheren Liganden und einem Brückenliganden.

Eine weitere denkbare Anwendung wäre die Anbindung der Ruthenium-Polypyridin-Komplexe über einen peripheren Liganden an Oberflächen zur Verwendung in Elektroden oder Farbstoffsolarzellen^[10].

In beiden Fällen werden zunächst zwei identische periphere Liganden an das zentrale Ruthenium-Atom gebunden.

Eine bewährte Synthesemethode geht von Dichloro-(1,5-cyclooctadien)-ruthenium(II) aus und ist bereits seit 1959 bekannt^[74]. Dazu muss zunächst Dichloro-(1,5-cyclooctadien)-ruthenium(II) aus Rutheniumtrichlorid Trihydrat und 1,5-Cyclooctadien dargestellt werden (vgl. Abbildung 42).

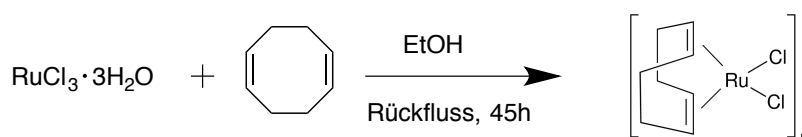


Abbildung 42: Synthesemöglichkeit für Dichloro-(1,5-cyclooctadien)-ruthenium(II)

Zur Darstellung des Precursors wird Dichloro-(1,5-cyclooctadien)-ruthenium(II) mit den entsprechenden Bipyridin-Liganden im Verhältnis 1:2 umgesetzt^[75]. Das Produkt ist der entsprechende *cis*-Ru(R-Bipy)₂Cl₂-Komplex (vgl. Abbildung 43).

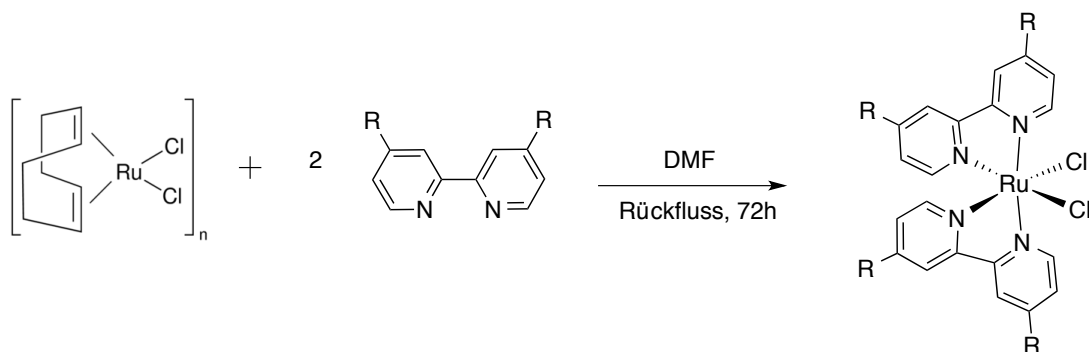


Abbildung 43: Darstellung des Precursors $cis\text{-Ru}(\text{R-Bipy})_2\text{Cl}_2$ ausgehend von Dichloro-(1,5-cyclooctadien)-ruthenium(II)

Kürzlich wurde durch die Arbeitsgruppe um Vos und Rau eine verkürzte Synthesevorschrift zur Darstellung des Precursors veröffentlicht^[13]. Unter den entsprechenden Reaktionsbedingungen kann der Precursor direkt aus Rutheniumtrichlorid Trihydrat dargestellt werden (vgl. Abbildung 44).

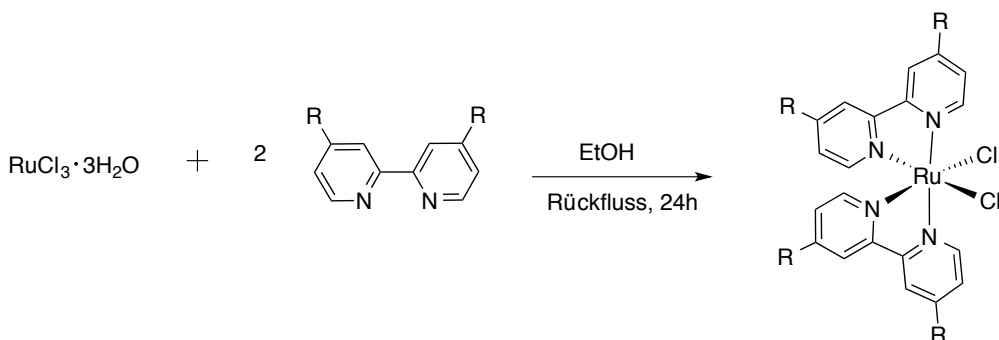


Abbildung 44: Direkte Synthese des Precursors ausgehend von Rutheniumtrichlorid Trihydrat und dem entsprechenden Liganden

Zur Anbindung des dritten Liganden an den Komplex wird der Precursor im Verhältnis 1:1 mit dem entsprechenden zweiten Liganden umgesetzt (vgl. Abbildung 45):

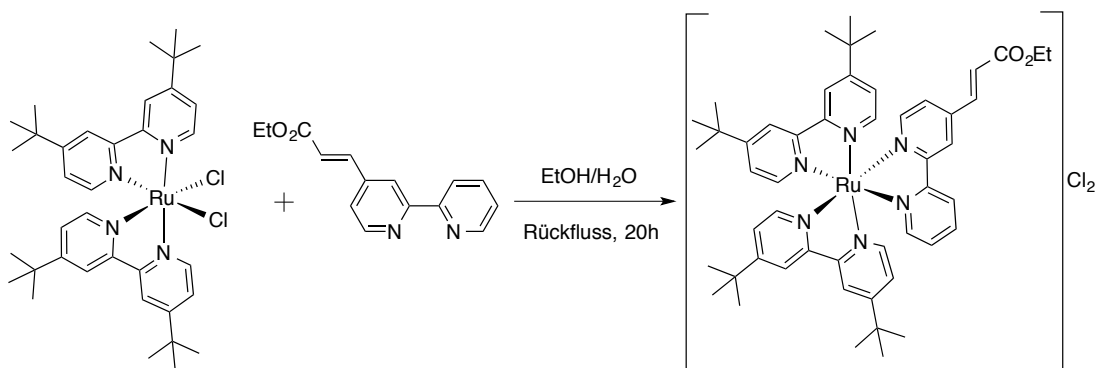


Abbildung 45: Darstellung des Ruthenium-Polypyridin-Komplexes, der eine Anbindung an Oberflächen ermöglicht

Gleiches gilt für die Anbindung des Brückenliganden (vgl. Abbildung 46).

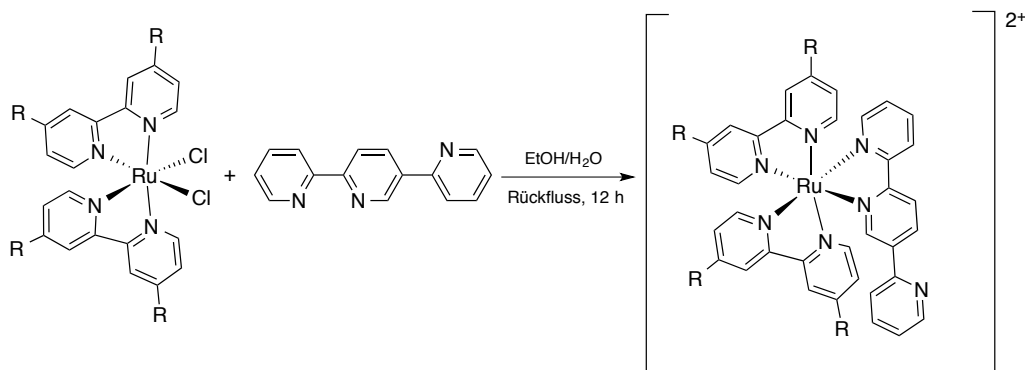


Abbildung 46: Anbindung des Brückenliganden an den Precursor

3.2.4 Synthese der dinuclearen Ruthenium-Palladium-Komplexe

Um eine intramolekulare Photokatalyse gewährleisten zu können, muss der Katalysator kovalent an den Brückenliganden gebunden werden. Allgemein können entweder Palladium- oder Platin-Verbindungen als Katalysatoren genutzt werden.

Die Synthese der Palladium-Spezies ist in der Regel etwas schneller (48h, Rückfluss)^[15] als die der Platin-Spezies (7 Tage, Rückfluss)^[76].

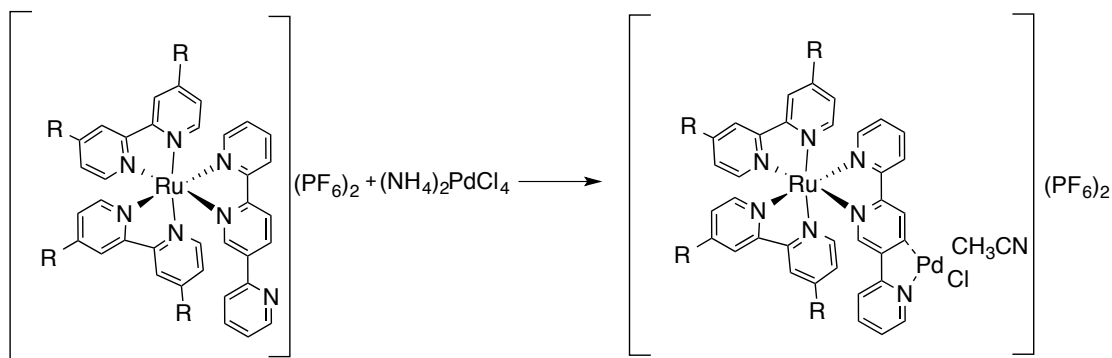


Abbildung 47: Mögliche Darstellung des dinuclearen Photokatalysators auf Palladium-Basis

3.2.5 Synthesemöglichkeit eines Organokatalysators auf Basis des L-Prolins

Zur Darstellung des Zielmoleküls soll eine Synthesemethode ausgehend vom L-Prolin genutzt werden. Dies bietet den Vorteil, dass die Stereochemie des Produktes bereits vorgegeben ist und keine weitere Notwendigkeit zur Trennung verschiedener Stereoisomere besteht.

Ziel ist es, L-Prolin zum Aldehyd zu reduzieren, um anschließend eine HWE-Reaktion durchführen zu können. Auf Grund der Reaktionsbedingungen kann es notwendig sein, die Aminogruppe zu schützen, um Nebenreaktionen zu vermeiden.

In einem ersten Schritt soll in einer Eintopfsynthese zunächst eine Veresterung der Carboxylgruppe mit Methanol erfolgen, bevor die Aminogruppe mit Hilfe einer *tert*-Butyloxycarbonyl-Gruppe (Boc) für die weiteren Reaktionsschritte geschützt wird (vgl. Abbildung 48). Diese Synthese ist in der Literatur bekannt^[77].

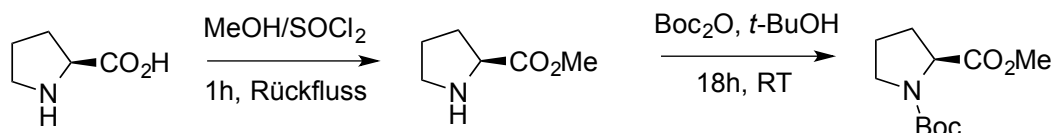


Abbildung 48: Reaktionsweg zur Darstellung des Boc-geschützten L-Prolin-methylesters^[77]

In einem zweiten Reaktionsschritt soll eine Reduktion mit Hilfe von Diisobutylaluminium Hydrid (DIBALH) zum Boc-geschützten L-Prolinal stattfinden (vgl. Abbildung 49). Diese Reaktion ist ebenfalls bereits in der Literatur bekannt^[78].

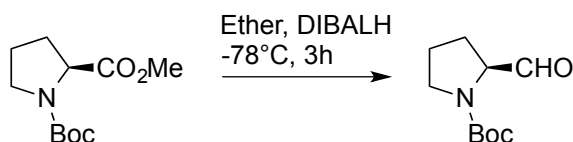


Abbildung 49: Reduktion des Boc-L-Prolin-methylesters mit Hilfe von DIBALH zu Boc-L-Prolinal

Zuletzt soll das Zielprodukt durch eine HWE-Reaktion analog zur Darstellung der funktionalisierten Pyridine bzw. 2,2'-Bipyridine dargestellt werden^[68] (vgl. Abbildung 50).

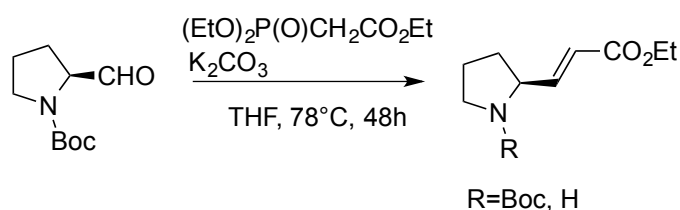


Abbildung 50: Mögliche HWE-Reaktion zur Darstellung des Zielproduktes

Da dieser Reaktionsschritt über zwei Tage mit erhöhter Temperatur stattfindet, ist es fraglich, ob gleichzeitig eine Entschützung der Aminogruppe stattfindet. Sollte keine (vollständige) Entschützung stattfinden, müsste diese anschließend noch folgen. Grundsätzlich ist es möglich, Boc-Schutzgruppen durch die Zugabe von Trifluoressigsäure bzw. durch längeres Erhitzen abzuspalten^[67]. Wird die Schutzgruppe sauer abgespalten, ist auf Nebenreaktionen wie Esterspaltungsreaktionen zu achten.

3.3 Methodische Vorgehensweise

Zuletzt soll ein Überblick über die methodische Vorgehensweise zur Verbesserung der Synthese, Analyse und der Funktionsprüfung gegeben werden.

3.3.1 Mikrowellen in der organischen Synthese

“Microwaves do have the potential to become the Bunsen burners of the 21st century.”

Prof. C. Oliver Kappe, University of Graz^[79]

Die zufällige Entdeckung der erhitzenden Wirkung elektromagnetischer Strahlung auf Lebensmittel 1945 gab den Anstoß zur Entwicklung von Mikrowellen. Zunächst hauptsächlich im Haushalt genutzt, wurden ab den 1980er Jahren erste chemische Experimente in umgebauten Haushaltsmikrowellen durchgeführt. Zwar gestaltete sich die Reproduzierbarkeit der Experimente anfangs schwierig, jedoch war der Umsatz der Reaktionen deutlich verbessert. Durch die Entwicklung spezieller Mikrowellengeräte für den Laboreinsatz ist der Einsatz der Mikrowellen-gestützten Reaktionsführung in den letzten zehn Jahren deutlich angestiegen. Mikrowellensynthesen bieten im Gegensatz zur konventionellen Reaktionsführung deutliche Vorteile: Neben einem besseren Stoffumsatz sprechen sicherer Umgang, leichte Reaktionskontrolle durch Sensorik und deutlich kürzere Reaktionszeiten für den Einsatz von Mikrowellen in der Synthesechemie^[80].

Die Reaktionsbedingungen stellen bei den konventionellen Synthesemethoden häufig einen Flaschenhals dar. Die Optimierung und Kontrolle der Reaktionsbedingungen gestaltet sich vielfach sehr aufwändig. Dahingegen lassen sich alle Parameter in der Mikrowelle genau einstellen und überwachen, so zum Beispiel Druck, Temperatur, Reaktionszeit und Energieeinstrahlung.

Der größte Vorteil der Mikrowellensynthese liegt jedoch in der Verkürzung der Reaktionszeit durch effizienteres Erhitzen^[79]. Allgemein wird elektrische Energie zunächst in kinetische Energie und dann in Wärmeenergie umgewandelt. Die Mikrowellenstrahlung ist elektromagnetische Strahlung im Frequenzbereich zwischen 0,3 und 300 GHz, wobei die konventionellen Mikrowellenöfen (sowohl für den Haushalt als auch für die chemische Synthese) typischerweise bei 2,45 GHz arbeiten. Was jedoch macht die Mikrowellenstrahlung so effizient für die chemische Synthese? Rechnungen haben gezeigt, dass die Mikrowellenstrahlung nicht ausreicht, um chemische Bindungen zu spalten oder neu zu knüpfen. Somit wird angenommen, dass chemische Reaktionen nicht durch Mikrowellenstrahlung induziert werden können. Jedoch spielt der Heizprozess eine entscheidende Rolle. Die Reaktionen werden „von innen“ aufgeheizt und nicht durch externe Heizquellen wie Öl- oder Sandbäder von außen. Dies geschieht auf Basis des dielektrischen Aufheizens. Durch die Mikrowellenstrahlung werden polare Moleküle und Ionen zum Schwingen angeregt, sodass Wärme entsteht (vgl. Abbildung 51). Polarität ist somit eine wichtige Voraussetzung für die Nutzung von Mikrowellen zur Synthese.

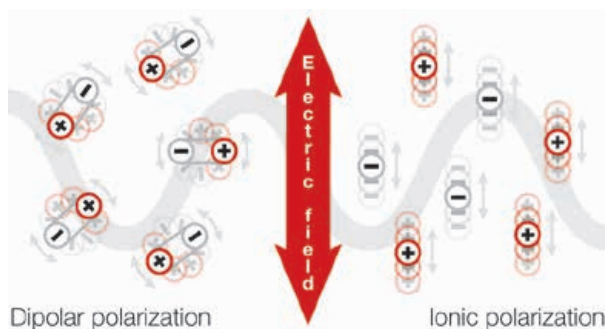


Abbildung 51: Aufheizmechanismen durch Mikrowellenstrahlung^[79]

Da Mikrowellensynthesen in druckgeprüften Reaktionsgefäßen stattfinden, können die Lösungsmittel leicht überhitzt werden. Das bedeutet eine Erwärmung über den eigentlichen Siedepunkt des Lösungsmittels hinaus. So kann die Reaktionszeit drastisch verkürzt werden, sofern die Edukte und Produkte diesen Temperaturen Stand halten und sich nicht zersetzen.

3.3.2 Messungen der Emissions-Lebenszeit mit Hilfe von Single Photon Counting (SPC)

Single Photon Counting (Zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung, SPC) wird allgemein genutzt, um die Phosphoreszenzlebensdauer einer Substanz zu bestimmen. Dazu wird eine gepulste Lichtquelle (z.B. ein Laser) genutzt, um Photonen zu generieren. Diese Lichtquelle startet durch einen Anregungsimpuls die Messung. Gestoppt wird die Messung durch das Auftreffen des Photons aus dem angeregten Zustand auf einen Detektor. Diese Messung wird vielfach wiederholt (ca. 1000 Mal). Die Datenausgabe erfolgt über ein Histogramm, das die Zeitkanalauflösung zwischen 1-50 ps darstellt. Es sollte einen exponentiellen Abfall der Fluoreszenzintensitäten nach Anregung zeigen^[81].

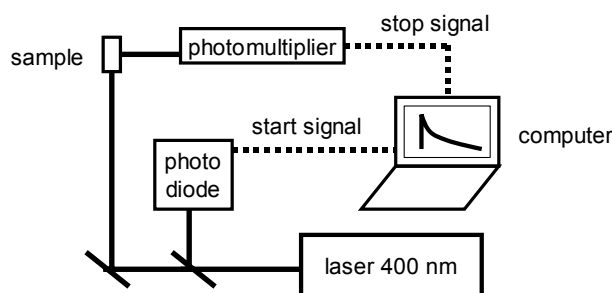


Abbildung 52: Schematischer Aufbau eines Single Photon Counting Experiments^[51]

Abbildung 52 zeigt den schematischen Aufbau einer zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung. Die Wellenlänge des Lasers kann variieren. In den angewendeten Experimenten wurde eine Wellenlänge von 360 nm verwendet.

3.3.3 Messungen der Emissions-Lebenszeit mit Hilfe von „Laser flash photolysis“

Die Technik der „Laser flash photolysis“ wurde durch Porter & Norrish in den 1940er und 1950er Jahren entwickelt, um photochemische Prozesse verfolgen und untersuchen zu können^[82]. Sie erhielten für die Entwicklung der Technik 1967 den Nobelpreis.

Allgemein handelt es sich bei der Technik der „Laser flash photolysis“ um eine kurzzeitige Bestrahlung einer Probe mit monochromatischem Laserlicht. Dadurch soll eine große Anzahl angeregter Spezies entstehen, deren Emission durch UV-Vis beobachtet wird. Anschließend kann die entsprechende Emissions-Lebenszeit berechnet werden. Die Voraussetzung zur Messung der Emissions-Lebenszeit ist somit ein bekannter Extinktionskoeffizient.

Abbildung 53 gibt einen schematischen Überblick über den Aufbau eines Laser flash photolysis Instruments.

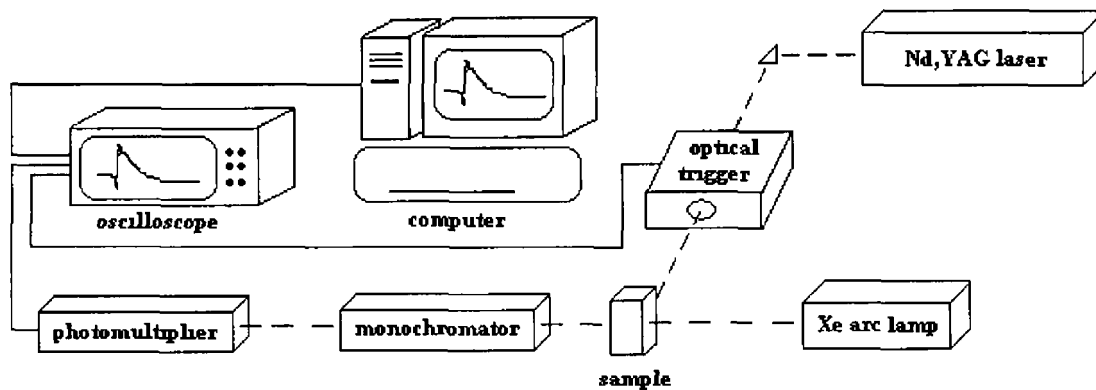


Abbildung 53: Aufbau des Laser flash photolysis Instrument zur Messung der Emissions-Lebenszeit^[83]

Die Anregungsquelle stellt ein Neodym Yttrium Aluminium Granat (Nd:YAG) Laser da, der grundsätzlich auf einer Frequenz von 1064 nm arbeitet. Der Vorteil des YAG Kristalls ist, dass er hohe Temperaturen aushalten und Abwärme gut ableiten kann, sodass hohe Pulsraten genutzt werden können. Durch Nutzung von nicht linearen Optiken, kann die Ausgangsfrequenz von 1064 nm verdoppelt, verdreifacht oder vervierfacht werden, um eine Oberschwingung von einer Hälfte, einem Drittel oder einem Viertel (532 nm, 355 nm, 266 nm) der Wellenlänge zu erzeugen. So können verschiedene photochemische Konditionen für die Untersuchungen geschaffen werden.

Allgemein wird der Laser durch ein Pellin-Borca Prisma durch einen optischen Auslöser auf die Probe, die sich in einer Küvette befindet, geleitet. Mit Hilfe einer 275 W Xenon Lampe wird die Veränderung der Probe, die durch die Bestrahlung mit dem Laser ausgelöst wird, gemessen. Zuletzt kann durch einen Monochromator, einen Photomultiplier und ein Oszilloskop schließlich die zeitliche Veränderung der Absorption/Spannung gemessen werden, sodass die Emissions -Lebenszeit ausgerechnet werden kann^[83].

3.3.4 Photokatalyse

Zu Photokatalyse kann ein weitestgehend standardisierter Versuchsaufbau genutzt werden. Die Proben werden entsprechend inert in gasdichten Probengefäßen präpariert und zur Bestrahlung in die Bestrahlungsvorrichtung gestellt (vgl. Abbildung 54). Die Bestrahlung wird durch 30 blaue LEDs mit der Wellenlänge von 470 nm gewährleistet. Eine Wellenlänge von 470 nm wird häufig für die Bestrahlung von Ruthenium-Polypyridin-Komplexen ausgewählt, da diese Wellenlänge in der Regel nahe dem Absorptionsmaximum des ³MLCT-Übergangs der Komplexe liegt. Durch Ventilatoren werden die Proben konstant gekühlt. Die Bestrahlungsdauer kann entsprechend den experimentellen Vorgaben angepasst werden. Typischerweise werden entweder sechs Stunden, 18 Stunden oder 24 Stunden bestrahlt.



Abbildung 54: Bestrahlungsvorrichtung zur Photokatalyse

Die Bestimmung der Wasserstoffproduktion erfolgt anschließend mittels quantitativer Gaschromatographie (vgl. Abschnitt 4.9).

Kapitel 4: Untersuchungsergebnisse und Diskussion der Ergebnisse

Kapitel 4 fasst die Untersuchungsergebnisse dieser Arbeit zusammen. Zunächst werden die synthetischen Methoden zur Darstellung der Liganden sowie deren Charakterisierung erläutert. Anschließend wird auf die Synthese der Precursor-Moleküle, die zur Darstellung von Ruthenium-Polypyridin-Komplexen mit zwei verschiedenen Liganden benötigt werden sowie deren Charakterisierung eingegangen. Darauf folgt die Erläuterung der Darstellung und Charakterisierung der entsprechenden Ruthenium-Polypyridin-Komplexe, die als Photosensibilisatoren genutzt wurden. Letzthin wird die Synthese und Charakterisierung der dinuclearen Ruthenium-Palladium-Komplexe ausgeführt.

Eine zentrale Frage dieser Forschungsarbeit stellt die Möglichkeit der Anbindung der Photokatalysatoren an Emulsionspolymere dar. Die Polymerisationsmethoden und die Entwicklung einer entsprechenden Analyse sowie die Funktionsprüfung von photokatalytisch aktiven Emulsionspolymeren wird in diesem Kapitel ebenfalls dargestellt und diskutiert.

4.1	Liganden.....	62
4.1.1	Monofunktionalisiertes 2,2'-Bipyridin.....	64
4.1.1.1	Synthese – Ansatz 1: Palladium-katalysierte Heterokupplung.....	64
4.1.1.2	Charakterisierung der Produkte – Ansatz 1: Palladium-katalysierte Heterokupplung.....	65
4.1.1.3	Durchgeführte Heterokupplungen – Synthese und Analytik.....	71
4.1.1.4	Synthese – Ansatz 2: Heck-Kupplung am 4-Brom-2,2'-bipyridin.....	72
4.1.1.5	Charakterisierung der Produkte – Ansatz 2: Heck-Kupplung am 4-Brom-2,2'-bipyridin.....	74
4.1.1.6	Synthese – Ansatz 3: Halogen-Metall-Austausch, Formylierung und HWE-Reaktion.....	75
4.1.1.7	Charakterisierung der Produkte – Ansatz 3: Halogen-Metall-Austausch, Formylierung und HWE-Reaktion.....	77
4.1.2	Deuterierungsversuche des monofunktionalisierten 2,2'-Bipyridins.....	86
4.1.2.1	Durchgeführte Deuterierungsversuche.....	87
4.1.3	Difunktionalisiertes 2,2'-Bipyridin.....	90

4.1.3.1	Synthese – Ansatz 1: Homokupplung, Oxidation der Methylgruppen, Veresterung und Reduktion zur Darstellung von 4,4'-Diformyl-2,2'-Bipyridin.....	90
4.1.3.2	Charakterisierung der Produkte - Ansatz 1: Homokupplung, Oxidation der Methylgruppen, Veresterung und Reduktion zur Darstellung von 4,4'-Diformyl-2,2'-Bipyridin.....	91
4.1.3.3	Synthese – Ansatz 2: Darstellung des Schlüsselproduktes 4,4'-Dibrom-2,2'-bipyridin, Halogen-Metall-Austausch, Formylierung und HWE-Reaktion.....	92
4.1.3.3	Charakterisierung – Ansatz 2: Darstellung des Schlüsselproduktes 4,4'-Dibrom-2,2'-bipyridin, Halogen-Metall-Austausch, Formylierung und HWE-Reaktion.....	93
4.1.4	Kristallstrukturanalysen der 2,2'-Bipyridin-Liganden.....	99
4.1.5	Brückenligand 2,2':5'',2'-Terpyridin.....	112
4.2	Precursor.....	113
4.2.1	Synthese der Precursor-Moleküle.....	113
4.2.1.1	Ansatz 1: Synthese der Precursor-Moleküle mit Hilfe des Zwischenproduktes Dichloro-(1,5-cyclooctadien)-ruthenium(II).....	113
4.2.1.2	Ansatz 2: Direkte Umsetzung des Liganden mit Rutheniumtrichlorid Trihydrat zur Darstellung der Precursor-Moleküle.....	114
4.2.2	Charakterisierung der Produkte.....	115
4.2.3	UV-Vis Messungen.....	120
4.3	Ruthenium-Komplexe.....	122
4.3.1	Synthese.....	122
4.3.1.1	Synthese der Ruthenium-Komplexe auf Ru(tbby) ₂ Cl ₂ Basis.....	122
4.3.1.2	Synthese der Ruthenium-Komplexe zur photochemischen Wasserstoffproduktion.....	126
4.3.2	Charakterisierung der synthetisierten Ruthenium-Polypyridin-Komplexe.....	127
4.3.3	HPLC Untersuchungen des Komplexes [Ru(EAby) ₂ Terpy](PF ₆) ₂	134
4.4	Dinucleare Ruthenium-Palladium-Komplexe.....	137
4.4.1	Synthese.....	137
4.4.2	Charakterisierung der synthetisierten Produkte.....	138
4.5	Anbindung der Ruthenium-Polypyridin-Komplexe an Emulsionspolymere.....	140

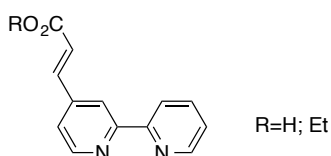
4.5.1	Vorversuche zur Polymerisation der Ruthenium-Komplexe.....	140
4.5.1.1	Auswahl der Monomermischung zur Emulsionspolymerisation.....	141
4.5.1.2	Variation der Ansatzgröße und Auswahl des Anteils der Ruthenium- Polypyridin-Komplexe an der Emulsion.....	143
4.5.1.3	Ideen zur Analyse der entstandenen Emulsionspolymere.....	143
4.5.1.4	Ideen zur Applikation von Ruthenium-Polypyridin-Komplex-Lösungen während der Emulsionspolymerisation.....	144
4.5.1.5	Hypothesen zum Einfluss der Löslichkeit der Ruthenium-Polypyridin- Komplexe in Methacrylsäureethylester auf den Verlauf der Polymerisation.....	146
4.5.2	Polymerisation und Charakterisierung von $[\text{Ru}(\text{EAby})_2\text{Terpy}](\text{PF}_6)_2$ (41) mit Methacrylsäureethylester.....	148
4.5.3	Polymerisation und Charakterisierung von $[\text{Ru}(\text{DiEAby})_2\text{Terpy}](\text{PF}_6)_2$ (42) mit Methacrylsäureethylester.....	152
4.5.4	Polymerisation und Charakterisierung von $[\text{Ru}(\text{EAby})_2\text{TerpyPd}(\text{ACN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ (43) mit Methacrylsäureethylester....	154
4.5.5	Polymerisation und Charakterisierung von $[\text{Ru}(\text{DiEAby})_2\text{TerpyPd}(\text{ACN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ (43) mit Methacrylsäureethylester.	158
4.6	UV-Vis Spektroskopie und Emissionsspektroskopie.....	162
4.7	Extinktionskoeffizienten.....	169
4.7.1	Extinktionskoeffizienten der Ruthenium-Polypyridin-Komplexe und der dinuclearen Ruthenium-Palladium-Komplexe.....	169
4.7.2	Extinktionskoeffizienten der photokatalytisch genutzten Emulsions- polymere.....	170
4.8	Bestimmung der Emissions-Lebenszeiten der Ruthenium- Polypyridin-Komplexe.....	172
4.9	Photokatalytische Experimente.....	176
4.9.1	Photokatalytische Experimente zur Ermittlung der Turn Over Numer (TON) und der Turn Over Frequency (TOF) der dargestellten Photo- katalysatoren.....	177
4.9.2	Weiterführende Experimente zur Untersuchung der Hydrierung von Doppelbindungen während der Photokatalyse.....	178

4.10	Darstellung des Zielproduktes auf Basis des L-Prolins.....	181
------	--	-----

4.1 Liganden

Folgende Verbindungen waren die Zielverbindungen der Ligandensynthese:

1. **Monofunktionalisiertes 2,2'-Bipyridin**, welches als peripherer Ligand zum Aufbau eines Ruthenium-basierten Photosensibilisators bzw. Photokatalysators genutzt werden soll. Gleichzeitig soll dieser Ligand die Möglichkeit der Anbindung von photokatalytisch aktiven Ruthenium-Polypyridin-Komplexen an Polymere eröffnen.



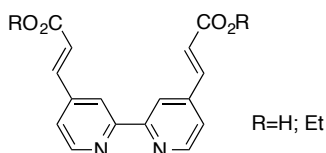
Zur Darstellung dieses Liganden wurden drei verschiedene Ansätze verfolgt:

Ansatz 1: Eine Palladium-katalysierte Heterokupplung sollte die Möglichkeit bieten, das Zielprodukt aus einem funktionalisierten Pyridin-N-oxid und einem 2-Brompyridin darzustellen.

Ansatz 2: Ausgehend vom 4-Brom-2,2'-Bipyridin sollte eine Heck-Kupplungsreaktion mit einem Acrylat durchgeführt werden.

Ansatz 3: Mit Hilfe einer Halogen-Metall-Austauschreaktion am 4-Brom-2,2'-Bipyridin mit anschließender Formylierungsreaktion sollte das 4-Formyl-2,2'-bipyridin dargestellt werden. Dieses kann als Edukt in einer HWE-Reaktion zur Darstellung der Zielverbindung genutzt werden.

2. Das **difunktionalisierte 2,2'-Bipyridin** soll in Analogie zum monofunktionalisierten 2,2'-Bipyridin genutzt werden. Es bieten sich jedoch zusätzliche Polymerisationsmöglichkeiten, die eine verstärkte vernetzende Wirkung innerhalb der Polymere haben.

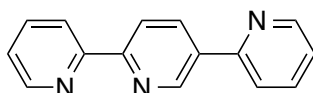


Zur Darstellung dieses Liganden wurden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt:

Ansatz 1: Mit Hilfe einer Homokupplung sollte das Zwischenprodukt 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin hergestellt werden. Nach einer Oxidationsreaktion mit anschließender Veresterung sollte eine selektive Reduktion zum 4,4'-Diformyl-2,2'-bipyridin stattfinden, sodass die folgende HWE-Reaktion das gewünschte Zielprodukt liefert.

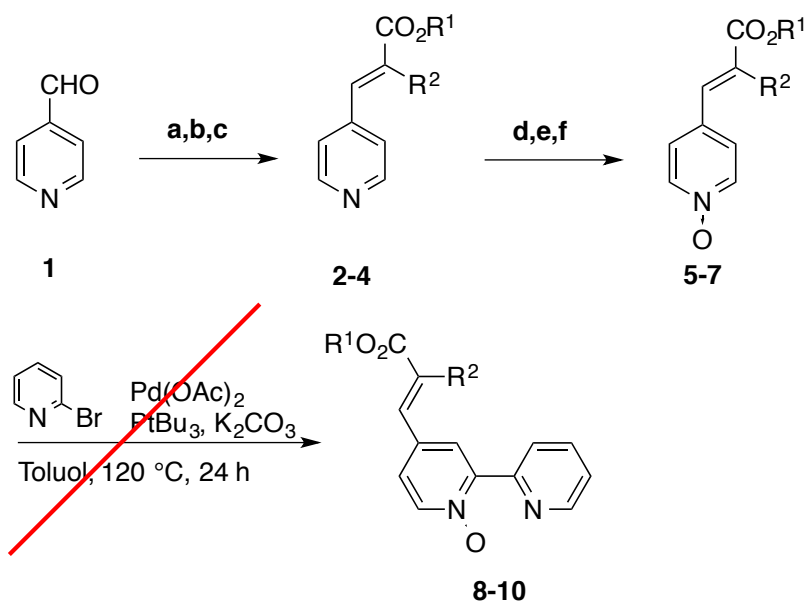
Ansatz 2: Dieser Ansatz verläuft parallel zur Monofunktionalisierung. Ausgehend vom 4,4'-Dibrom-2,2'-bipyridin soll zunächst eine Halogen-Metall-Austauschreaktion stattfinden, bevor sich eine Formylierungsreaktion anschließt. Zuletzt folgt eine HWE-Reaktion zum gewünschten Zielprodukt.

3. **2,2':5',2''-Terpyridin** wird als Brückenligand zum Aufbau von Photokatalysatoren verwendet. Dieser Ligand eröffnet die Möglichkeit, den Katalysator an den Brückenliganden zu binden, um intramolekulare Photokatalyse zu betreiben. Gleichzeitig ist auch intermolekulare Photokatalyse möglich.



4.1.1 Monofunktionalisiertes 2,2'-Bipyridin

4.1.1.1 Synthese - Ansatz 1: Palladium-katalysierte Heterokupplung



2, 5, 8: $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{H}$
3, 6, 9: $\text{R}^1 = \text{Et}, \text{R}^2 = \text{H}$
4, 7, 10: $\text{R}^1 = \text{Et}, \text{R}^2 = \text{CO}_2\text{Et}$

Abbildung 55: Reaktionsübersicht zur Palladium-katalysierten Heterokupplung

(Reaktionsbedingungen **a**: Malonsäure, Pyridin, Piperidin, 100°C , 2,5h; **b**: $(\text{EtO})_2\text{P(O)CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$, K_2CO_3 , THF, 48h, 75°C ; **c**: Malonsäurediethylester, *n*-Heptan, Piperidin, Rückfluss, 17h; **d**: *m*-CPBA, CH_2Cl_2 , RT, 24h; **e**: H_2O_2 , CH_3COOH , 70°C , 70h, **f**: H_2O_2 , TFA, RT 24h.

Edukt	Produkt	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
1	2	a	45%
1	3	b	96%
1	4	c	94%
2	5	e	40%
		f	11%
3	6	d	80%
4	7	d	80%
		e	33%

Tabelle 5: Übersicht über die entsprechenden Reaktionsbedingungen und Ausbeuten

Diese Synthese sah vor, ein monofunktionalisiertes 2,2'-Bipyridin über eine Palladium-katalysierte Heterokupplung darzustellen^[63]. Dazu wurde neben einem Halogenpyridin das

entsprechende *N*-oxid-Derivat (**5-7**) benötigt. Letztere lassen sich über eine zweistufige Reaktion in überwiegend guten Ausbeuten darstellen (vgl. Tabelle 5)^{[63],[67], [68]}.

Durch eine Doebner-Knoevenagel-Reaktion lassen sich 4-Pyridinacrylsäure und 4-Pyridinmethylenmalonsäurediethylester darstellen. Eine Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion liefert 4-Pyridinacrylsäureethylester in guter Ausbeute und Reinheit.

Die jeweiligen *N*-oxid-Derivate können durch Oxidationsreaktionen dargestellt werden. (vgl. Kapitel 6)

Die anschließende Heterokupplung konnte nicht gemäß der Literaturgrundlage nachvollzogen werden (vgl. Absatz 4.1.1.3).

4.1.1.2 Charakterisierung der Produkte – Ansatz 1: Palladium-katalysierte Heterokupplung

Die Charakterisierung der Produkte konnte mit Hilfe von GC-MS, MS und NMR durchgeführt werden. Die entsprechenden Daten sind im experimentellen Teil zu finden. Sofern möglich wurden Kristallstrukturanalysen (vgl. Absatz 4.1.4) durchgeführt.

NMR:

Bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen lassen sich die ladungsverändernden Effekte der funktionellen Gruppen nachweisen. Besonders deutliche chemische Verschiebungen ergeben sich nach der *N*-Oxidation des Pyridins. Der +M-Effekt des Sauerstoffs erhöht die Elektronendichte des aromatischen π -Systems, sodass eine Hochfeldverschiebung der Ringprotonen in ortho- und para-Position sowie der β -Stellung des Alkenyl-Substituenten im $^1\text{H-NMR}$ zu erwarten ist^[48]. Allgemein überlagert der +M-Effekt des Sauerstoffs den –I-Effekt.

Hinweise zu den beobachtbaren Effekten der funktionellen Gruppen auf die chemischen Verschiebungen der Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum können durch die formulierten mesomeren Grenzformeln in Abbildung 56 gegeben werden.

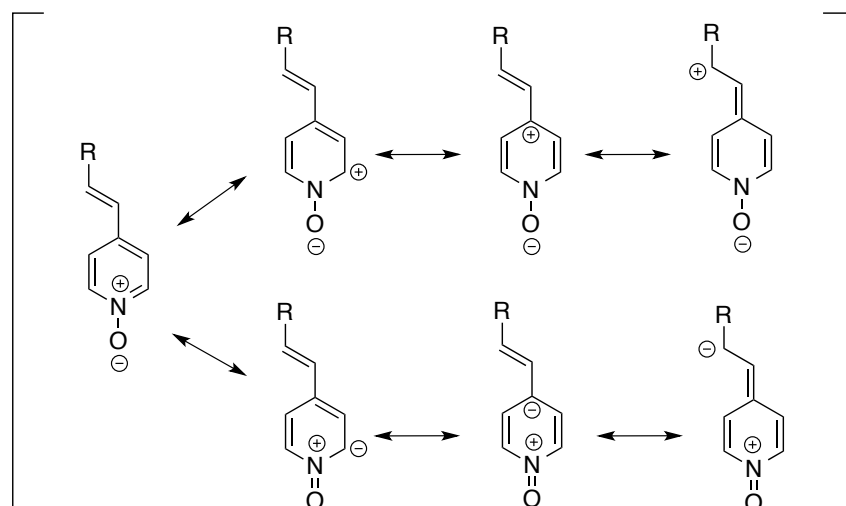


Abbildung 56: Übersicht über die theoretisch möglichen mesomeren Grenzformeln von 4-Vinylpyridin-N-oxiden³

Der Vergleich der ¹H-NMR Spektren von 4-Pyridinacrylsäure und 4-Pyridinacrylsäure-N-oxid zeigt (vgl. Abbildung 57), dass die aromatischen Protonen in ortho-Position deutlich tieffeldverschoben werden. Eine geringe Tieffeld-Verschiebung ist ebenfalls bei den Vinyl-Protonen (7 und 8) erkennbar. Dahingegen werden die aromatischen Protonen in meta-Position (3 und 5) leicht Hochfeld-verschoben.

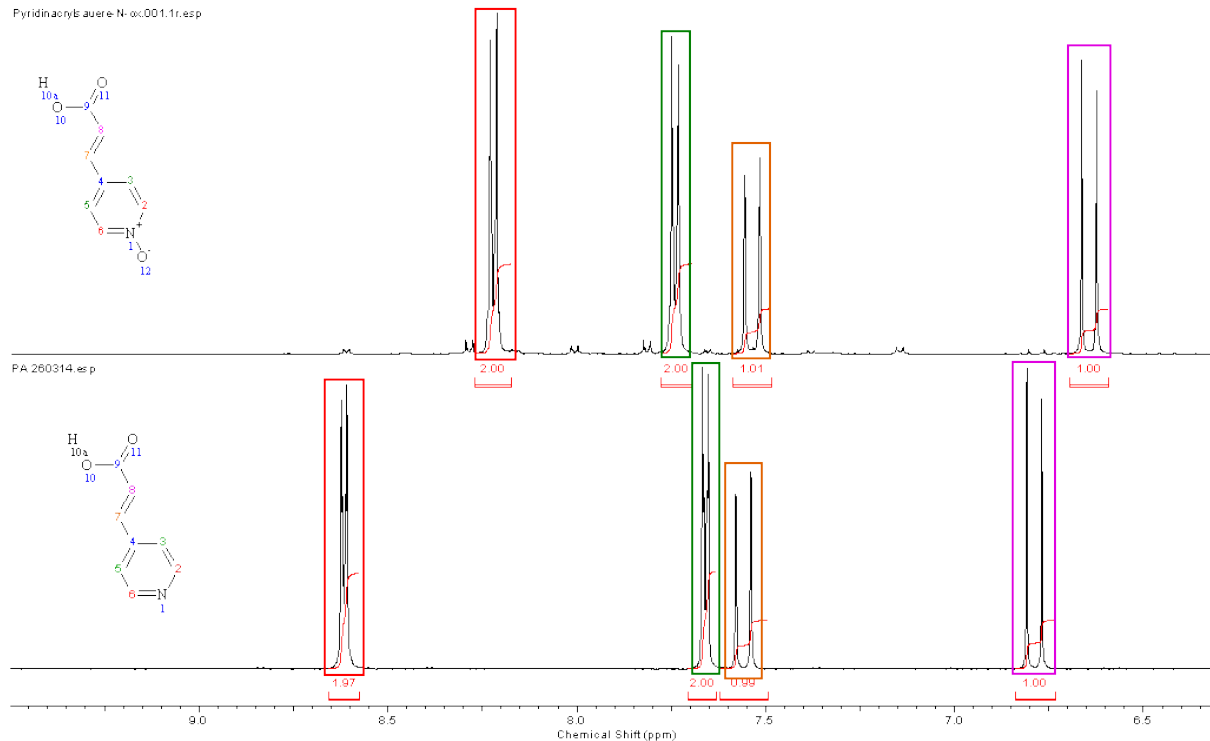


Abbildung 57: Vergleich der NMR Spektren von 4-Pyridinacrylsäure-N-oxid (oben) und 4-Pyridinacrylsäure (unten), beide in DMSO-D₆

³ verändert nach [84]

Gleiches lässt sich für die aromatischen Protonen und die Vinylprotonen des 4-Pyridinacrylsäureethylesters und des 4-Pyridinacrylsäureethylester-*N*-oxids erkennen (vgl. Abbildung 58).

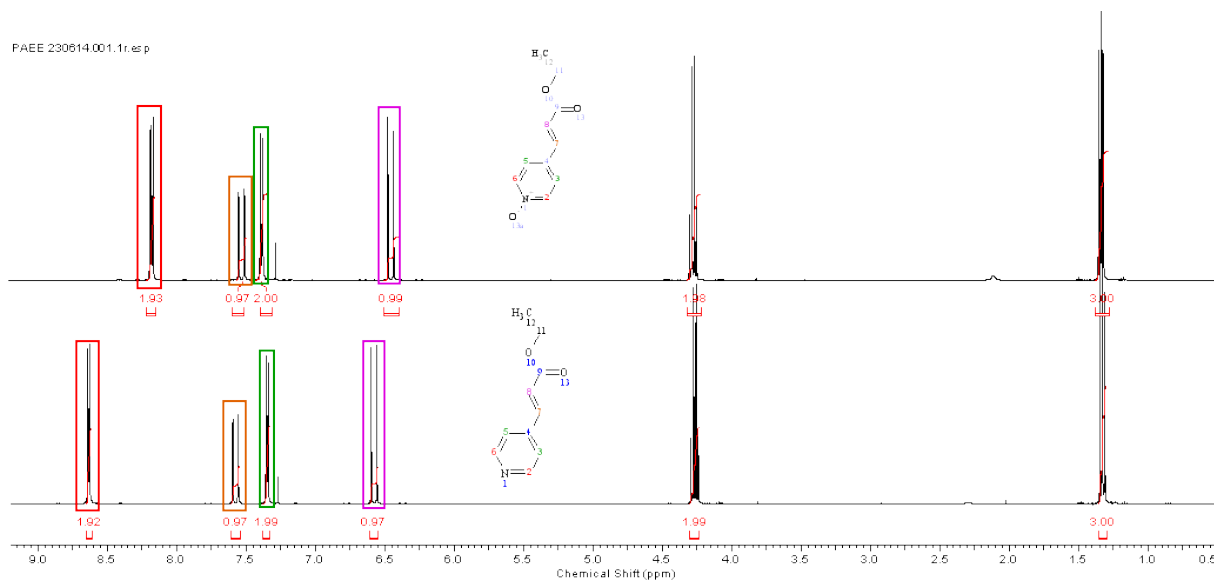


Abbildung 58: Vergleich der NMR Spektren von 4-Pyridinacrylsäureethylester-*N*-oxid (oben) und 4-Pyridinacrylsäureethylester (unten), beide in CDCl_3

Der $-M$ -Effekt der Estergruppe sorgt für eine leichte Tieffeld-Verschiebung der α -Vinylprotonen im Vergleich zur Carbonsäure.

Zuletzt zeigen 4-Pyridinmethylenmalonsäurediethylester und das entsprechende *N*-oxid ebendiese Verschiebungen (vgl. Abbildung 59).

Zusätzlich fällt bei 4-Pyridinmethylenmalonsäurediethylester auf, dass die Verbindung nicht rein erhalten wurde, allerdings konnte durch die Oxidation das Nebenprodukt abgetrennt werden.

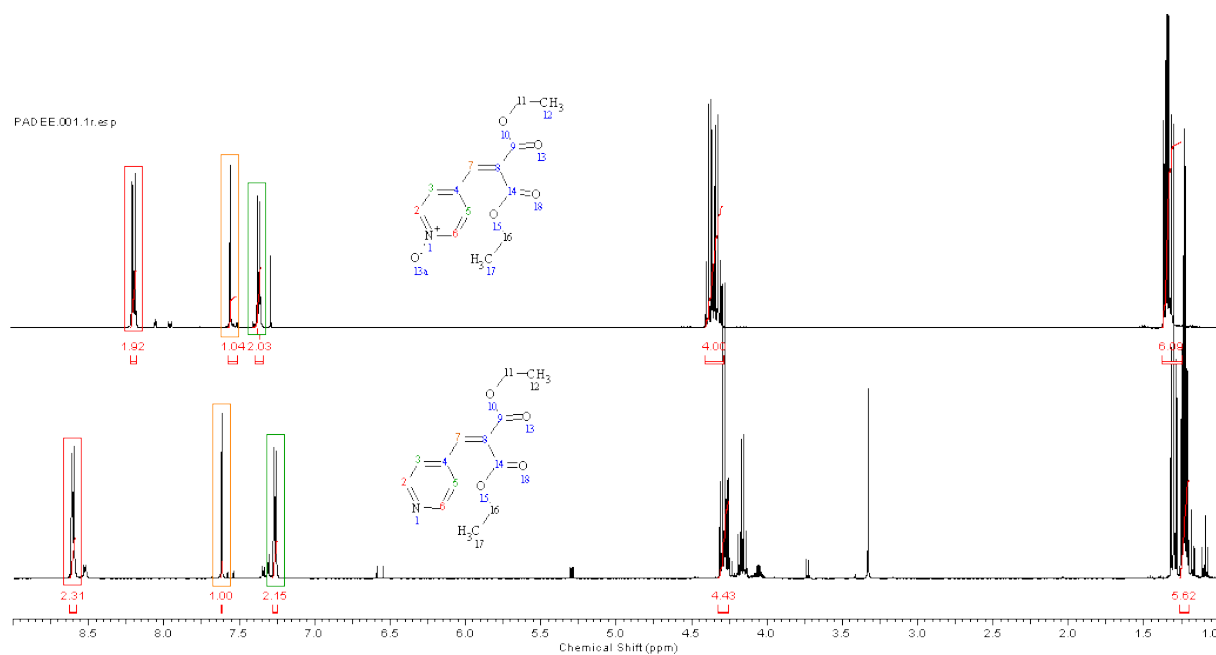
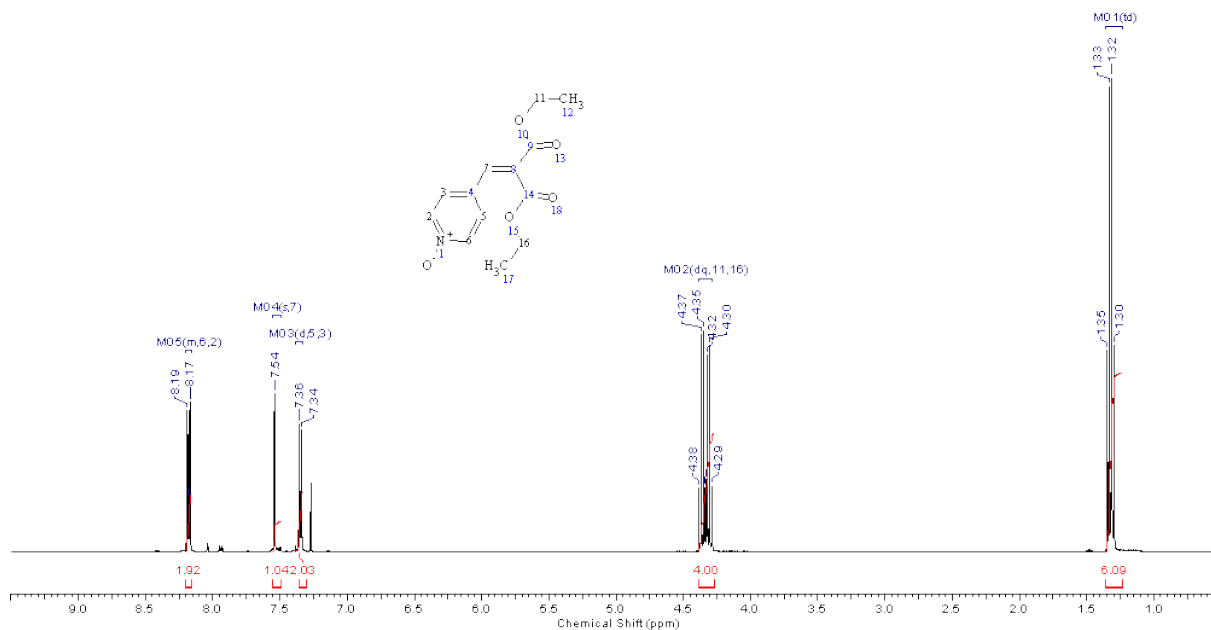


Abbildung 59: Vergleich der NMR Spektren von 4-Pyridinmethylenmalonsäurediethylester-N-oxid (oben) und 4-Pyridinmethylenmalonsäurediethylester (unten), beide in CDCl₃

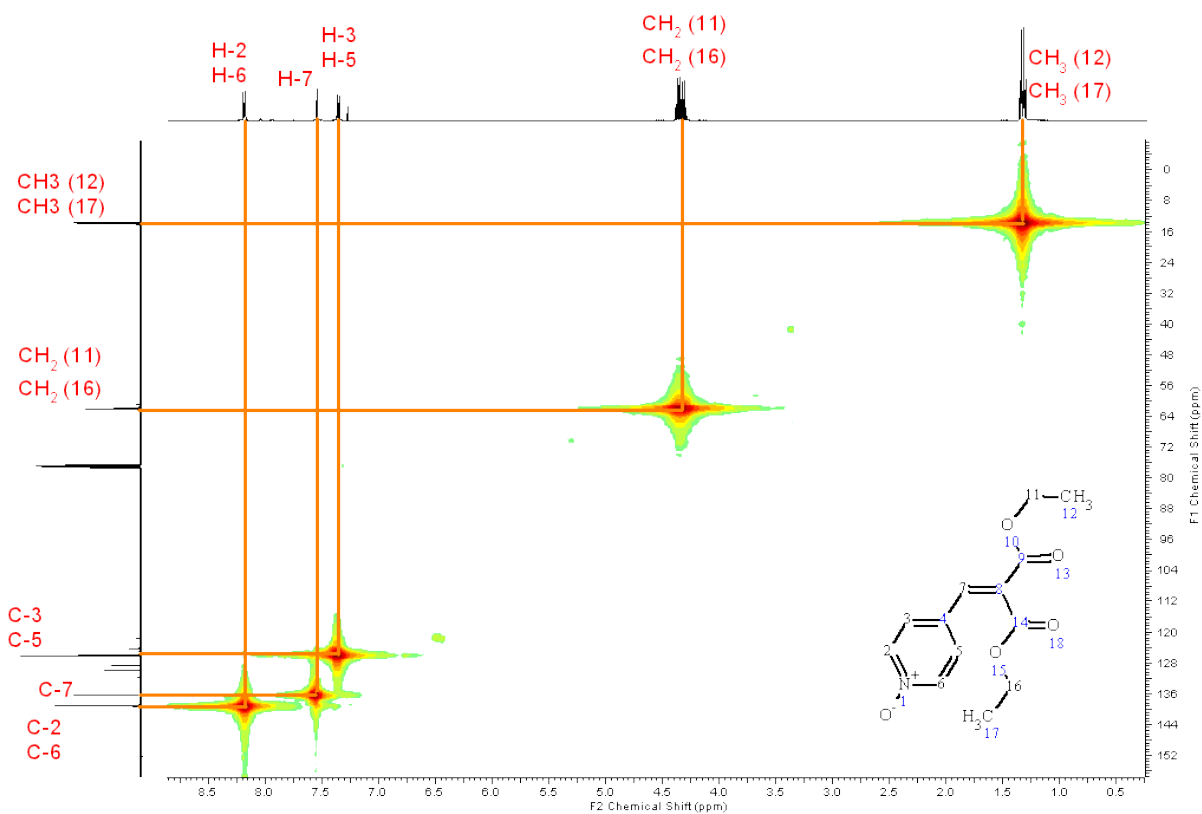
Bei den dargestellten Produkt 4-Pyridinmethylenmalonsäurediethylester-N-oxid (**7**) handelt es sich um eine noch nicht vollständig charakterisierte Verbindung, welche nicht aus der Literatur bekannt ist. Deshalb wurde eine Charakterisierung mit Hilfe von NMR-Spektroskopie durchgeführt.

Abbildung 60 zeigt das ¹H-NMR von 4-Pyridinmethylenmalonsäurediethylester-N-oxid (**7**). Die Zuordnung der Protonensignale konnte auf Grund der Multiziplicität zugeordnet werden. Im aliphatischen Bereich ist jeweils ein doppeltes Triplet (1.32 ppm) und ein doppeltes Quartett (4.35 ppm) zu sehen. Eine genaue Zuordnung der Signale zu den einzelnen CH₂- bzw. CH₃-Gruppen im Molekül ist jedoch auf diese Weise nicht möglich.


 Abbildung 60: $^1\text{H-NMR}$ von (7) (CDCl_3 , 400 MHz)

Die Zuordnung der Kohlenstoffatome des $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums wurde mit Hilfe der zweidimensionalen Techniken HSQC und HMBC durchgeführt.

Abbildung 61 zeigt das HSQC-Spektrum der Verbindung (7). Es konnten alle Signale der primären und sekundären C-Atome des ^{13}C -Spektrums zugeordnet werden.


 Abbildung 61: HSQC-Spektrum der Verbindung (7) (CDCl_3 , 400 MHz)

Die Zuordnung der tertiären und quartären C-Atome konnte mit Hilfe des HMQC (vgl. Abbildung 62) geschehen. Einzig die Zuordnung der Signale von C-9 und C-14 konnte nur für eine Region erfolgen.

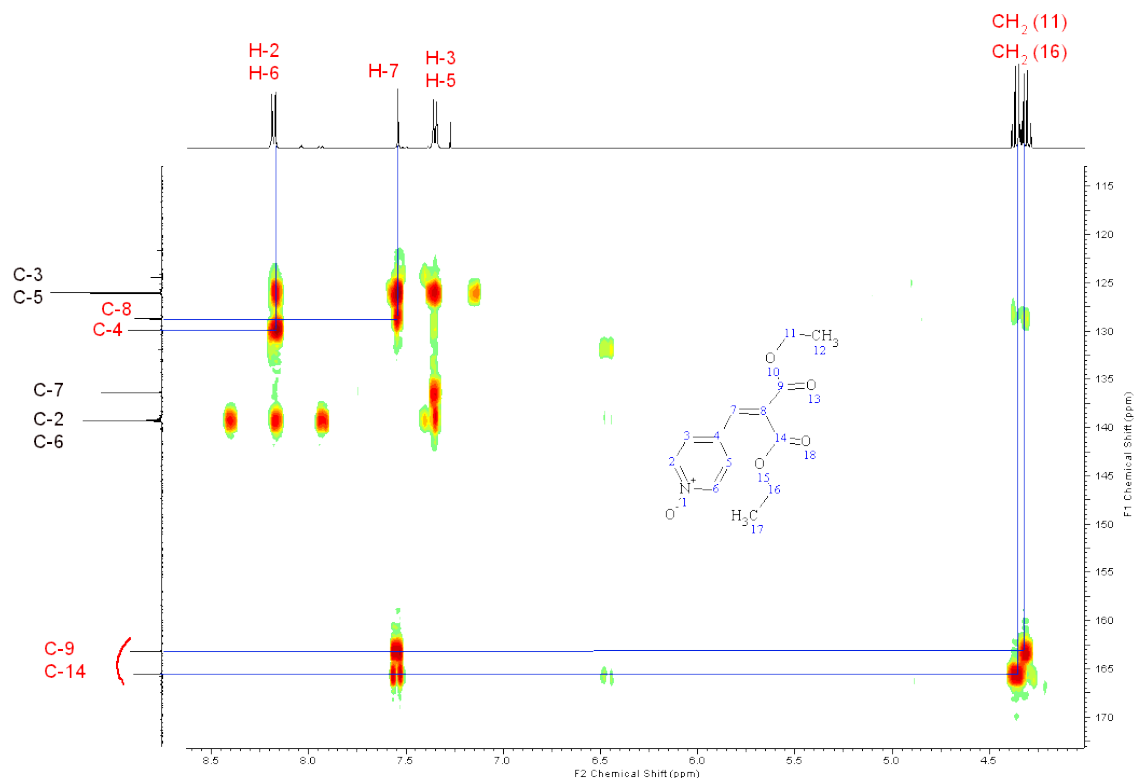


Abbildung 62: HMQC-Spektrum der Verbindung (7) (CDCl_3 , 400 MHz)

Abbildung 63 zeigt das ^{13}C -NMR der Verbindung (7).

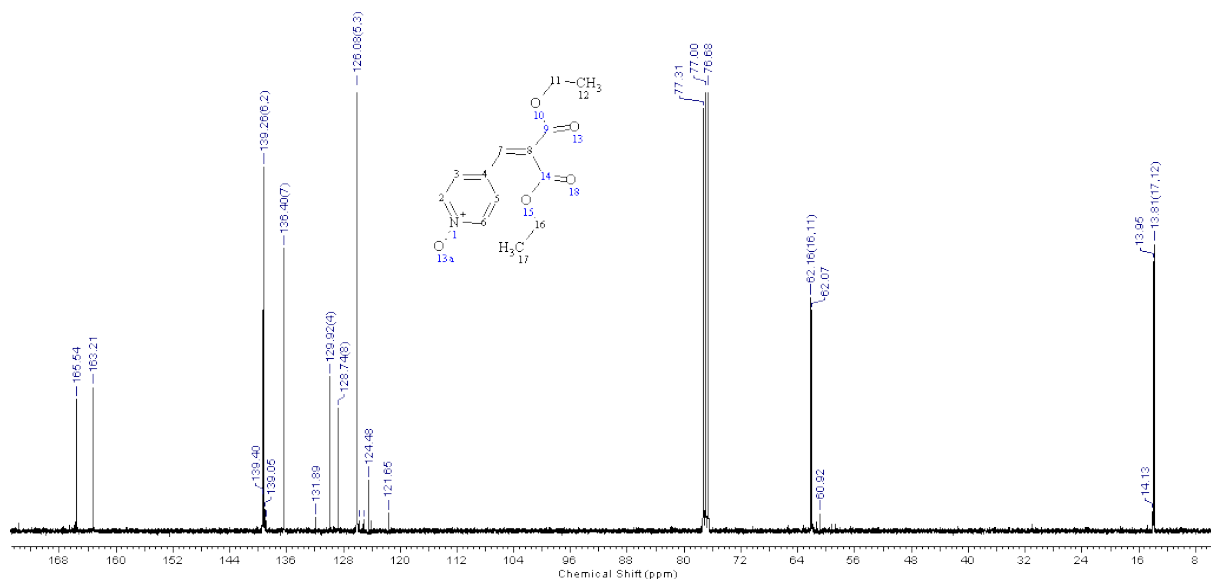


Abbildung 63: ^{13}C -Spektrum der Verbindung (7) (CDCl_3 , 100 MHz)

4.1.1.3 Durchgeführte Heterokupplungen –Synthese und Analytik

Folgende Heterokupplungen wurden gemäß der Literaturgrundlage^[63] durchgeführt:

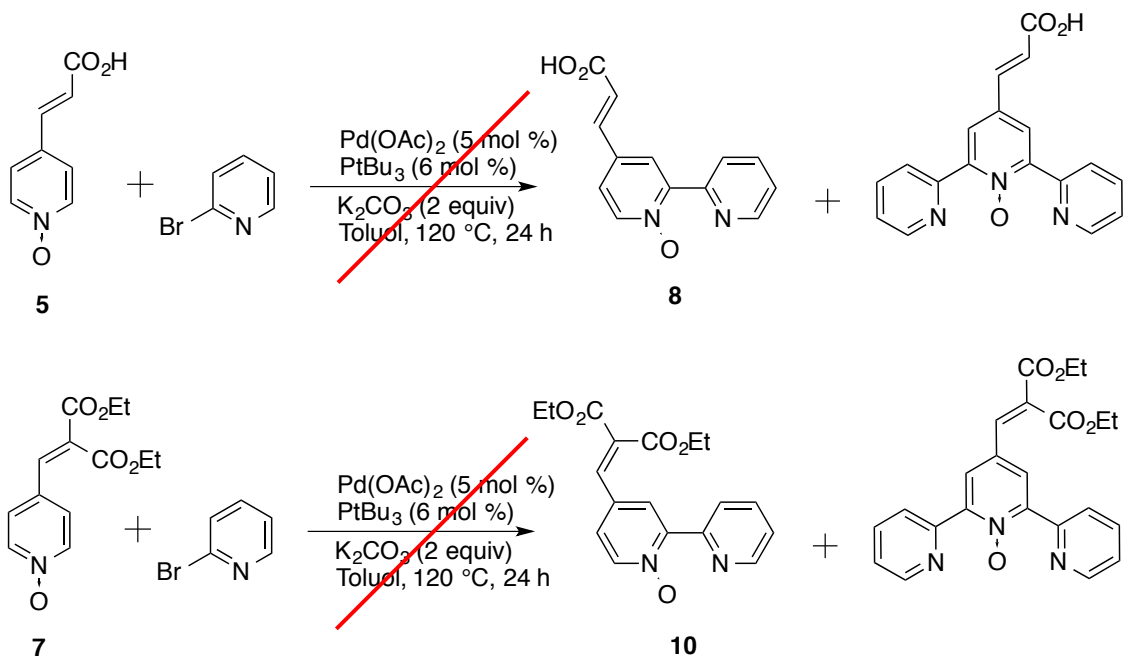


Abbildung 64: Durchgeführte Heterokupplungen zur Darstellung eines monofunktionalisierten 2,2'-Bipyridin-N-oxids nach [63]

Weder die Zielprodukte (**8,10**) noch die zu erwartenden Nebenprodukte (entsprechende Terpyridine) konnten mittels GC-MS Analytik nachgewiesen werden, sodass dieser Ansatz an dieser Stelle nicht weiter bearbeitet wurde.

4.1.1.4 Synthese – Ansatz 2: Heck-Kupplung am 4-Brom-2,2'-bipyridin

Die Schlüsselkomponente 4-Brom-2,2'-Bipyridin (**15**) konnte mit Hilfe der Mikrowellentechnik dargestellt werden:

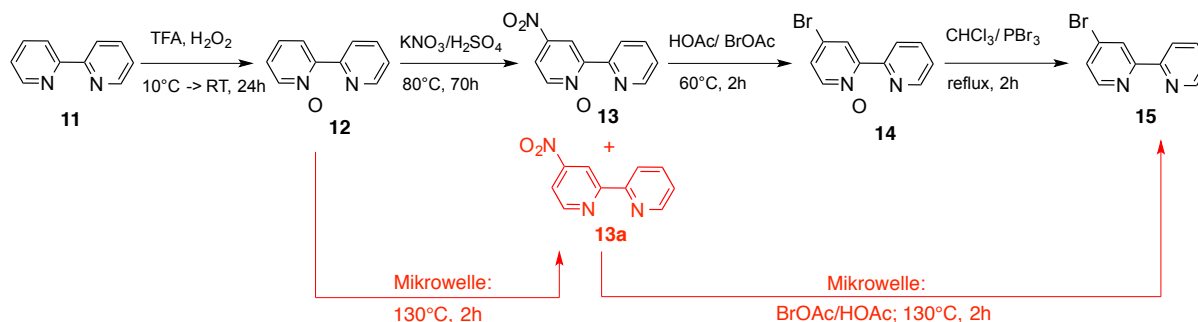


Abbildung 65: Reaktionsübersicht zur Darstellung von 4-Brom-2,2'-Bipyridin

Wie bereits in Kapitel 4 beschrieben ist laut Literaturgrundlage^[72] eine vierstufige Synthese zur Darstellung der Schlüsselkomponente 4-Brom-2,2'-bipyridin vorgesehen. Mit Hilfe von Mikrowellentechnik konnte die klassische Synthese nicht nur bezüglich der Reaktionszeiten, sondern auch um eine Synthesestufe verkürzt werden (vgl. Abbildung 65).

Die Reaktionssequenz zur Darstellung von 4-Brom-2,2'-bipyridin geht von 2,2'-Bipyridin aus. In einem ersten Schritt findet eine Monooxidation des Stickstoffs statt. Aus Trifluoressigsäure und Wasserstoffperoxid bildet sich *in situ* Pertrifluoressigsäure. Somit kann ein elektrophiler Angriff des freien Elektronenpaars des Bipyridin-Stickstoffs erfolgen. Formal wird dabei ein Sauerstoffatom übertragen. Die partielle Oxidation des Bipyridins erhöht die Elektronendichte des aromatischen Systems, sodass in einem zweiten Schritt bevorzugt in 4-Position eine elektrophile aromatische Substitution durch ein Nitronium-Ion stattfinden kann. Dieses wird *in situ* aus Kaliumnitrat und Schwefelsäure gebildet.

Die Nitrogruppe erniedrigt die Elektronendichte des aromatischen Systems und ermöglicht den nucleophilen Angriff eines Bromid-Ions.

Die Mikrowellentechnik bietet in dieser Reaktionskaskade deutliche Vorteile. Durch eine Temperaturerhöhung kann eine erhebliche Reaktionszeitverkürzung erreicht werden. Zusätzlich können während der Reaktion die Reaktionsparameter ununterbrochen überwacht werden. Gleichzeitig wird durch die Verwendung von geschlossenen Gefäßen die Freisetzung von gesundheits- und umweltschädlichen Nebenprodukten, wie zum Beispiel nitrosen Gasen, vermieden.

Einhergehend mit der Verwendung der Mikrowellentechnik lässt sich zunächst während der Nitrierung eine partielle Reduktion des 4-Nitro-2,2'-bipyridin-N-oxids zum 4-Nitro-2,2'-bipyridin

beobachten. Im Verlauf der Bromierung findet anschließend eine vollständige Reduktion statt, sodass letztlich ein Reaktionsschritt im Vergleich zur Literaturgrundlage^[72] eingespart werden kann.

Experimentell konnte gezeigt werden, dass die Bromierung sowohl ausgehend von reinem 4-Nitro-2,2'-bipyridin-*N*-oxid als auch von reinem 4-Nitro-2,2'-bipyridin und auch von einem Gemisch aus 4-Nitro-2,2'-bipyridin-*N*-oxid und 4-Nitro-2,2'-bipyridin mit dem gleichen Ergebnis durch die Nutzung der Mikrowellentechnik durchgeführt werden kann.

Die Bedingungen, welche während der Nutzung der Mikrowellentechnik zu einer partiellen Reduktion des 4-Nitro-2,2'-bipyridin-*N*-oxid führen, benötigen weitere Untersuchungen. Es kann jedoch die These aufgestellt werden, dass es zu einer thermischen Spaltung der N-O-Bindung unter den gegebenen Bedingungen ($T=130^{\circ}\text{C}$, 2h) kommt. Eine Bindungsspaltung allein durch Mikrowellenstrahlung ist auf Grund der Energiedichte der Strahlung nicht möglich (vgl. Abschnitt 3.3.1).

Ausgehend vom Schlüsselprodukt 4-Brom-2,2'-bipyridin wurden Heck-Kupplungen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt, um das gewünschte Zielprodukt zu synthetisieren (vgl. Abbildung 66 und Tabelle 6)^[65]. Dabei wurden der Halogenaromat 4-Brom-2,2'-bipyridin und die Vinylverbindung Ethylacrylat im Verhältnis 1:1 eingesetzt. Die Katalysatorkonzentration betrug konstant 5 mol%, die Ligandenkonzentration 10 mol%.

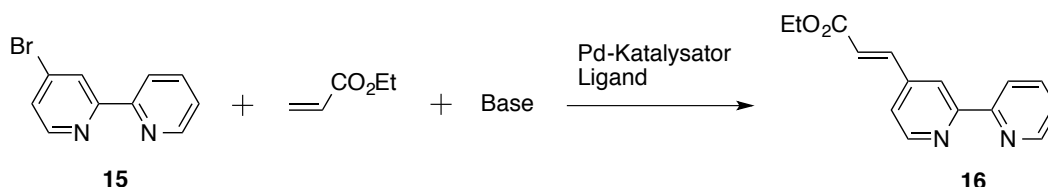


Abbildung 66: Allgemeine Durchführung der Heck-Reaktion bezogen auf die Edukte 4-Brom-2,2'-bipyridin und Ethylacrylat

Nr.	Katalysator	Ligand	Base	Lösungsmittel	Reaktionszeit/ Temperatur	Produkt nachweisbar
1	Pd(OAc) ₂	P(p-tol) ₃	TEA	DMF	120°C, 15h	Ca. 5%
2	Pd(OAc) ₂	P(p-tol) ₃	TEA	DMF	85°C, 15h	nein
3	Pd(OAc) ₂	PPh ₃	MIPA	Toluol	120°C, 24h	nein
4	Pd(OAc) ₂	PPh ₃	MIPA	Toluol	95°C, 48h	nein
5	Pd(PPh ₃) ₄	PPh ₃	MIPA	Toluol	95°C, 48h	nein

Tabelle 6: Übersicht über die verschiedenen Heck-Kupplungen

Die Analytik der Rohprodukte wurde mit Hilfe von GC-MS-Messungen durchgeführt. Mit Ausnahme des ersten Ansatzsatzes konnte das gewünschte Zielprodukt (**16**) nicht im Rohprodukt nachgewiesen werden.

Auf Grund der allgemein bekannten komplexierenden Eigenschaften von 2,2'-Bipyridinen auf Übergangsmetalle^[9] und der experimentellen Ergebnisse kann die These aufgestellt werden, dass eine Katalysator-Desaktivierung durch das 2,2'-Bipyridin-Derivat stattfindet. Nähere Untersuchungen hierzu wurden nicht durchgeführt.

4.1.1.5 Charakterisierung der Produkte – Ansatz 2: Heck-Kupplung am 4-Brom-2,2'-Bipyridin

Die Charakterisierung der Produkte konnte mit Hilfe von GC-MS, MS und NMR durchgeführt werden. Die entsprechenden Daten sind im experimentellen Teil zu finden. Sofern möglich, wurden Kristallstrukturanalysen (vgl. Abschnitt 4.1.4) durchgeführt.

NMR

Die ladungsverändernden Effekte der funktionellen Gruppen lassen sich durch einen Vergleich der ¹H-NMR Spektren nachweisen (vgl. Abbildung 67). Besonders deutliche chemische Verschiebungen sind für die Protonen in 6-, 5-, 3- und 3'-Position zu erkennen.

Im Vergleich zum Ausgangsstoff 2,2'-Bipyridin (Spektrum nicht abgebildet) werden die Protonen in 3- (gelb) und 6-Position (hellblau) durch die elektronenschiebende Wirkung des Sauerstoff-Atoms deutlich Hochfeld-verschoben. Die elektronenziehende Wirkung der Nitro-Gruppe bewirkt im Folgenden eine deutliche Tieffeld-Verschiebung der Protonen in 3- (gelb) und 5-Position (pink). Nach der Reduktion des 4-Nitro-2,2'-bipyridin-*N*-oxids lässt sich eine Tieffeld-Verschiebung der Protonen in 6-Position (hellblau) und eine Hochfeld-Verschiebung der Protonen in 3'-Position (rot) erkennen. Zuletzt bewirkt die elektronenschiebende Wirkung der Bromid-Gruppe eine eindeutige Hochfeld-Verschiebung der Protonen in 3- (gelb), 5- (pink), 6- (hellblau) und 3'-Position (rot).

Das Signal H-4 des 2,2'-Bipyridin-*N*-oxids wurde nicht eingefärbt, da es in den folgenden Spektren auf Grund der Funktionalisierung keine Rolle mehr spielt.

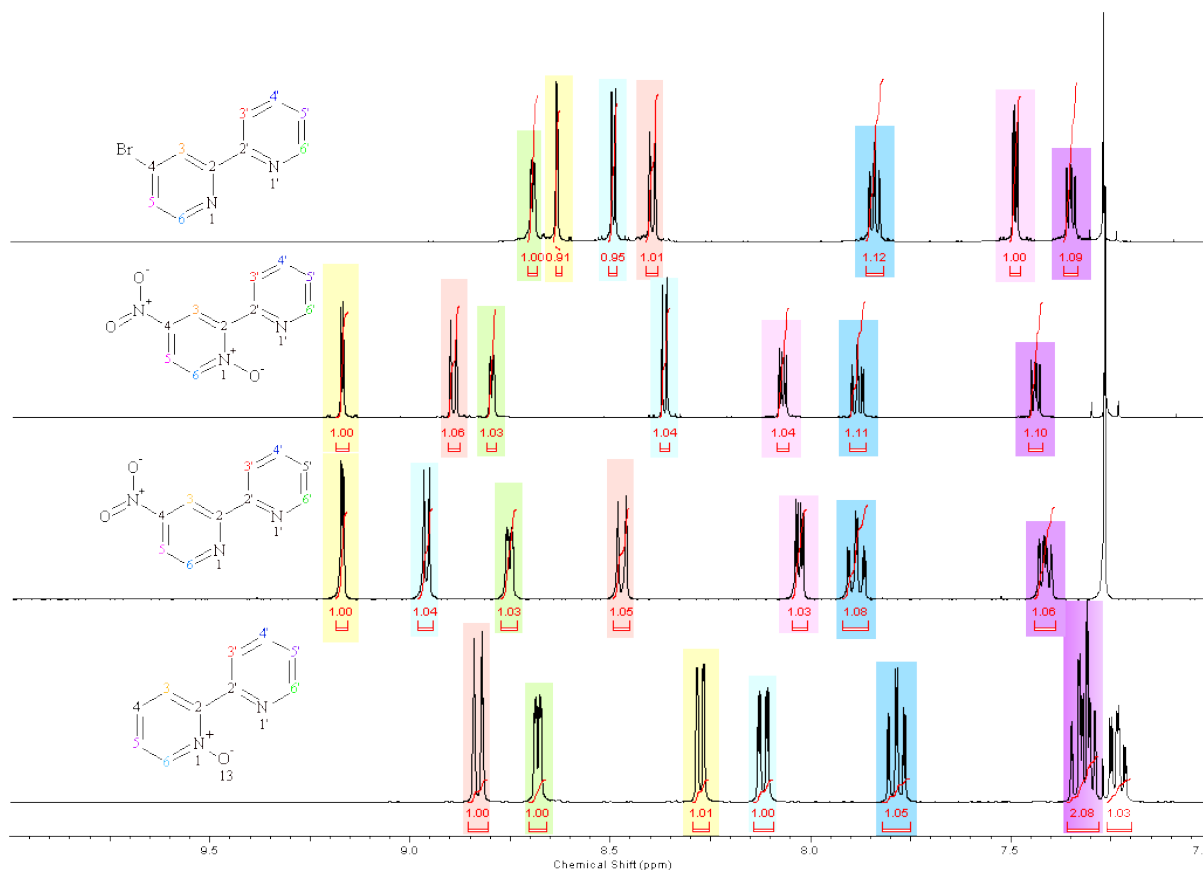


Abbildung 67: Vergleich der Auswirkungen der funktionellen Gruppen auf die chemische Verschiebung (CDCl₃, 400 MHz)

4.1.1.6 Synthese – Ansatz 3: Halogen-Metall-Austausch, Formylierung und HWE-Reaktion

Zur Darstellung des 4-Formyl-2,2'-bipyridin wurde eine Eintopfreaktion ausgehend vom 4-Brom-2,2'-bipyridin entwickelt, nachdem die Heck-Reaktion nicht zielführend durchgeführt werden konnte. Dabei wird zunächst in einer Halogen-Metall-Austauschreaktion der Bromsubstituent gegen Lithium ausgetauscht, bevor durch eine elektrophile Substitutionsreaktion mit DMF die Formylgruppe eingeführt wird. Diese Reaktion findet klassischerweise bei tiefen Temperaturen statt^[68].

In einem zweiten Schritt wird die Ethylacrylat-Gruppe durch eine HWE-Reaktion^[71] eingeführt (vgl. Abbildung 68). Hier konnte ebenfalls eine Reaktionszeitverkürzung durch die Nutzung der Mikrowellentechnik erreicht werden.

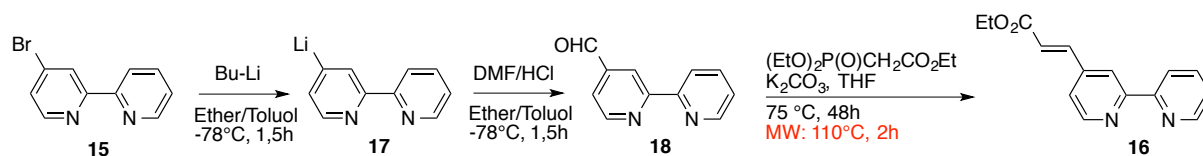


Abbildung 68: Eintopfreaktion zur Darstellung von 4-Formyl-2,2'-Bipyridin mit anschließender HWE-Reaktion zur Darstellung des Zielproduktes (E)-3-(2,2'-Bipyridin-4-yl)acrylsäureethylester (**16**)

Anstatt einer HWE-Reaktion kann ausgehend vom Zwischenprodukt 4-Formylpyridin (**18**) auch eine Doebner-Knoevenagel-Reaktion^[67] durchgeführt werden. Dies führt zu einem weiteren Derivat der Zielverbindung: 2-(2,2'-Bipyridin-4-ylmethyl)-malonsäurediethylester (**19**).

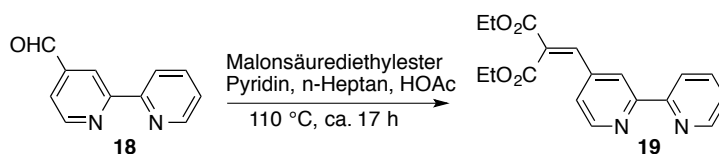


Abbildung 69: Reaktionsübersicht zur Darstellung der Zielverbindung (**19**)

4.1.1.7 Charakterisierung der Produkte – Ansatz 3: Halogen-Metall-Austausch, Formylierung und HWE-Reaktion

Die Charakterisierung der Produkte konnte mit Hilfe von GC-MS, MS und NMR durchgeführt werden. Die entsprechenden Daten sind im experimentellen Teil zu finden. Sofern möglich wurden Kristallstrukturanalysen (vgl. Abschnitt 4.1.4) durchgeführt.

Bei den Zielverbindungen (*E*)-3-(2,2'-Bipyridin-4-yl)acrylsäureethylester (**16**) und 2-(2,2'-Bipyridin-4-ylmethyl)-malonsäurediethylester (**19**) handelt es sich um bisher in der Literatur nicht beschriebene Verbindungen, sodass eine vollständige Charakterisierung durchgeführt wurde (vgl. dazu auch Kapitel 6: Experimenteller Teil).

Massenspektrometrie

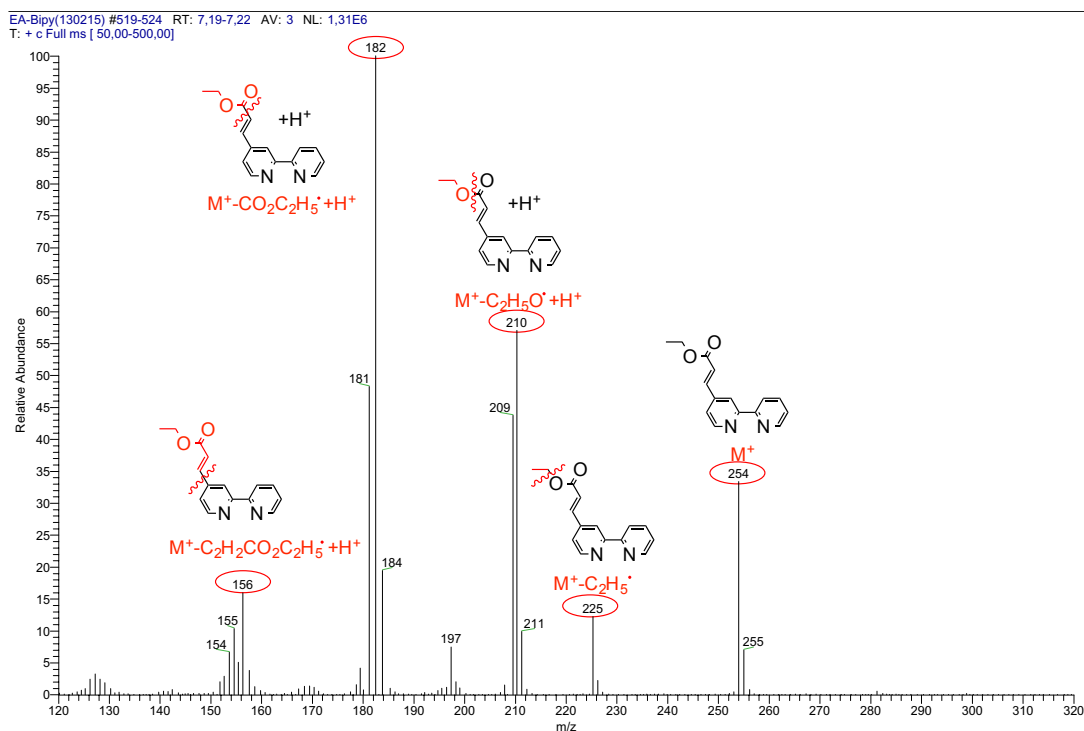


Abbildung 70: Massenspektrum (EI) der Zielverbindung (**16**)

Abbildung 70 zeigt das Massenspektrum der Zielverbindung (**16**). Es können für Carbonsäureester typische Abspaltungsreaktionen wie zum Beispiel die Abspaltung der Ethylgruppe beobachtet werden.

Das Massenspektrum der Zielverbindung (**19**) zeigt ein adäquates Zerfallsmuster im Massenspektrum auf, sodass dieses hier nicht zusätzlich abgebildet werden soll.

NMR-Untersuchungen

Die Zuordnung der Protonensignale der Zielverbindung (**16**) im NMR-Spektrum wurde mit Hilfe der korrelierten zweidimensionalen NMR-Spektroskopie vorgenommen (vgl. Abbildungen 71 und 72).

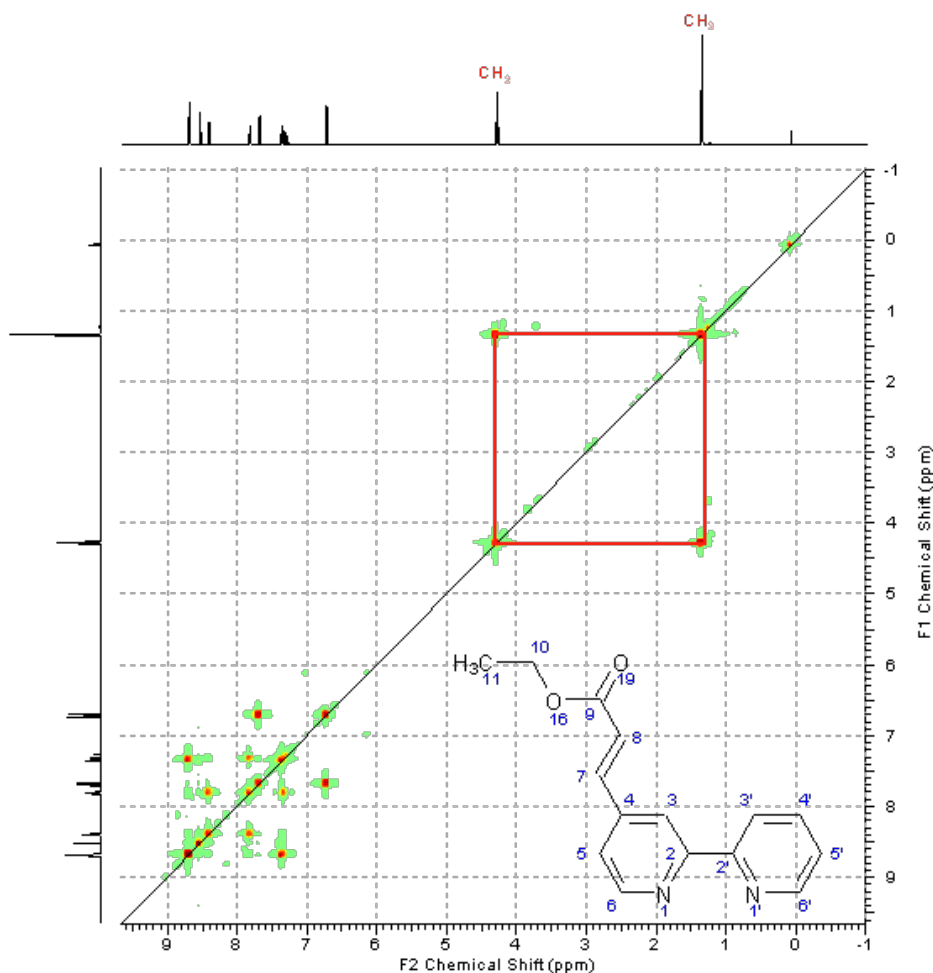


Abbildung 71: COSY-Spektrum (CDCl_3 , 600 MHz) der Zielverbindung 16

Die Protonen der Estergruppe lassen sich dem Triplett bei 1.34 ppm (CH_3) und dem Quartett bei 4.28 ppm (CH_2) zuordnen.

Die Zuordnung der aromatischen und Vinylprotonen kann bis auf die Protonen in 3'- und 6 Position eindeutig erfolgen, da diese Signale nicht einzeln aufgelöst wurden und gemeinsam ein Multiplett bilden.

Durch die direkte Korrelation benachbarter Protonen kann eine eindeutige Zuordnung unter Beachtung der jeweiligen Multiziplität der Signale, der Integration und der jeweiligen chemischen Verschiebung stattfinden (vgl. Abbildung 72).

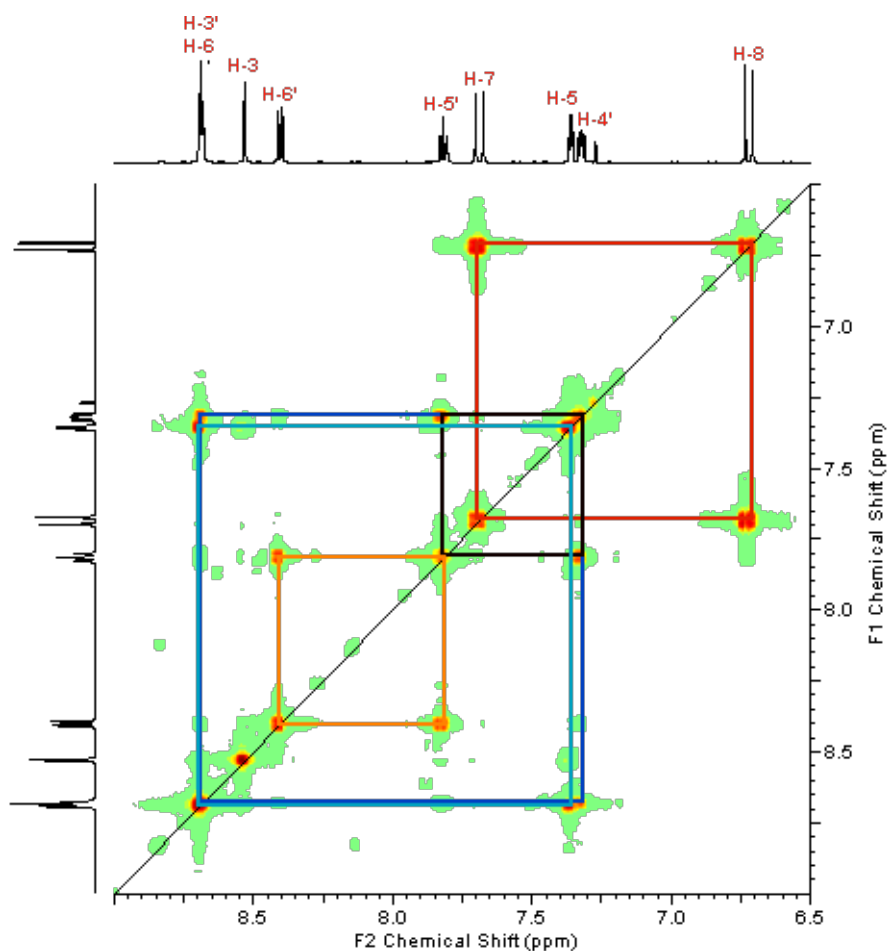


Abbildung 72: Vergrößerter Ausschnitt des aromatischen Bereiches des COSY Spektrums der Zielverbindung 16

Abbildung 73 zeigt das vollständige $^1\text{H-NMR}$ der Zielverbindung (16).

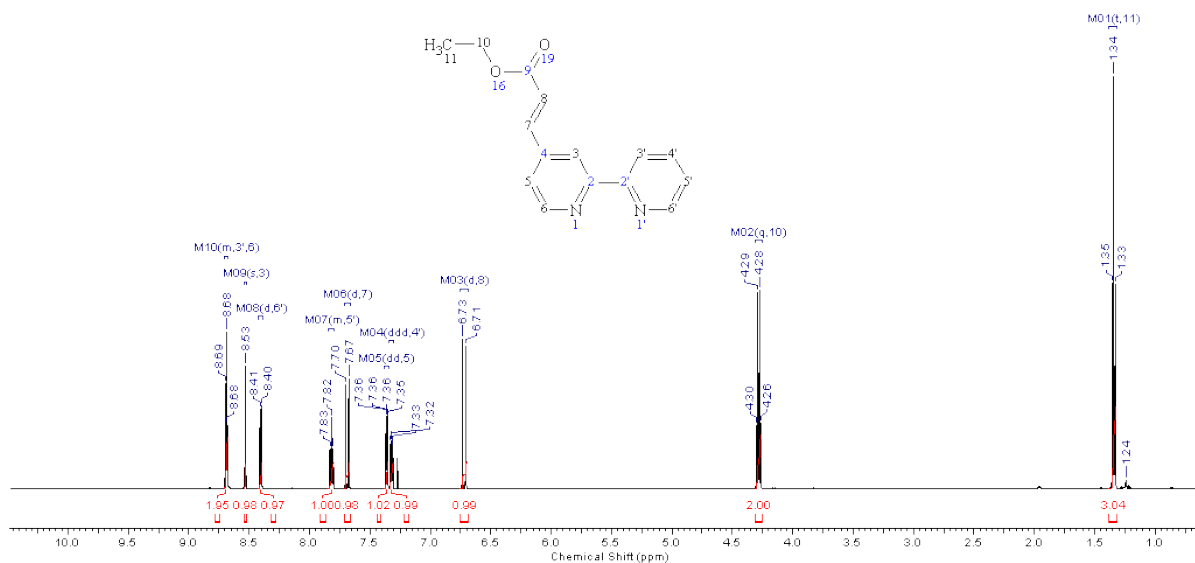


Abbildung 73: $^1\text{H-NMR}$ der Zielverbindung 16 (CDCl_3 , 600 MHz)

Die Zuordnung der Kohlenstoffatome wurde mit Hilfe von HSQC und HMQC durchgeführt (vgl. Abbildungen 74 und 75).

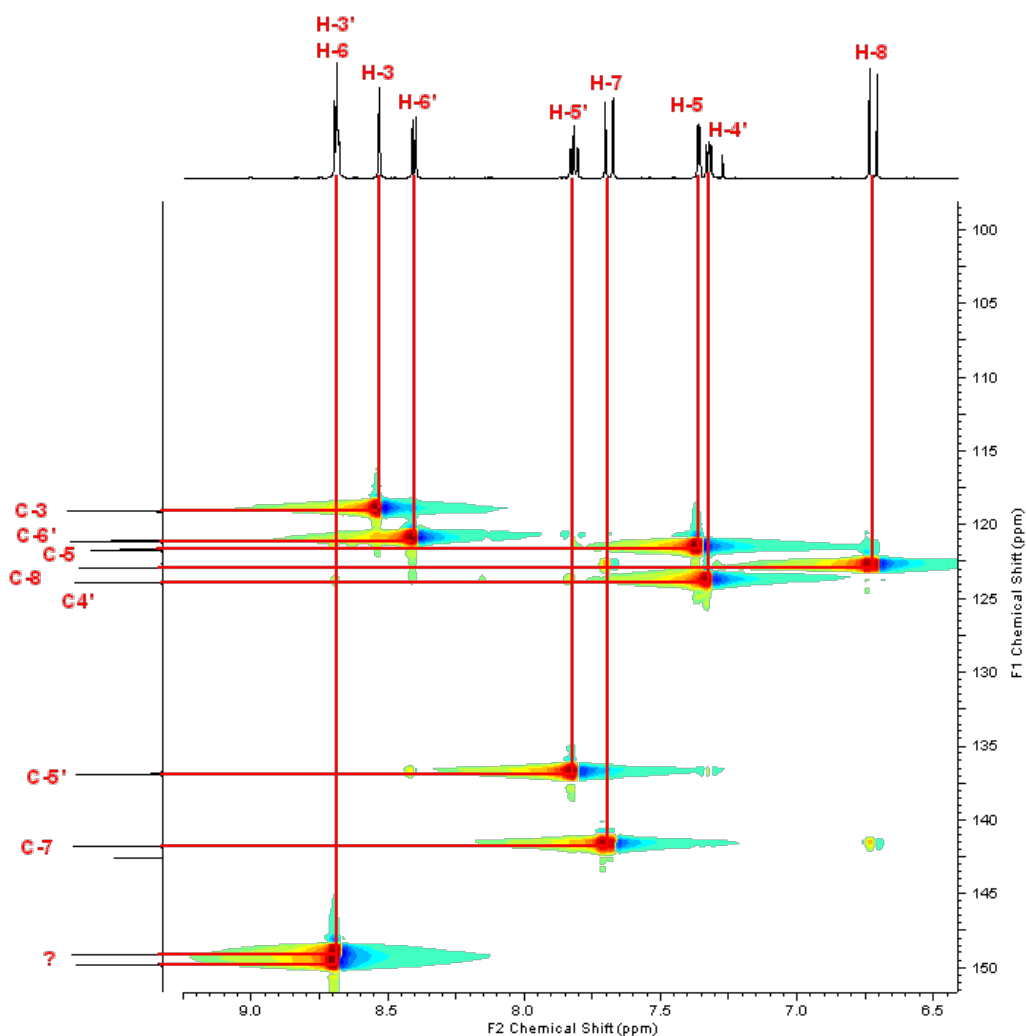


Abbildung 74: HSQC (CDCl_3 , 600 MHz) Zielverbindung 16

Mit Hilfe des HSQC-Spektrums lassen sich alle Signale bis auf C-3', C-6 und die quartären C-Atome C-2, C-2', C-4, C-9 zuordnen. Diese können jedoch mit Hilfe des HMQC Spektrums (vgl. Abbildung 75) zugeordnet werden.

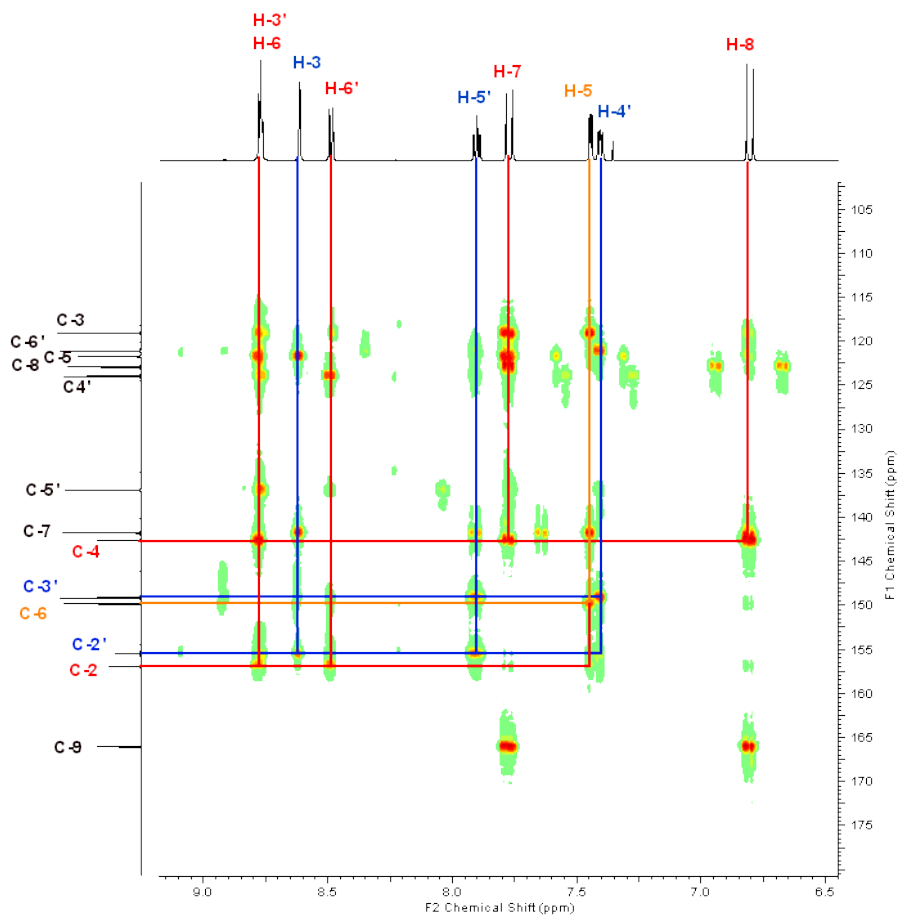


Abbildung 75: HMQC Spektrum (CDCl_3 , 600 MHz) der Zielverbindung 16

Das HMQC-Spektrum zeigt Kopplungen der Protonen mit Kohlenstoffatomen über bis zu drei C-C-Bindungen an. Somit können die Signale im ^{13}C -NMR eindeutig zugeordnet werden.

Abbildung 76 zeigt das vollständige ^{13}C NMR.

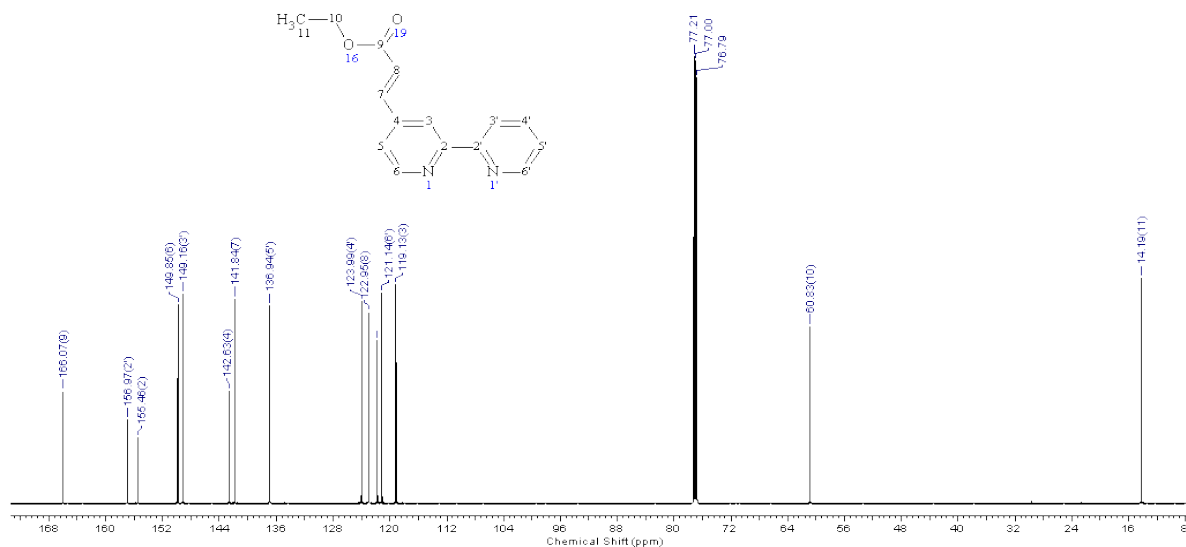


Abbildung 76: ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 600 MHz) der Zielverbindung 16

Die Zuordnung der Protonensignale im NMR-Spektrum der Zielverbindung (**19**) konnte teilweise mit Hilfe der korrelierten zweidimensionalen NMR-Spektroskopie vorgenommen werden.

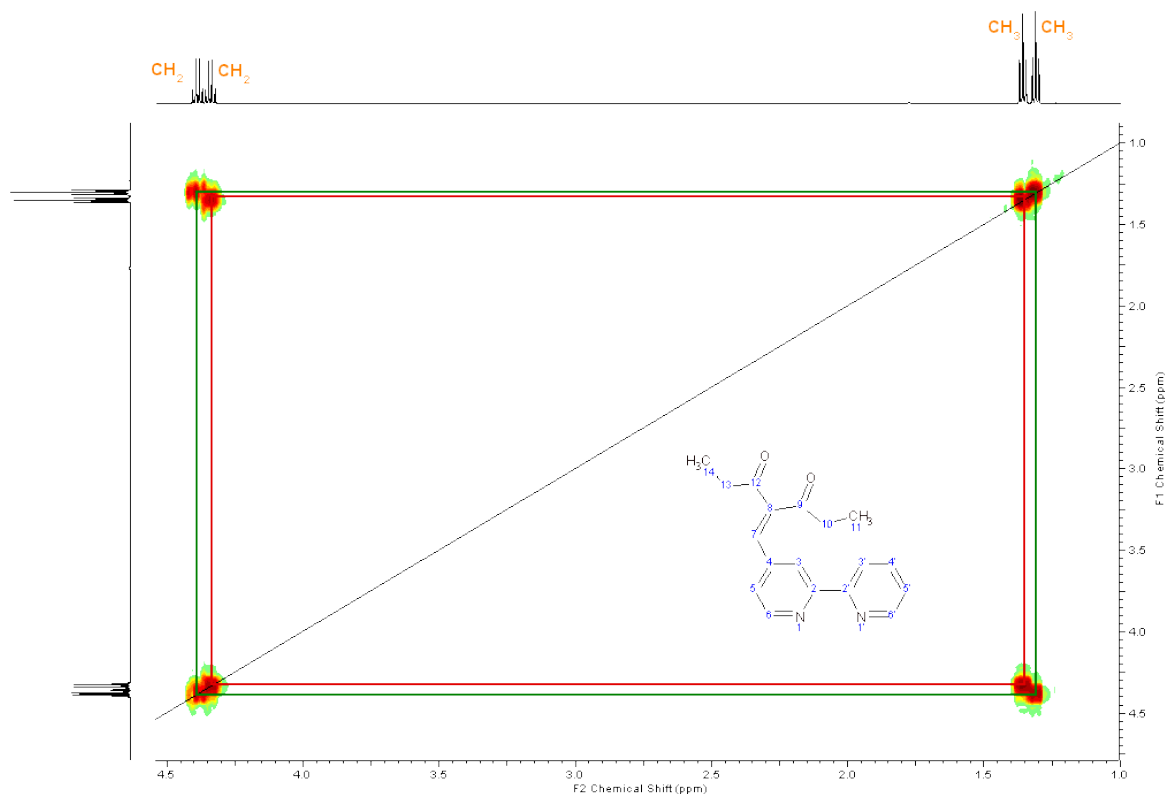
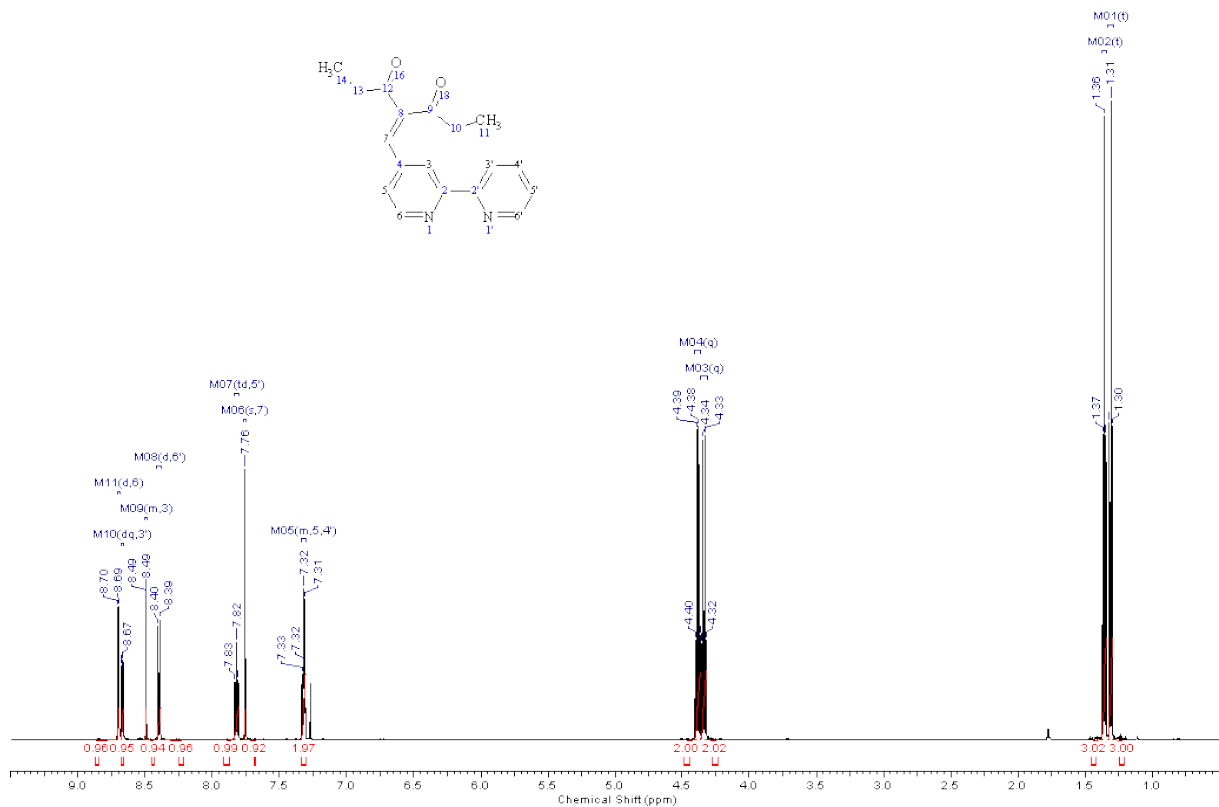
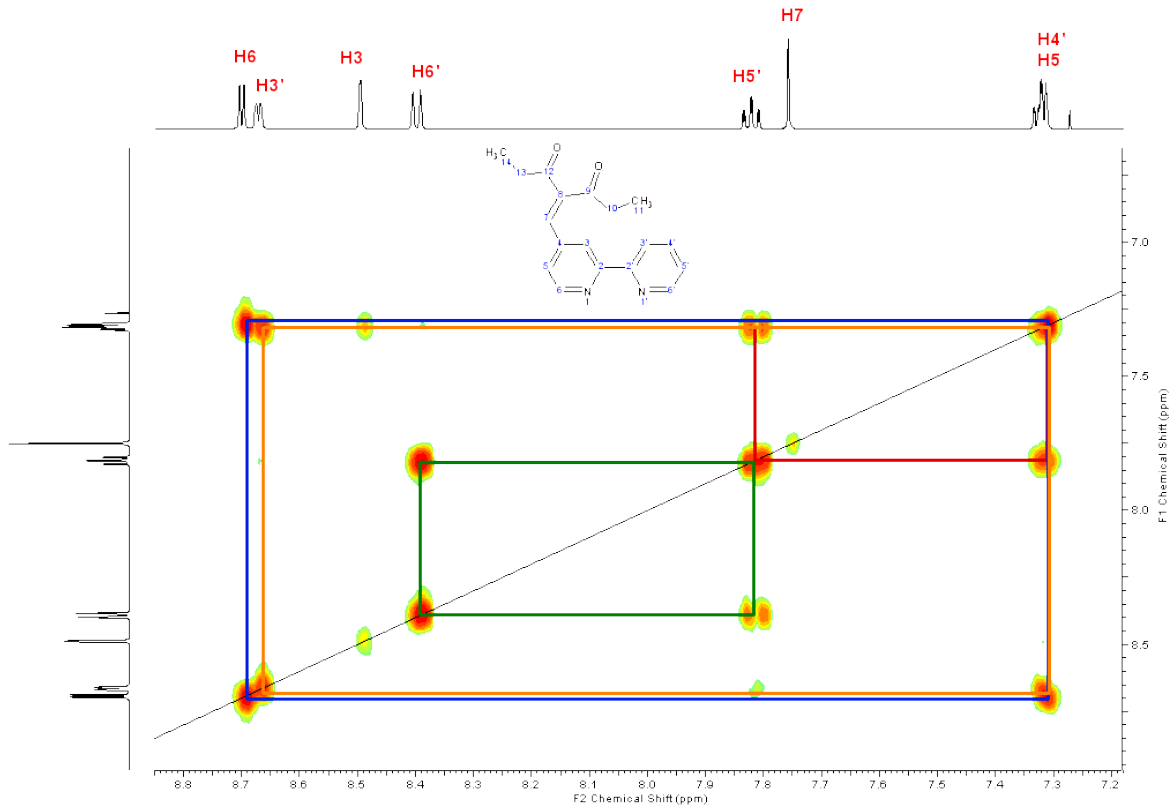


Abbildung 77: Ausschnitt aus dem aliphatischen Bereich des COSY-Spektrums der Zielverbindung **19** (CDCl_3 , 600 MHz)

Abbildung 77 zeigt einen Ausschnitt aus dem aliphatischen Bereich des COSY-Spektrums der Zielverbindung (**19**). Es sind deutlich zwei Triplets bei 1.31 ppm und 1.36 ppm zu sehen, die durch die CH_3 -Gruppen der Ester entstehen. Die beiden Quartetts sind bei 4.33 ppm und 4.38 ppm den CH_2 -Gruppen des Esters zuzuordnen.

Jeweils ein Triplet koppelt im COSY-Spektrum mit einem Quartett, sodass daraus auf die direkte Nachbarschaft der Gruppen geschlossen werden kann. Eine Zuordnung zu den jeweiligen Positionen im Molekül kann auf diese Weise jedoch nicht stattfinden.

Abbildung 78 zeigt einen Ausschnitt aus dem aromatischen Bereich des COSY-Spektrums der Zielverbindung (**19**). Durch die direkte Korrelation benachbarter Protonen kann eine eindeutige Zuordnung unter Beachtung der jeweiligen Multiplizität der Signale, der Integration und der jeweiligen chemischen Verschiebung stattfinden. Alle Protonen bis auf die Protonen in H-4' und H-5' Position können eindeutig zugeordnet werden.



Die Zuordnung der Signale der Kohlenstoffatome des ^{13}C -NMR konnte mit Hilfe von HSQC und HMQC durchgeführt werden.

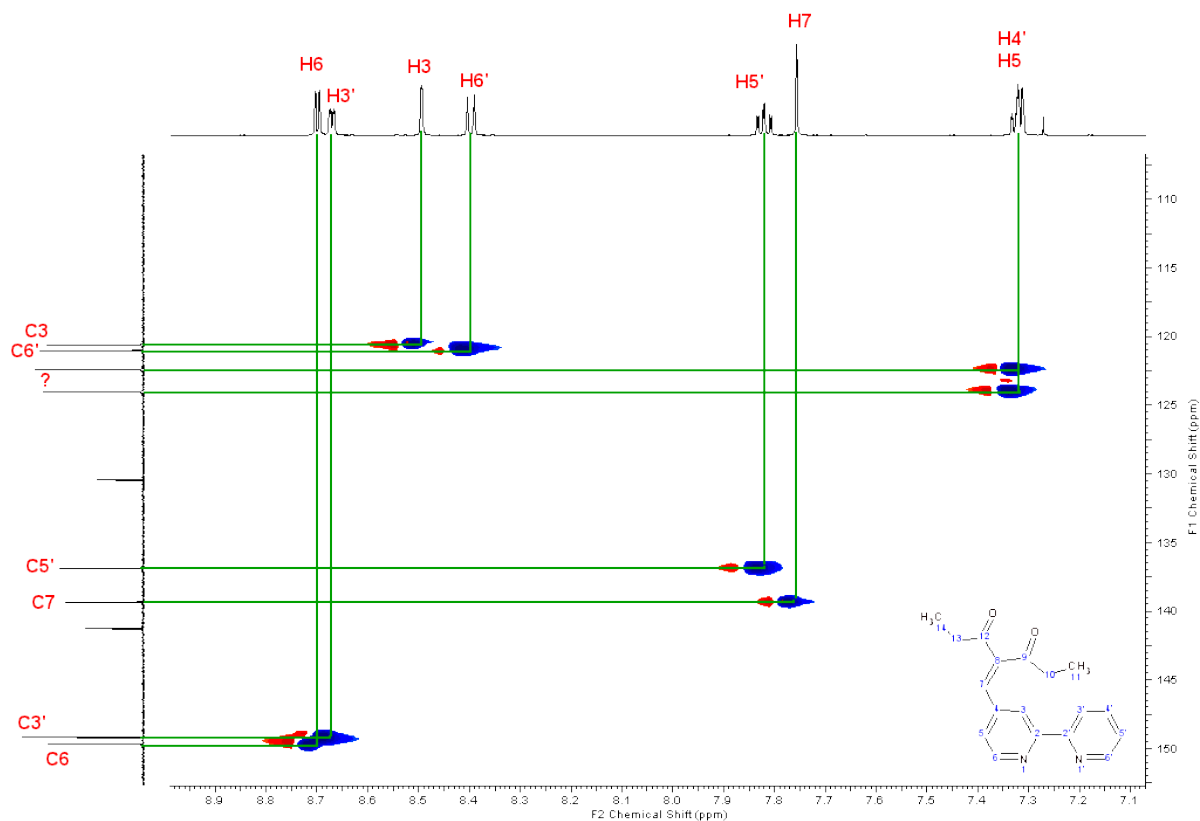


Abbildung 80: Ausschnitt des aromatischen Bereiches des HSQC-Spektrums der Zielverbindung 19 (CDCl_3 , 600 MHz)

Mit Hilfe des HSQC-Spektrums (vgl. Abbildung 80) lassen sich alle Signale bis auf C-4', C-5 sowie die quartären C-Atome C-2, C-2', C-4, C-8, C-9 und C-12 zuordnen.

Diese können jedoch mit Hilfe des HMQC-Spektrums zugeordnet werden. Einzig die Zuordnung der quartären C-Atome C-9 und C-12 kann nicht eindeutig geschehen. Gleichzeitig können C-10, C-11, C-13 und C-14 lediglich bestimmten Regionen zugeordnet werden.

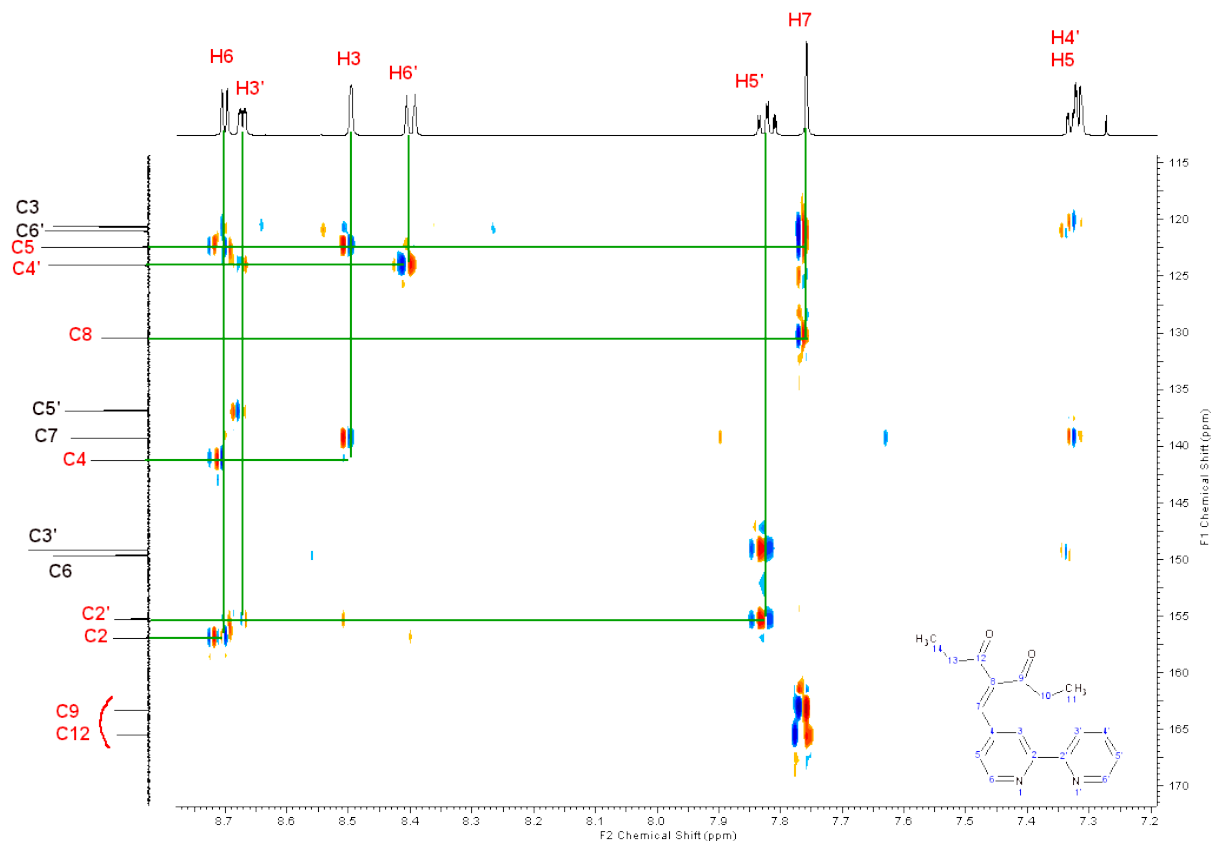


Abbildung 81: Ausschnitt des aromatischen Bereiches des HMQC-Spektrums der Zielverbindung 19 (CDCl₃, 600 MHz)

Abbildung 82 zeigt das vollständige ¹³C-NMR der Zielverbindung (19).

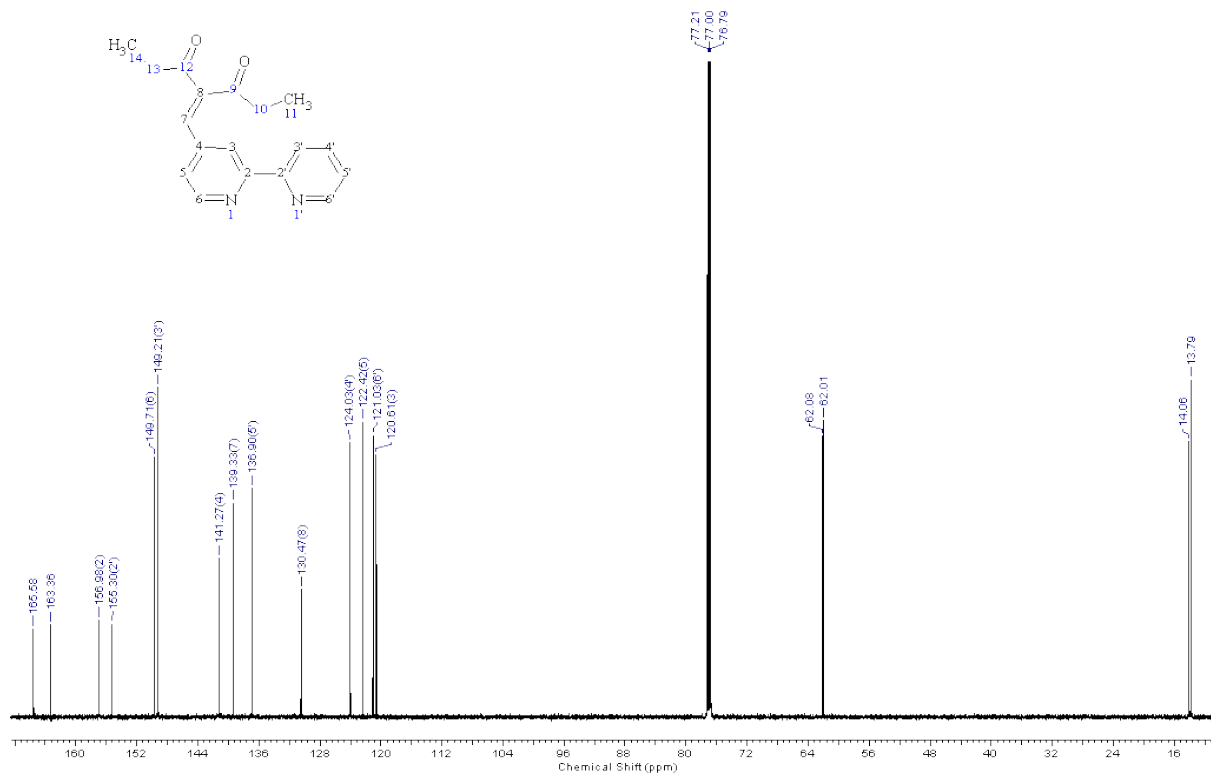


Abbildung 82: ¹³C-NMR der Zielverbindung 19 (CDCl₃, 600 MHz)

4.1.2 Deuterierungsversuche des monofunktionalisierten 2,2'-Bipyridins

Auf Grund der zu erwartenden Isomere während der Komplexierung des monofunktionalisierten 2,2'-Bipyridin Liganden (**16**) kam die Überlegung auf, die aromatischen Protonen durch Deuterium zu ersetzen. Dies sollte den Zweck haben, diese Protonen im ^1H -NMR „unsichtbar“ zu machen und so ein übersichtlicheres Spektrum zu generieren. Zum einen sollten so die Vinylprotonen herausgestellt werden, um die Polymerisierbarkeit der Komplexe einfacher überprüfen zu können, und zum anderen sollten die Signalüberlagerungen mit den Protonen des Brückenliganden (2,2':5',2''-Terpyridin) vermieden werden. Durch die Exposition der Protonen des Brückenliganden wurde zusätzlich das Ziel verfolgt, die Bildung des dinuclearen Ruthenium-Palladium-Komplexes über ^1H -NMR-Spektroskopie besser verfolgen zu können.

In der Literatur^[85] wurden bereits vielfältige Experimente zur Deuterierung verschiedener (funktionalisierter) Bipyridin-Liganden publiziert. Allgemein wurden zwei Methoden zur Deuterierung als besonders effektiv herausgestellt: Zum einen wird der Ligand in D_2O und Pd/C (10%) für jeweils zwei mal drei Tage in einem Autoklaven auf 200°C eritzt. Mit dieser Methode wurden Deuterierungsgrade von über 98% erreicht, wohingegen die Ausbeuten jedoch nur ca. 80%, im Falle des D_8 -2,2'-Bipyridins, betragen. Eine weitere Methode sieht vor, den Liganden in 1 M NaOD/ D_2O -Lösung für sechs Tage in einem Autoklaven auf 200°C zu erhitzen. Die erreichten Deuterierungsgrade dieser Methode betragen ebenfalls über 98% die Ausbeute betrug im Falle des D_8 -2,2'-Bipyridins jedoch ca. 90%.

Mit dem Ziel, die aromatischen Protonen des 2,2'-Bipyridin-Liganden auszutauschen, ergeben sich zwei mögliche Startpunkte der Synthese.

Zum einen kann vom 4-Brom-2,2'-Bipyridin (**15**) ausgegangen werden, um die Anzahl der folgenden Syntheseschritte möglichst gering zu halten. Für halogenierte Bipyridine wurden jedoch keine Deuterierungsversuche durchgeführt und zudem ist es fraglich, ob eine thermische Zersetzung des Eduktes unter den gegebenen Bedingungen stattfindet.

Zum anderen kann vom 2,2'-Bipyridin (**11**) ausgegangen werden, da hier in der Literatur gute Deuterierungsergebnisse erzielt wurden. Nachteilig ist die Anzahl der Folgereaktionen zur Darstellung des deuterierten Zielmoleküls. Während dieser Reaktionskaskade ist es fraglich, ob ein Rücktausch von Deuterium zu Wasserstoff an bestimmten Positionen stattfindet.

4.1.2.1 Durchgeführte Deuterierungsversuche

a) Ausgehend von 4-Brom-2,2'-Bipyridin

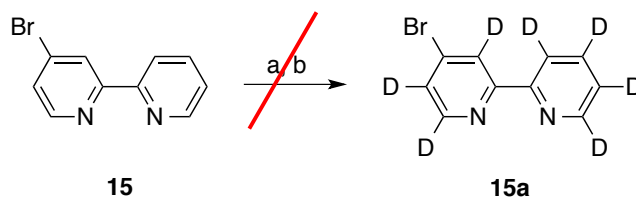


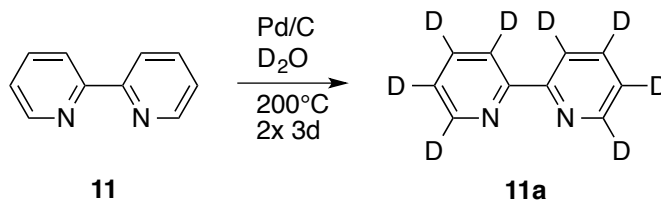
Abbildung 83: Deuterierungsversuch des 4-Brom-2,2'-Bipyridins

(a: Pd/C; D₂O, 200°C, 2x3 Tage; b: 1M NaOD/D₂O, 200°C, 3 Tage)

Die Synthesen wurden gemäß der Literaturgrundlage^[85] durchgeführt. Weder das Edukt (**15**) noch das zu erwartende Produkt (**15a**) konnten mittels NMR-Spektroskopie oder GC-MS nachgewiesen werden. Allgemein konnte kein analysierbares Produkt isoliert werden. Gleichzeitig ist es ungewiss, ob es durch den Einsatz von Pd/C zu Kupplungsreaktionen oder einer thermischen Zersetzung des Eduktes gekommen ist.

An dieser Stelle wären weitere Untersuchungen nötig.

b) Ausgehend von 2,2'-Bipyridin

Abbildung 84: Deuterierung von 2,2'-Bipyridin zu D₈-2,2'-Bipyridin

Die Synthese wurde gemäß der Literaturgrundlage^[85] durchgeführt. Die Ausbeute betrug 63%. Der Deuterierungsgrad wurde mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt, indem die gleiche Stoffmenge 2,2'-Bipyridin und des deuterierten Produktes (**11a**) im gleichen Volumen CDCl₃ gelöst wurden. Anschließend wurde das Lösungsmittelsignal jeweils mit dem Wert 1 integriert, um einen quantitativen Vergleich der Anzahl der Protonen zu ermöglichen (vgl. Abbildung 85). Der Deuterierungsgrad des Produktes (**11a**) betrug ca. 55%.

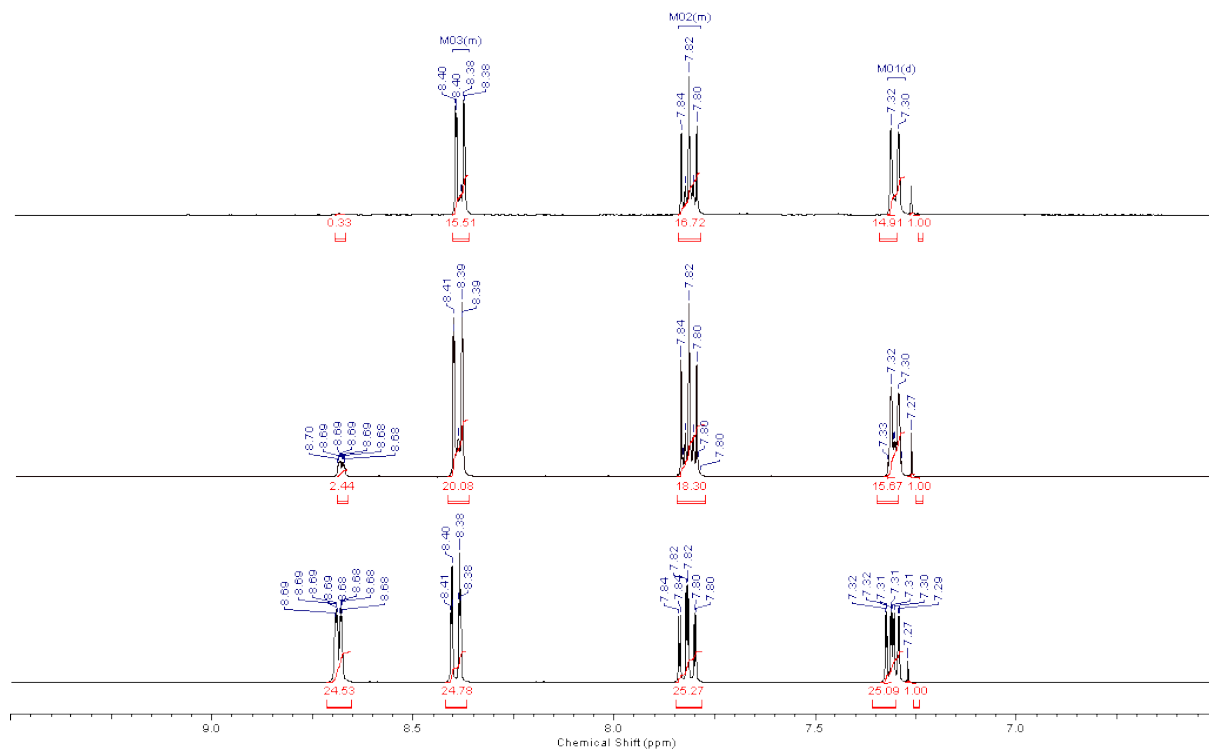


Abbildung 85: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von äquimolaren Mengen 2,2'-Bipyridin (unten), dem Deuterierungsprodukt nach 3 Tagen (mitte) und dem Deuterierungsprodukt nach 2x3 Tagen (oben)

Der Vergleich der ^1H -NMR-Spektren zeigt zusätzlich, dass die Protonen H-6, H-6' vergleichsweise leichter gegen Deuterium ausgetauscht werden als alle anderen Protonen.

Trotz des geringen Deuterierungsgrades wurden weiterführende Experimente zur weiteren Funktionalisierung durchgeführt (vgl. Abbildung 86).

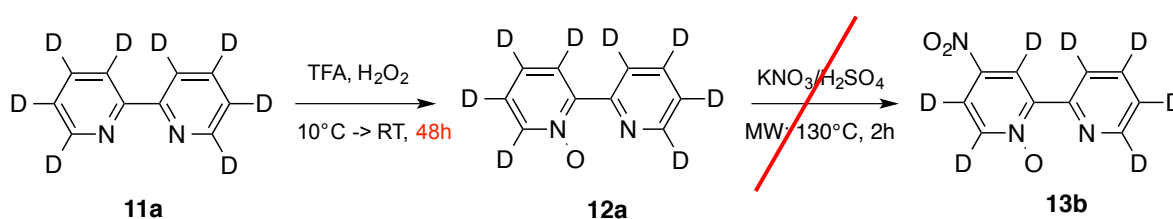


Abbildung 86: Funktionalisierung der deuterierten 2,2'-Bipyridine

Die Analytik der isolierten Produkte fand mit Hilfe von GC-MS statt. Dabei konnte der Deuterierungsgrad nicht berücksichtigt werden, da sich die undeuterierten und deuterierten Produkte nicht durch ihre Retentionszeiten unterscheiden ließen, jedoch auf Grund des veränderten Isotopenmusters erkennbar waren (vgl. Abbildung 87).

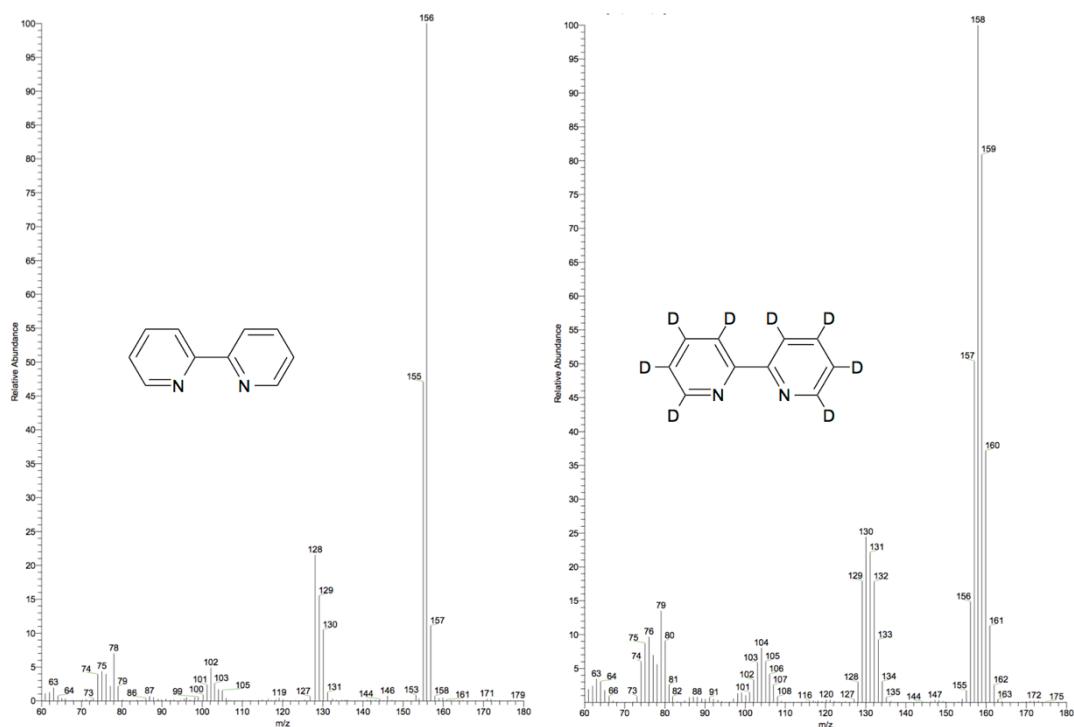


Abbildung 87: Vergleich der Massenspektren des Edukts 2,2'-Bipyridin und des Deuterierungsproduktes

Dennoch konnte nachgewiesen werden, dass sich die Reaktionszeit der Oxidationsreaktion deutlich verlängerte, bis kein Edukt mehr nachgewiesen werden konnte. Nach der Nitrierung konnte nur undeutertes 4-Nitro-2,2'-Bipyridin(-N-oxid) nachgewiesen werden (identisches Isotopenmuster wie bei undeuterten Ansätzen), sodass davon ausgegangen werden kann, dass während der Mikrowellenreaktion ein Rücktausch des Deuteriums gegen Wasserstoff stattfindet. Eine Möglichkeit dieses zu vermeiden wäre die Nutzung deuterierter Schwefelsäure. Jedoch wäre auch in allen Folgeschritten mit weiteren unerwünschten Protonenaustauschreaktionen zu rechnen, sodass dieser Ansatz an dieser Stelle nicht weiter verfolgt wurde.

4.1.3 Difunktionalisiertes 2,2'-Bipyridin

4.1.3.1 Synthese – Ansatz 1: Homokupplung, Oxidation der Methylgruppen, Veresterung und Reduktion zur Darstellung von 4,4'-Diformyl-2,2'-Bipyridin

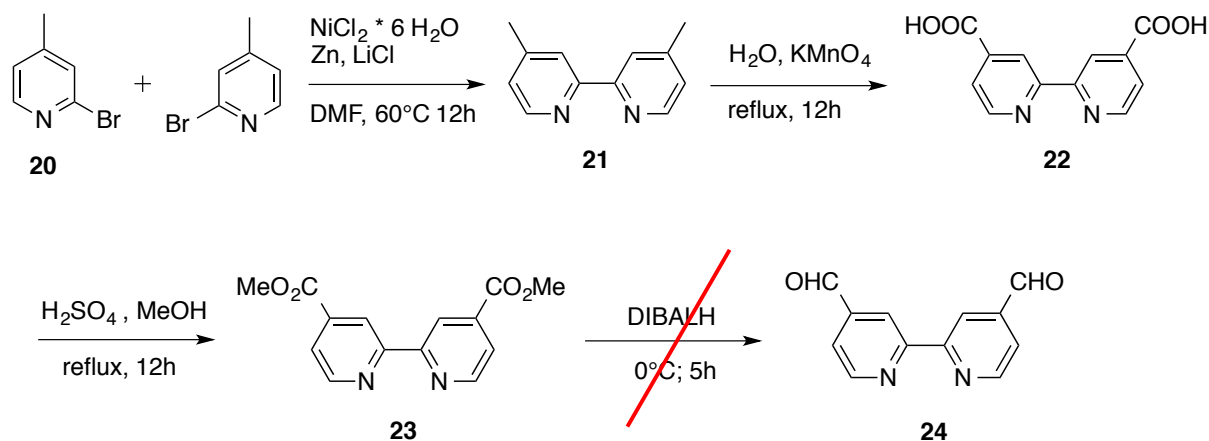


Abbildung 88: Reaktionsübersicht zur Darstellung von 4,4'-Diformyl-2,2'-Bipyridin

Die reduktive Nickelsalz-katalysierte Homokupplung ausgehend von 2-Brom-4-methylpyridin (**20**), liefert das 4,4'-Dimethyl-2,2'-Bipyridin (**21**) in guten Ausbeuten (ca. 80%) und Reinheiten (kristallin)^[64]. Anschließend kann eine Oxidationsreaktion zur Dicarbonsäure (**22**) durchgeführt werden^{[67],[69]}. Diese liefert unter den gegebenen Bedingungen mäßige Ausbeuten von ca. 30%. Die folgende Veresterung mit Methanol liefert erneut gute Ausbeuten von ca. 70%^{[67][86]}. Anschließend sollte eine selektive Reduktion ausgehend von 2,2'-Bipyridin-4,4'-dicarbonsäuredimethylester (**23**) zum 4,4'-Diformyl-2,2'-bipyridin durchgeführt werden. In der Literatur^[70] wurde kürzlich eine Methode unter milden Reaktionsbedingungen zur Darstellung aromatischer Aldehyde ausgehend von Estern publiziert. Im Falle der vorliegenden 2,2'-Bipyridin Verbindungen konnte das Zielprodukt (**24**) jedoch nicht nachgewiesen werden. Stattdessen konnte der entsprechende zweiwertige Alkohol nachgewiesen werden.

4.1.3.2 Charakterisierung der Produkte - Ansatz 1: Homokupplung, Oxidation der Methylgruppen, Veresterung und Reduktion zur Darstellung von 4,4'-Diformyl-2,2'-Bipyridin

Die Charakterisierung der Produkte konnte mit Hilfe von GC-MS, MS und NMR durchgeführt werden. Die entsprechenden Daten sind im experimentellen Teil zu finden.

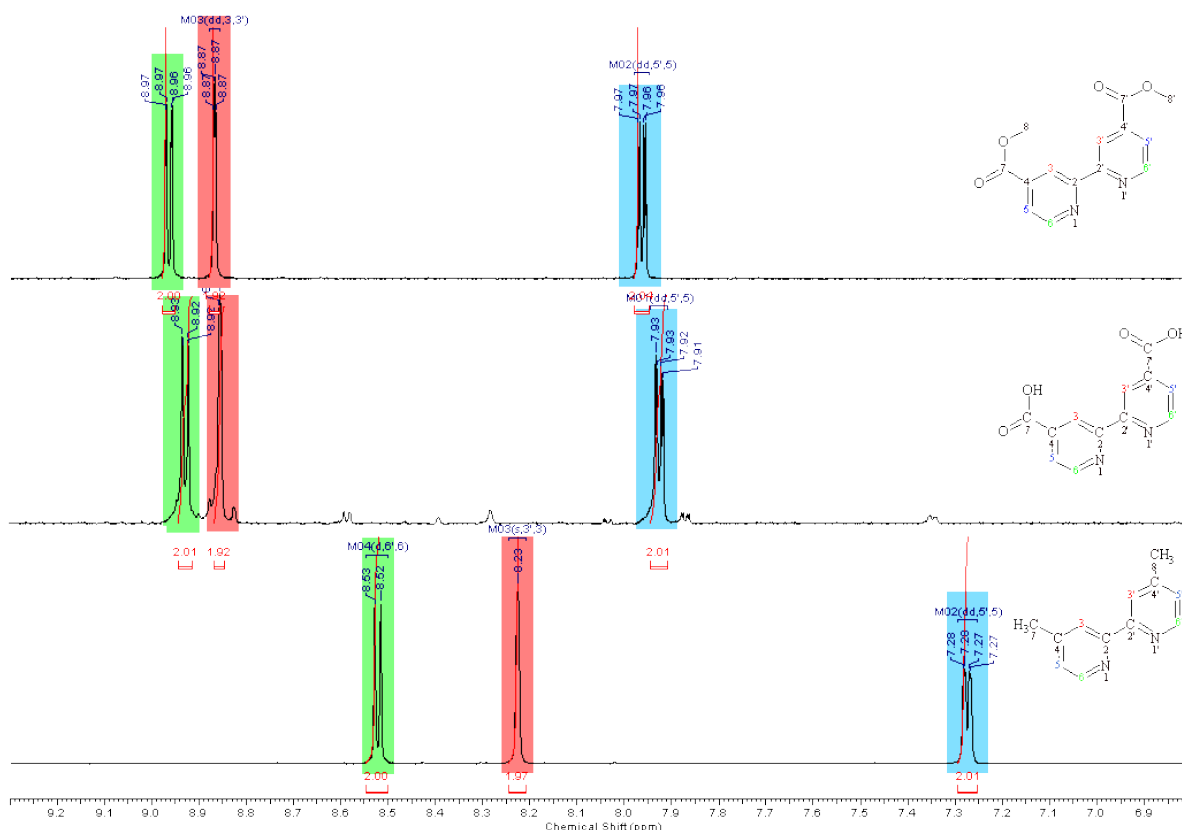


Abbildung 89: Übersicht über die $^1\text{H-NMR}$ Spektren von 21, 22 und 23 (in $\text{DMSO-}d_6$, 400 MHz)

Allgemein kann in den $^1\text{H-NMR}$ Spektren von 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin, 2,2'-Bipyridin-4,4'-dicarbonsäure und 2,2'-Bipyridin-4,4'-dicarbonsäuredimethylester eine Tieffeld-Verschiebung aller Protonen beobachtet werden (vgl. Abbildung 89). Diese ist mit den $-M$ - und $-I$ -Effekten der funktionellen Gruppen zu erklären.

4.1.3.3 Synthese – Ansatz 2: Darstellung des Schlüsselproduktes 4,4'-Dibrom-2,2'-Bipyridin, Halogen-Metall-Austausch, Formylierung und HWE-Reaktion

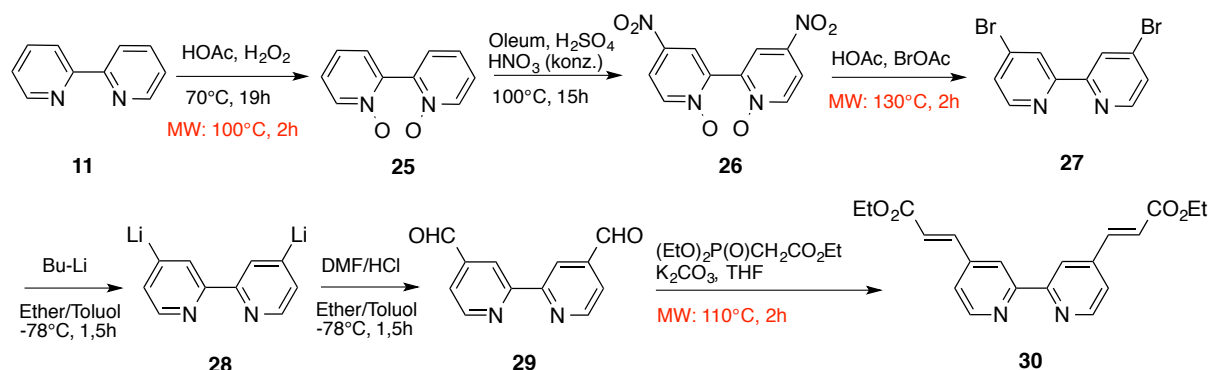


Abbildung 90: Übersicht über den Reaktionsweg zur Darstellung des Zielproduktes **30**

Die Darstellung des Zielproduktes (2E,2'E)-3,3'-(2,2'-Bipyridin-4,4'-diyl)diacrylsäureethylester (**30**) verläuft übereinstimmend zur Darstellung der monofunktionalisierten Komponente. Zum Teil müssen jedoch aggressivere Reaktionsbedingungen gewählt werden und es ist mit schlechteren Ausbeuten zu rechnen^{[72], [87], [88]}.

Ausgehend vom 2,2'-Bipyridin findet zunächst eine vollständige N-Oxidation mit Hilfe von Peroxyessigsäure unter erhöhten Temperaturen statt. Die Peroxyessigsäure wird *in situ* aus Essigsäure und Wasserstoffperoxid gebildet. Die Ausbeute dieser Reaktion ist allgemein sehr gut (Literatur: 92%^[87], experimentell: 97%), jedoch konnte hier durch den Einsatz von Mikrowellentechnik eine deutliche Verkürzung der Reaktionszeit von 19 Stunden auf zwei Stunden erreicht werden. Der zweite Schritt besteht aus der Nitrierung. An dieser Stelle konnte durch den Einsatz von Mikrowellentechnik keine Verbesserung der Ausbeute oder Reinheit erreicht werden. Ebenso liefert dieser Reaktionsschritt mit Ausbeuten von maximal 40% eher geringe Ausbeuten. Der dritte Reaktionsschritt besteht aus einer Bromierung. Durch den Einsatz von Mikrowellentechnik beträgt die Reaktionszeit knapp zwei Stunden und die Reaktion liefert gute Ausbeuten (81%).

Ausgehend von 4,4'-Dibrom-2,2'-Bipyridin (**27**) konnte die selbst entwickelte Eintopfsynthese zur Darstellung des 4,4'-Diformyl-2,2'-bipyridin (**29**) angewendet werden. Jedoch lieferte diese Reaktion mit durchschnittlichen Ausbeuten von 35% wenig Produkt. Die anschließende HWE-Reaktion lieferte das difunktionalisierte Zielprodukt (**30**) mit einer Ausbeute von 40%.

Reaktionsschritt	Ausbeute monofunktionalisiertes Produkt	Ausbeute difunktionalisiertes Produkt
Oxidation	93%	97%
Nitrierung	Max. 70%	40%
Bromierung	80%	81%
Halogen-Metall-Austausch	78%	35%
HWE-Reaktion	50%	40%

Tabelle 7: Vergleich der Ausbeuten zwischen mono- und difunktionalisierten 2,2'-Bipyridinen

Vergleicht man die Ausbeuten der entsprechenden Reaktionsschritte der Mono- und Difunktionalisierung (vgl. Tabelle 7), sind besonders deutliche Unterschiede in den Ausbeuten der Nitrierung und der Halogen-Metall-Austauschreaktion zu erkennen.

Die Nitrierung des 2,2'-Bipyridin-*N,N'*-dioxids muss unter drastischeren Reaktionsbedingungen durchgeführt werden als die Nitrierung des 2,2'-Bipyridin-*N*-oxids und liefert zusätzlich schlechtere Ausbeuten. Dies kann auf die deaktivierende Wirkung von Nitrogruppen auf aromatische Systeme zurückgeführt werden. Es ist davon auszugehen, dass das aromatische System nach der Einführung des ersten Nitro-Substituenten stärker deaktiviert ist, sodass eine weitere elektrophile aromatische Substitution erschwert ist.

Eine Verbesserung der Ausbeute während des Halogen-Metall-Austauschs wurde experimentell nicht erreicht. Längere Reaktionszeiten und höhere Reaktionstemperaturen führten zu weiteren unerwünschten Nebenprodukten. Auf eine weitere Erhöhung des Lithierungsreagenz wurde verzichtet, da bereits ein deutlicher Überschuss eingesetzt wurde.

4.1.3.4 Charakterisierung der Produkte – Ansatz 2: Darstellung des Schlüsselproduktes 4,4'-Dibrom-2,2'-bipyridin, Halogen-Metall-Austausch, Formylierung und HWE-Reaktion

Die Charakterisierung der Produkte konnte mit Hilfe von GC-MS, MS und NMR durchgeführt werden. Die entsprechenden Daten sind im experimentellen Teil zu finden. Sofern möglich wurden Kristallstrukturanalysen (vgl. Absatz 4.1.4) durchgeführt.

Bei der Zielverbindungen (*2E,2E'*)-3,3'-(2,2'-Bipyridin-4,4'-diyl)diacrylsäureethylester (**30**) handelt es sich um eine in der Literatur noch nicht beschriebene Verbindung, sodass eine vollständige Charakterisierung durchgeführt wurde (vgl. dazu auch Kapitel 6: Experimenteller Teil).

NMR

Der Einfluss der funktionellen Gruppen auf die chemische Verschiebung lässt sich bei den difunktionalisierten 2,2'-Bipyridin-Verbindungen (vgl. Abbildung 91) ebenso wie bei den monofunktionalisierten 2,2'-Bipyridin-Verbindungen nachweisen (vgl. Abschnitt 4.1.1.5).

Im Vergleich zum Ausgangsstoff 2,2'-Bipyridin (Spektrum nicht abgebildet) werden im Dioxid (**25**) die Protonen in 3- und 3'-Position (grün) sowie die Protonen in 6- und 6'-Position (blau) durch die elektronenschiebende Wirkung der Sauerstoffe deutlich Hochfeld-verschoben. Im Gegensatz dazu werden alle Protonen von 4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin (**26**) durch die elektronenziehende Wirkung der Nitrogruppe Tieffeld-verschoben, wobei die Protonen in 3- und 3'-Position (grün) sowie die Protonen in 5- und 5'-Position (orange) stärker Tieffeld-verschoben werden als die Protonen in 6- und 6'-Position.

Die folgende *N*-Oxidation zum 4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin-*N,N'*-dioxid hat eine besonders starke Tieffeld-Verschiebung der Protonen in 6- und 6'-Position (blau) sowie eine leichte Hochfeld-Verschiebung der Protonen in 3- und 3'-Position (grün) zur Folge. Zuletzt bewirkt die elektronenschiebende Wirkung des Bromsubstituenten eine eindeutige Hochfeld-Verschiebung der Protonen 6- und 6'-Position (blau) sowie der Protonen in 5- und 5'-Position.

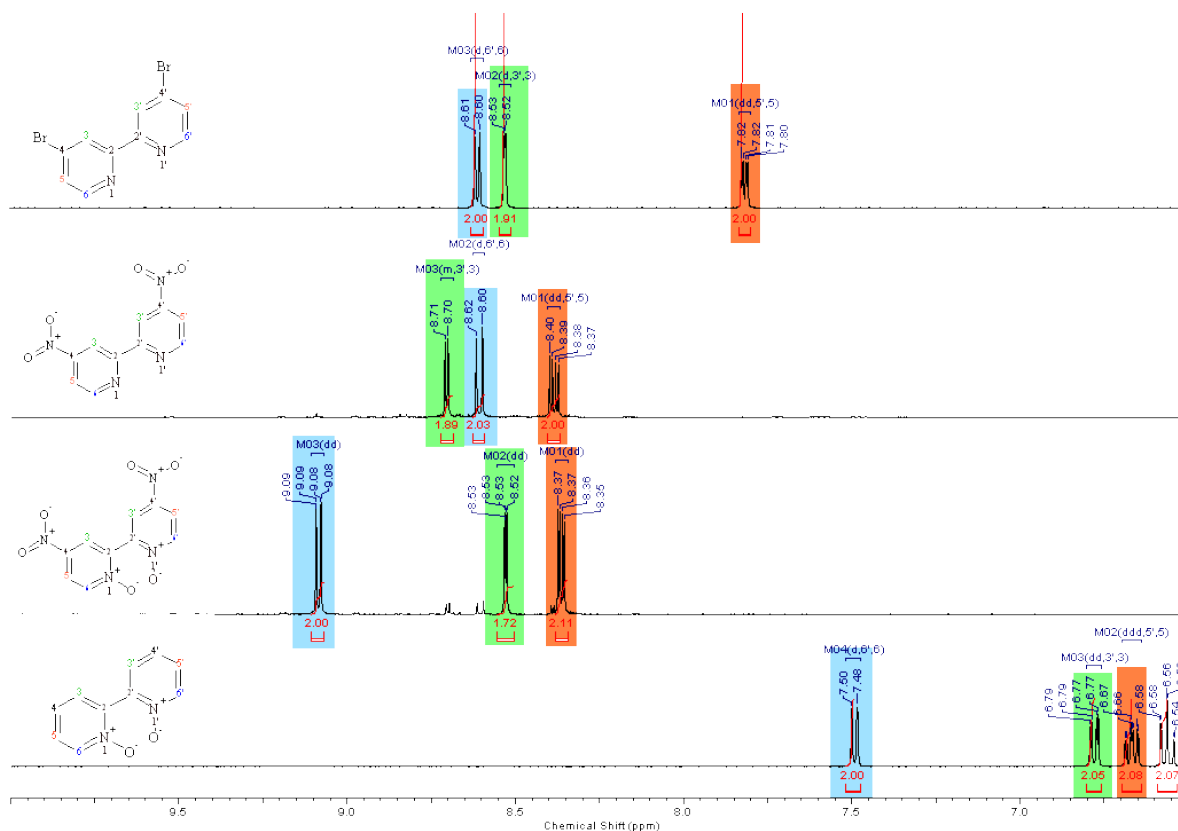


Abbildung 91: Vergleich der Auswirkungen der funktionellen Gruppen auf die chemische Verschiebung der difunktionalisierten 2,2'-Bipyridine (DMSO-d₆, 400 MHz)

Die Zuordnung der Protonensignale des ^1H -NMR-Spektrums der Zielverbindung (**30**) wurde mit Hilfe korrelierter zweidimensionaler NMR-Spektroskopie vorgenommen (vgl. Abbildung 92).

Die Protonen der Estergruppen lassen sich dem Triplet bei 1,36 ppm (CH_3 , 11 & 11') und dem Quartett bei 4,31 ppm (CH_2 , 10 & 10') zuordnen.

Die Zuordnung der Vinylprotonen kann bei den Dubletts bei 6,77 ppm (8, 8') und bei 7,73 ppm (7, 7') erfolgen. Die aromatischen Protonen in 5- und 5'-Position können dem doppelten Dublett bei 7,42 ppm zugeordnet werden. Zuletzt kann eine Zuordnung der Protonen in 3- und 3'-Position dem Signal bei 8,56 ppm und die Protonen in 6- und 6'-Position dem Dublett bei 8,73 ppm erfolgen.

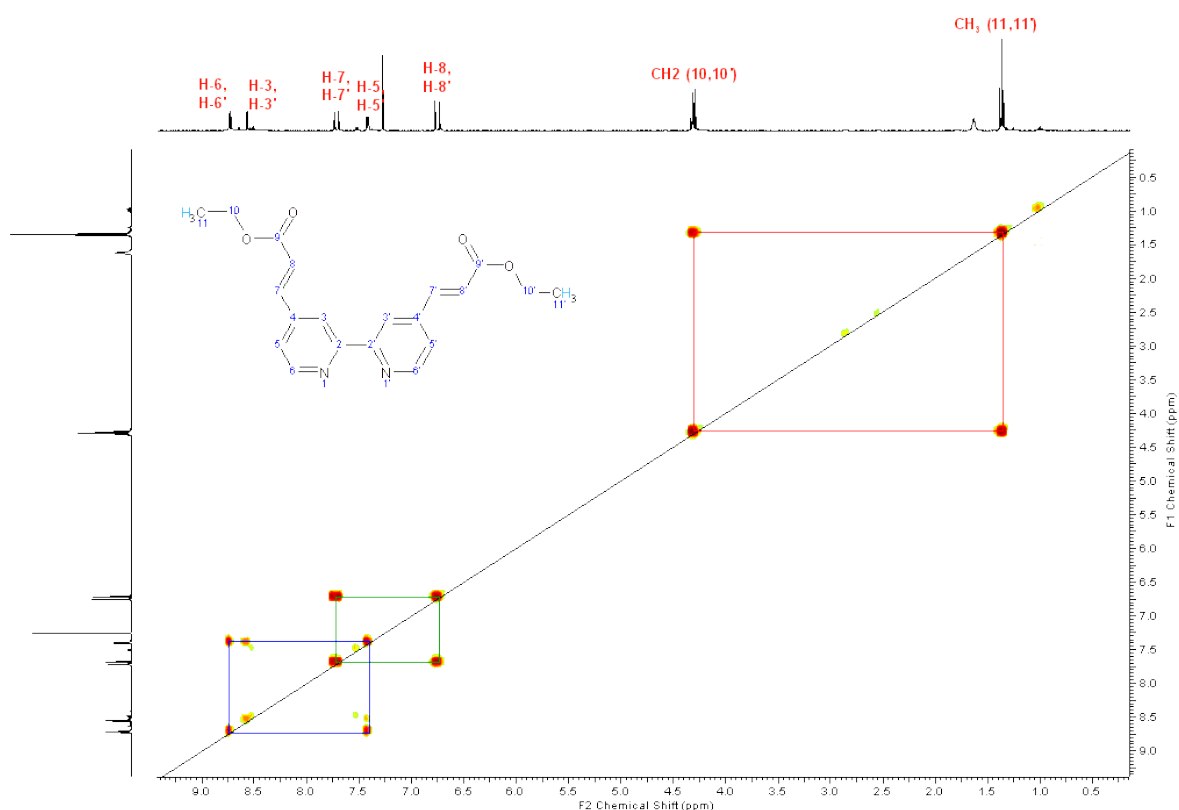


Abbildung 92: COSY-Spektrum (CDCl_3 , 400 MHz) der Zielverbindung **30**

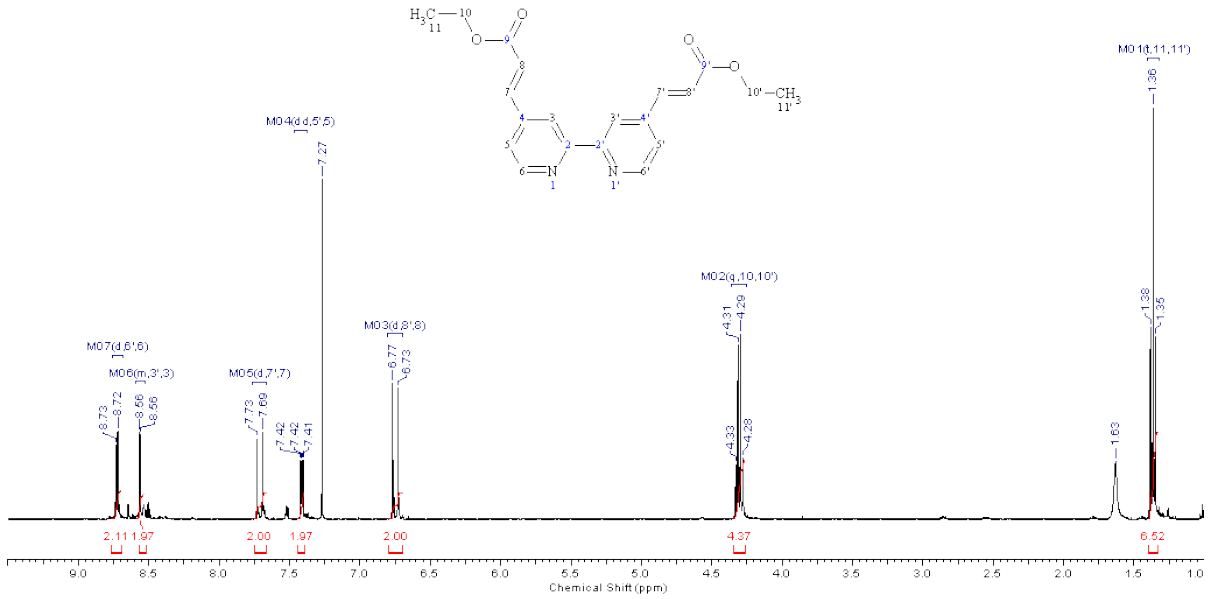


Abbildung 93: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der Zielverbindung 30 (CDCl_3 , 400 MHz)

Die Zuordnung der Kohlenstoffatome des ^{13}C -Spektrums wurde mit Hilfe der zweidimensionalen Techniken HSQC und HMQC durchgeführt (vgl. Abbildungen 94 und 95).

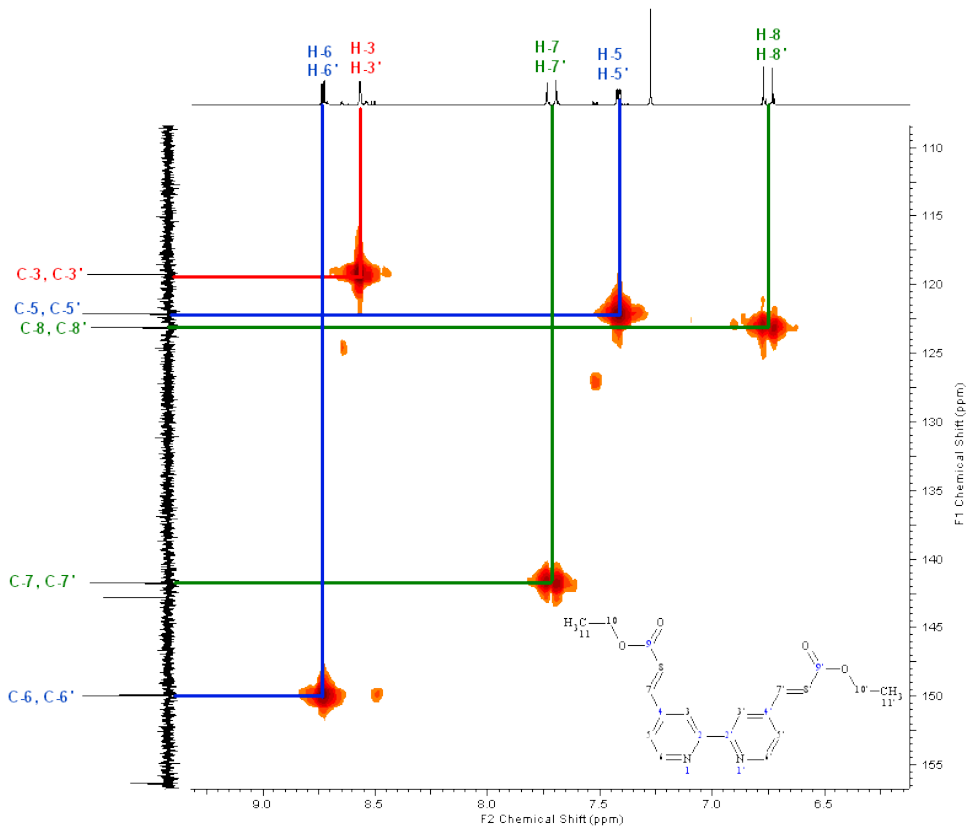


Abbildung 94: HSQC-Spektrum (CDCl_3 , 400 MHz) der Zielverbindung 30

Mit Hilfe des HSQC-Spektrums der Zielverbindung (**30**) lassen sich die sekundären aromatischen Kohlenstoffatome (3,3', 5,5' und 6,6') eindeutig zuordnen. Zusätzlich können die Signale der Vinylkohlenstoffe (7,8) eindeutig eingeordnet werden.

Die Bestimmung der quartären Kohlenstoffsignale kann eindeutig mit Hilfe des HMQC-Spektrums erfolgen (vgl. Abbildung 95).

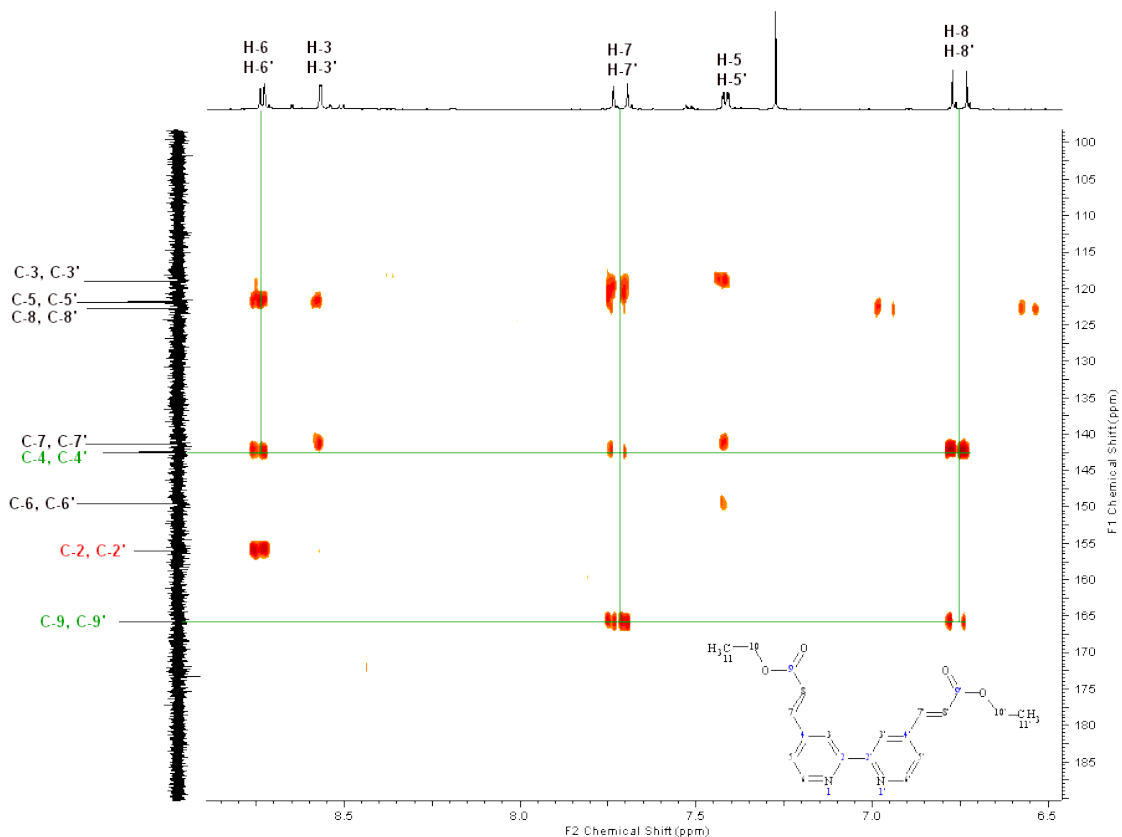


Abbildung 95: HMQC-Spektrum der Zielverbindung **30** (CDCl_3 , 400 MHz)

Abbildung 96 zeigt das vollständige ^{13}C -NMR Spektrum der Zielverbindung (**30**).

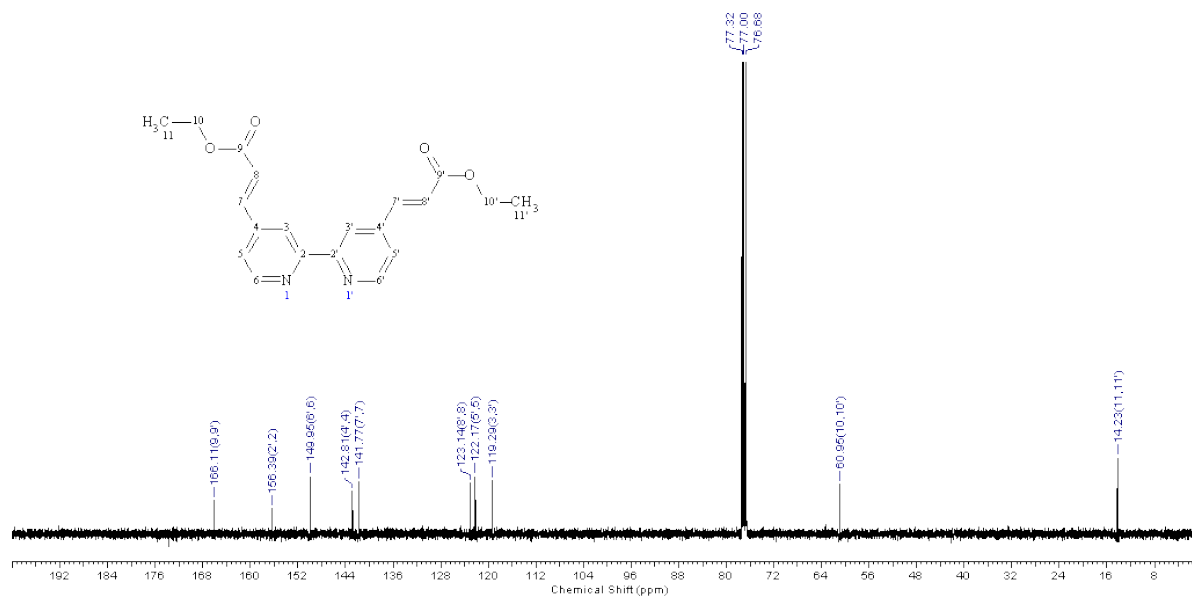


Abbildung 96: ¹³C-NMR Spektrum der Zielverbindung 30 (CDCl₃, 400 MHz)

4.1.4 Kristallstrukturanalysen der Pyridin-Derivate und der 2,2'-Bipyridin-Liganden

Von folgenden Verbindungen konnten mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie Kristallstrukturanalysen aufgenommen werden: 4-Pyridinacrylsäureethylester (**3**), (*E*)-3-(2,2'-Bipyridin-4-yl)acrylsäureethylester (**16**), 4-Nitro-2,2'-bipyridin-*N*-oxid (**13**), 4,4'-Dibrom-2,2'-bipyridin (**27**), 5-Brom-2,2'-bipyridin (**31a**) und einem salzartigen 2,2'-Bipyridin-1'-ium-1-oxid) bromid (**47**).

Die Röntgenstrukturanalysen mit der anschließenden Berechnung wurden durch Prof. Dr. Wolfgang Imhof, Universität Koblenz-Landau, Campus Koblenz (3), Dr. Helmar Görts, Friedrich-Schiller-Universität Jena (13,16, 27, 47) und Dr. Vickie McKee, Dublin City University Dublin (31a) durchgeführt. Die Molekülstrukturen wurden mit Hilfe von ORTEP^[89a], die Abbildungen der Kristallstrukturen mit Hilfe von Mercury^[89b] erstellt

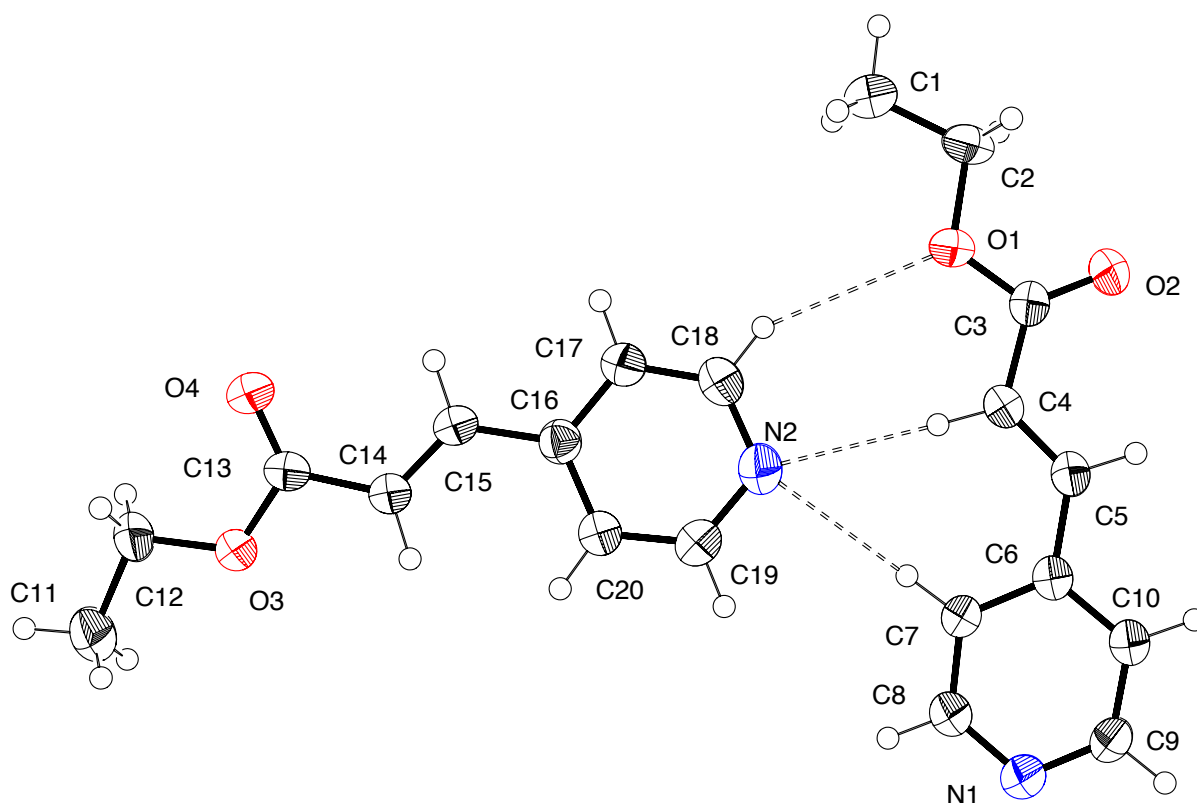


Abbildung 97: Röntgenkristallstruktur der Verbindung 3

Abbildung 97 zeigt die Kristallstruktur von 4-Pyridinacrylsäureethylester (**3**). Wichtige Bindungslängen und Winkel können aus Tabelle 8 entnommen werden. Die Ellipsoide der

thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% und die Radien der abgebildeten Wasserstoffatome sind arbiträr.

Es werden zwei symmetrieunabhängige Moleküle pro asymmetrischer Einheit der Elementarzelle gefunden, die durch schwache nicht-klassische Wasserstoffbrückenbindungen^[89] zwischen C7-N2, C4-N2, C18-O1 zu Dimeren verknüpft sind.

N1-C8	133,3 (3)	C5-C6	147,0 (4)
C3-C4	147,2 (3)	C6-C7	138,6 (4)
C4-C5	132,5 (3)	C7-C8	137,6 (4)
C8-N1-C9	116,1 (2)	C7-C6-C10	116,8 (2)
C5-C6-C10	120,3 (2)	C4-C5-C6	125,7 (2)
Wasserstoffbrückenbindungen			
C4-H4----N2	350,5	C18-H18----O1	369,9
C7-H7----N2	353,0		

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] der Verbindung 3

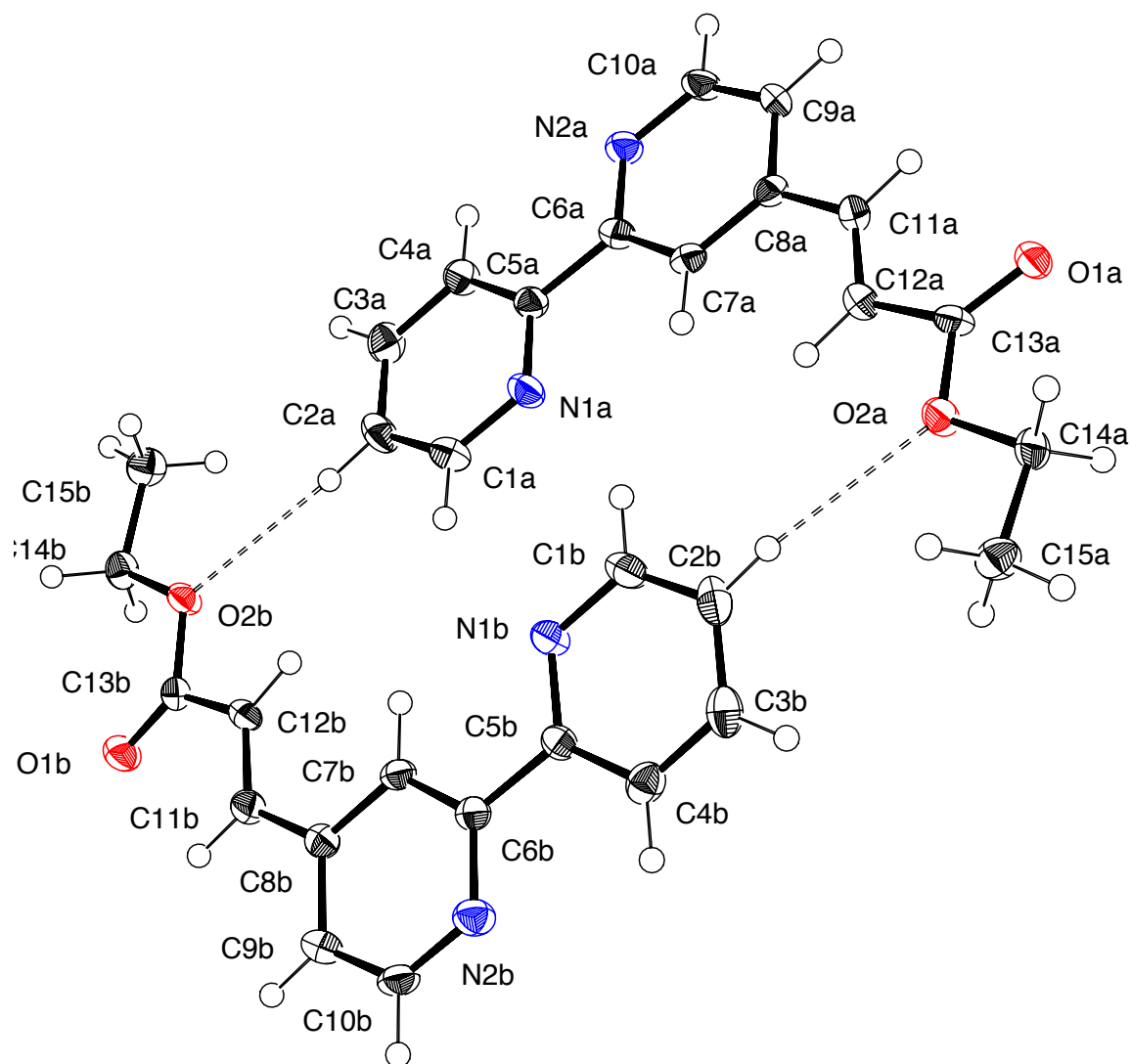


Abbildung 98: Röntgenkristallstruktur der Verbindung 16

Abbildung 98 zeigt die Kristallstruktur von (*E*)-3-(2,2'-Bipyridin-4-yl)acrylsäureethylester (**16**). Wichtige Bindungslängen und Winkel können aus Tabelle 9 entnommen werden. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% und die Radien der abgebildeten Wasserstoffatome sind arbiträr.

Auch hier werden zwei symmetrieunabhängige Moleküle pro asymmetrischer Einheit der Elementarzelle gefunden, die wechselseitig durch schwache nicht-klassische Wasserstoffbrückenbindungen^[89] zwischen einer aromatischen C-H-Funktion und dem Ester-Sauerstoffatom zu Dimeren verknüpft sind.

Die beiden Pyridin-Ringe sind in *s-trans* Konfiguration zueinander und der Winkel zwischen den beiden Ringen beträgt 7,19°.

N1a-C1a	133.9(5)	N1a-C5a	133.5(5)
C5a-C6a	148.2(5)	N2a-C6a	134.9(5)
N2a-C10a	134.1(5)	C8a-C11a	147.0(6)
C11a-C12a	131.5(6)	C12a-C13a	147.5(6)
C7a-C8a-C9a	117.4(4)	C7a-C8a-C11a	122.4(4)
C9a-C8a-C11a	120.1(4)	C8a-C11a-C12a	125.9(4)
C11a-C12a-C13a	121.7(4)		
Wasserstoffbrückenbindungen			
H2aa-O2b	263.2	C2a-H2aa----O2b	168.9
H11b-O1a	248.9	C11b-H11b----O1a	152.7
H9ba-O1a	250.2	C9b-H9ba----O1a	149.6

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] der Verbindung 16

Die Kristallpackungen werden durch die Verknüpfung der Dimeren der Verbindungen (**3**) und (**16**) durch weitere schwache C-H---N bzw C-H---O Wasserstoffbrücken bestimmt. Während sich bei (**3**) dadurch unendliche Ketten von Dimeren bilden, können bei (**16**) unendliche Ebenen beobachtet werden (vgl. Abbildungen 99 und 100)

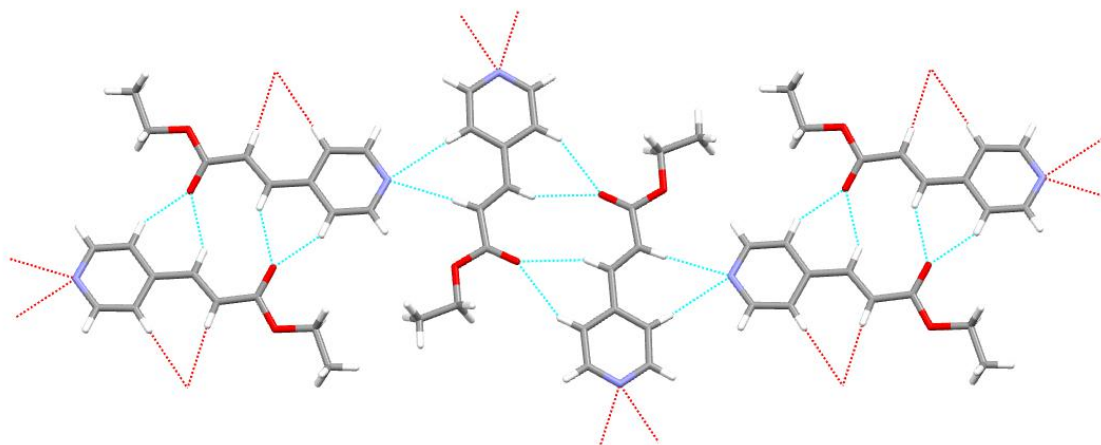


Abbildung 99: Anordnung 3 von im Kristall

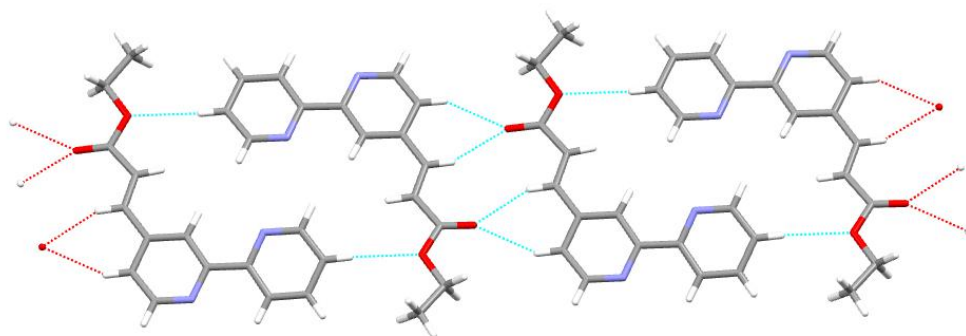


Abbildung 100: Anordnung von 16 im Kristall

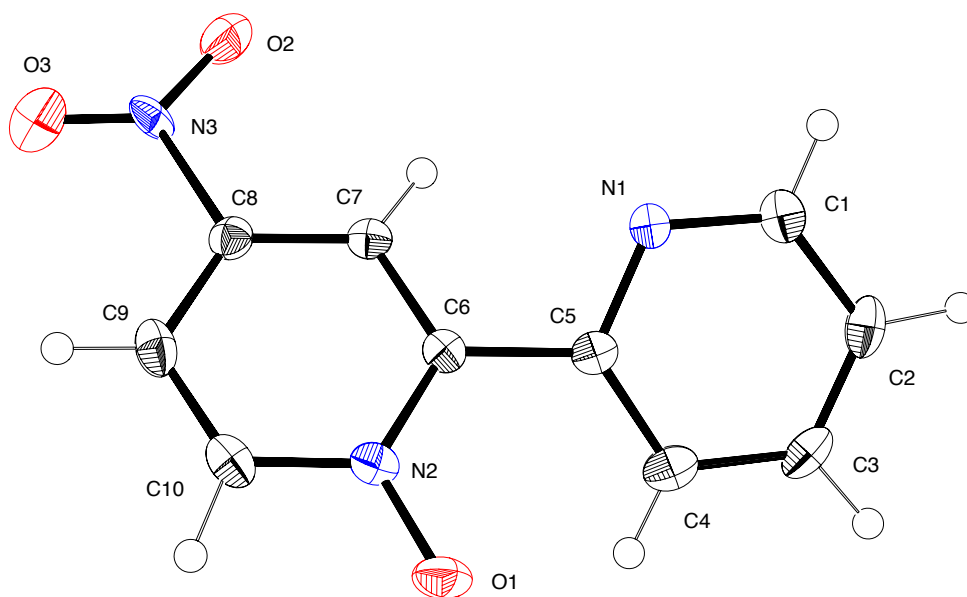


Abbildung 101: Röntgenkristallstruktur des Produktes 13

Abbildung 101 zeigt die Kristallstruktur von 4-Nitro-2,2'-bipyridin-*N*-oxid (**13**). Wichtige Bindungslängen und Winkel können aus den Tabellen 10 und 11 entnommen werden. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% und die Radien der abgebildeten Wasserstoffatome sind arbiträr.

Die beiden Pyridin-Ringe sind in *s-trans* Konfiguration zueinander. Das Produkt 4-Nitro-2,2'-bipyridin-*N*-oxid (**13**) konnte in zwei verschiedenen Kristallmodifikationen aufgenommen

werden (vgl. Abbildungen 102 und 103). Die verschiedenen Kristallmodifikationen sind mit den unterschiedlichen Torsionswinkeln der Pyridin-Ringe zueinander zu begründen. Die Winkel zwischen den Pyridin-Ringen betragen 29,98° in der orthorhombischen Modifikation und 4,45° in der monoklinen Modifikation.

N1-C1	133.3(3)	N1-C5	135.8(3)
C5-C6	148.4(3)	N2-C6	138.0(3)
N2-C10	137.0(3)	N2-O1	129.6(3)
C6-N2-O1	120.8(2)	C10-N2-O1	118.6(2)
C6-N2-C10	120.6(2)		
Wasserstoffbrückenbindungen			
H9-O1	222.2	C9-H9----O1	152.8
H7-O1	245.7	C7-H7----O1	126.2
H1-O2	265.5	C1-H1----O2	137.5
H3-O2	247.0	C3-H3----O2	168.6

Tabelle 10: : Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] der Verbindung 13 in orthorhombischer Modifikation

N1-C1	132.7(4)	N1-C5	135.6(4)
C5-C6	148.6(4)	N2-C6	137.6(4)
N2-C10	137.6(4)	N2-O1	128.7(3)
C6-N2-O1	121.8(2)	C10-N2-O1	117.5(2)
C6-N2-C10	120.7(2)		
Wasserstoffbrückenbindungen			
H1-O2	150,2	H1-C1----O2	245,1
H3-O2	163,30	H3-C3----O2	242,0
H9-O1	159,96	H9-C9----O1	238,2
H10-O2	173,67	H10-C10----O2	241,3
H10-O3	173,67	H10-C10----O3	241,3

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] der Verbindung 13 in monokliner Modifikation

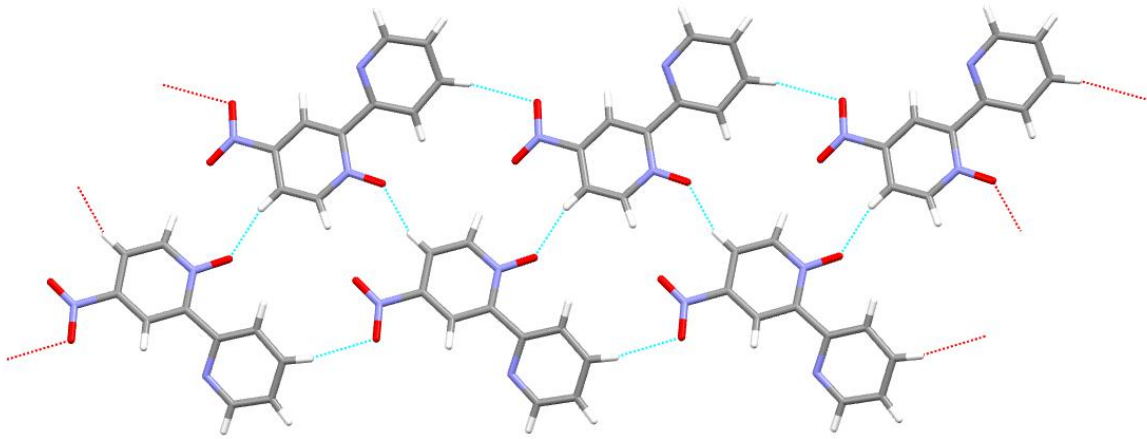


Abbildung 102: Anordnung von 13 im Kristall bei größerem Winkel ($27,98^\circ$) zwischen den Pyridin-Ringen in der orthorhombischen Modifikation

Zum einen wird eine wellenförmige Modifikation (größerer Winkel) und zum anderen eher eine netzartige Modifikation (fast planarer Winkel zwischen den Pyridin-Ringen) ausgebildet.

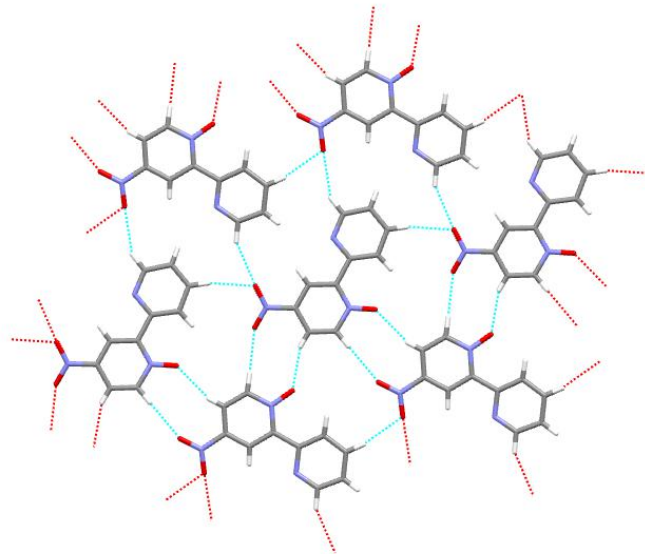


Abbildung 103: Anordnung von 13 im Kristall bei annähernd planarem Winkel ($4,45^\circ$) zwischen den Pyridin-Ringen in der monoklinen Modifikation

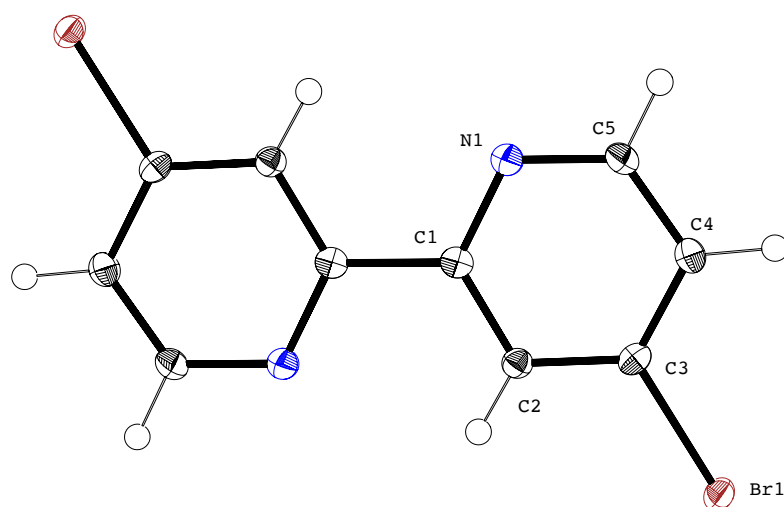


Abbildung 104: Röntgenkristallstruktur der Verbindung 27

Abbildung 104 zeigt die Kristallstruktur von 4,4'-Dibrom-2,2'-bipyridin (**27**). Wichtige Bindungslängen und Winkel können aus Tabelle 12 entnommen werden. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% und die Radien der abgebildeten Wasserstoffatome sind arbiträr.

Die beiden Pyridin-Ringe sind in *s-trans* Konfiguration zueinander. Die beiden Pyridin-Ringe sind daher planar.

Die Bindung zwischen C1-C1' stellt ein kristallographisches Inversionszentrum dar, sodass die Kristallmodifikation hoch symmetrisch ist (vgl. Abbildung 105). Bei dieser Verbindung können keine signifikanten Halogen-Halogen-Wechselwirkungen beobachtet werden und die Kristallstruktur zeigt unendliche Ketten, die durch C-H---Br Wasserstoffbrücken gebildet werden.

N1-C1	135.1(4)	N1-C5	134.8(4)
Br1-C3	189.9(3)		
C1-N1-C5	117.1(3)	C4-C3-Br1	120.4(2)
C2-C3-Br1	119.3(2)		
Wasserstoffbrückenbindungen			
Br1-C2	162.06	H2-C2----Br	292.8

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] der Verbindung 27

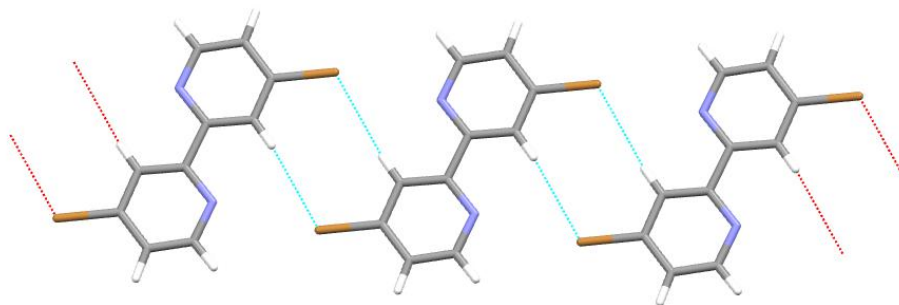


Abbildung 105: Anordnung von 27 im Kristall

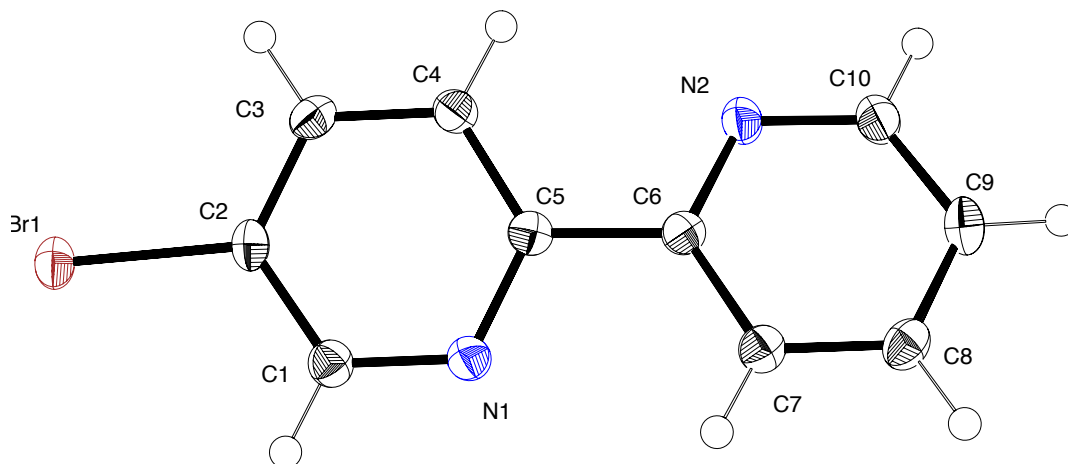


Abbildung 106: Röntgenkristallstruktur der Verbindung 31a

Abbildung 106 zeigt die Kristallstruktur von 5-Brom-2,2'-bipyridin (**31a**). Wichtige Bindungslängen und Winkel können aus Tabelle 13 entnommen werden. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% und die Radien der abgebildeten Wasserstoffatome sind arbiträr.

Die beiden Pyridin-Ringe sind in *s-trans* Konfiguration zueinander und der Winkel zwischen den beiden Pyridin-Ringen beträgt $16,69^\circ$

Br1-C2	189,4 (2)	C2-C3	138,1 (3)
Br1-Br1 ⁱ	363,48 (5)	C3-C4	138,3 (3)
Br1-Br1 ⁱⁱ	376,74 (5)	C4-C5	139,8 (3)
N1-C1	133,0 (3)	C5-C6	148,4 (3)
N1-C5	134,9 (3)	C6-C7	140,1 (3)
N2-C10	134,5 (3)	C7-C8	138,3 (3)
N2-C6	134,8 (3)	C8-C9	138,5 (4)
C1-C2	138,7 (3)	C9-C10	138,6 (4)
C2-Br1-Br1 ⁱ	151,95 (8)	N1-C5-C4	122,4 (2)
C2-Br1-Br1 ⁱⁱ	121,10 (7)	N1-C5-C6	116,2 (2)
Br1 ⁱ -Br1-Br1 ⁱⁱ	67,115 (8)	C4-C5-C6	121,4 (2)
C1-N1-C5	118,1 (2)	N2-C6-C7	122,3 (2)
C10-N2-C6	117,5 (2)	N2-C6-C5	116,9 (2)
N1-C1-C2	122,4 (2)	C7-C6-C5	120,8 (2)
C3-C2-C1	120,1 (2)	C8-C7-C6	119,0 (2)
C3-C2-Br1	120,67 (18)	C7-C8-C9	119,1 (2)
C1—C2—Br1	119,26 (18)	C8-C9-C10	118,3 (2)
C2—C3—C4	118,0 (2)	N2-C10-C9	123,8 (2)
C3—C4—C5	119,0 (2)		
Wasserstoffbrückenbindungen			
H1-C1----N2 ⁱⁱⁱ	349,1 (3)		
H1-C4----N1 ^{iv}	351,4 (3)		

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] der Verbindung 31a

Die supramolekulare Struktur von 31a zeigt unendliche Ebenen, die durch C-H---N Wasserstoffbrücken und Halogen-Halogen Kontakte aufgebaut werden (vgl. Abbildung 107).

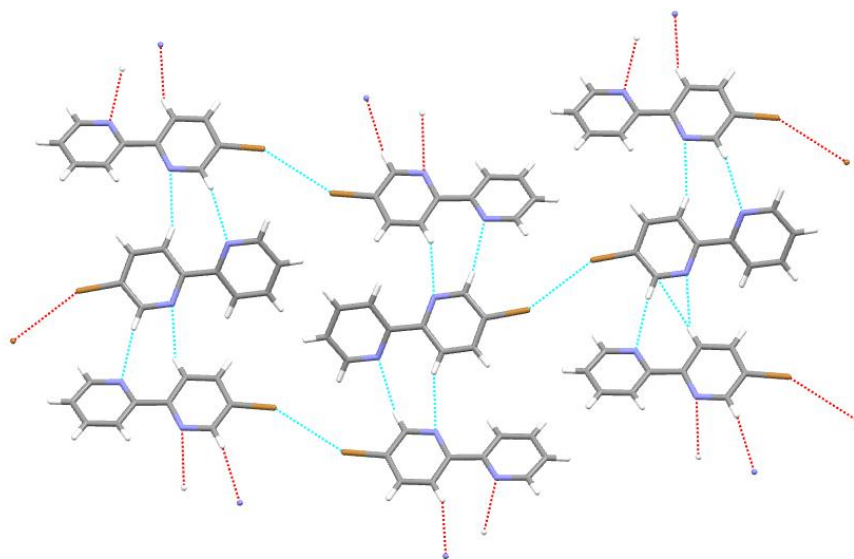


Abbildung 107: Anordnung von 31a im Kristall

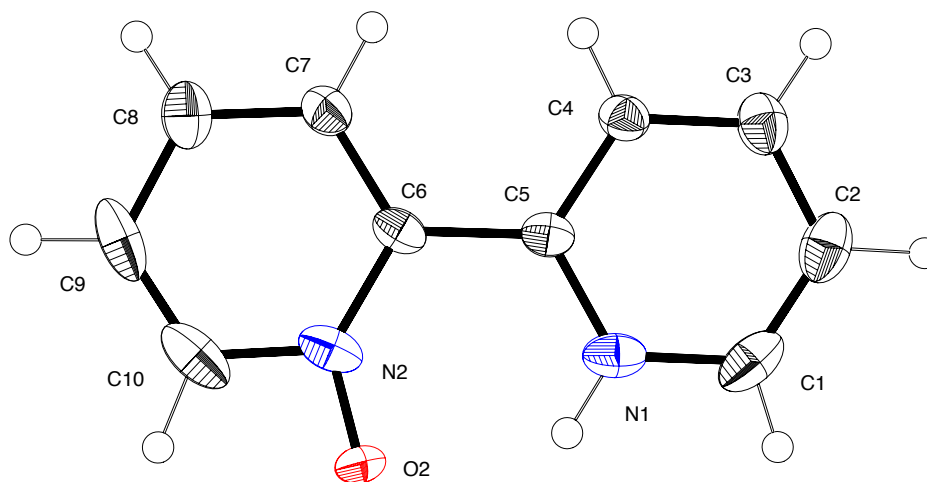


Abbildung 108: Röntgenstruktur des Kations der salzartigen Verbindung X

Zuletzt konnte eine Kristallstruktur eines salzartigen Derivats des 2,2'-Bipyridin-*N*-oxids aufgenommen werden (vgl. Abbildung 108). Sie zeichnet sich durch eine Protonierung des aromatischen Stickstoffs aus. In der Molekülstruktur sind die Position des oxidierten und diejenige des protonierten Stickstoffatoms statistisch fehlgeordnet. Durch die Bildung von Dimeren auf Grund von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen O2-HN1 kommt es zu einer *s-cis* Konfiguration der Pyridin-Ringe (vgl. Abbildung 109). Wichtige Bindungslängen und Winkel können aus Tabelle 14 entnommen werden. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% und die Radien der abgebildeten Wasserstoffatome sind arbiträr.

N1-C1	132,7 (4)	N2-C10	137,6 (4)
N1-C5	135,6 (4)	N2-C6	137,6 (4)
C5-C6	148,6 (4)	N2-O2	128,7 (3)
C1-N1-C5	117,9 (3)	C10-N2-C6	120,7 (2)

Tabelle 14: : Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] der Verbindung X

Abbildung 109 zeigt die Verbrückung zweier Kationen und der Kristallwasser-Moleküle zu Dimeren, während in Abbildung 110 die Verknüpfung der Bromidionen und der Wassermoleküle zu unendlichen Ketten aufgeführt ist. Die Abbildungen 111 und 112 zeigen zwei unterschiedliche Modi der Verknüpfung von Dimeren. Im einen Fall wird diese ausschließlich über Bromidionen gewährleistet, während im anderen Fall auch Wassermoleküle beteiligt sind. In beiden Fällen ergeben sich unendliche Ketten von Dimeren, die sich in der komplexen Kristallstruktur jedoch gegenseitig durchdringen und zwei

unterschiedliche Typen von Dimeren zeigen, die relativ zueinander einen Winkel von $1,24^\circ$ aufweisen.

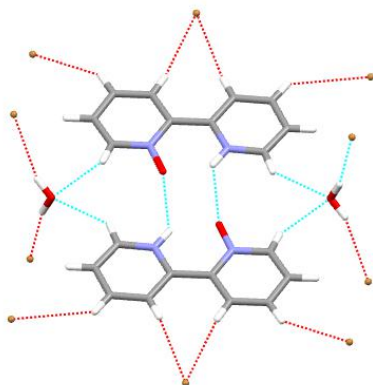


Abbildung 109: Bildung von Dimeren durch H-N---O Wasserstoffbrücken

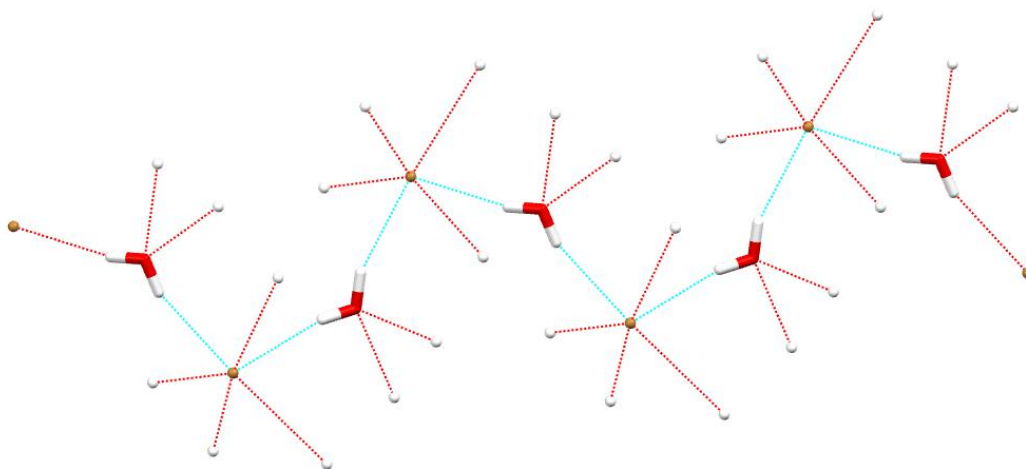


Abbildung 110: Beteiligung der Wasser-Moleküle an der intermolekularen Verbrückung der Moleküle im Kristall

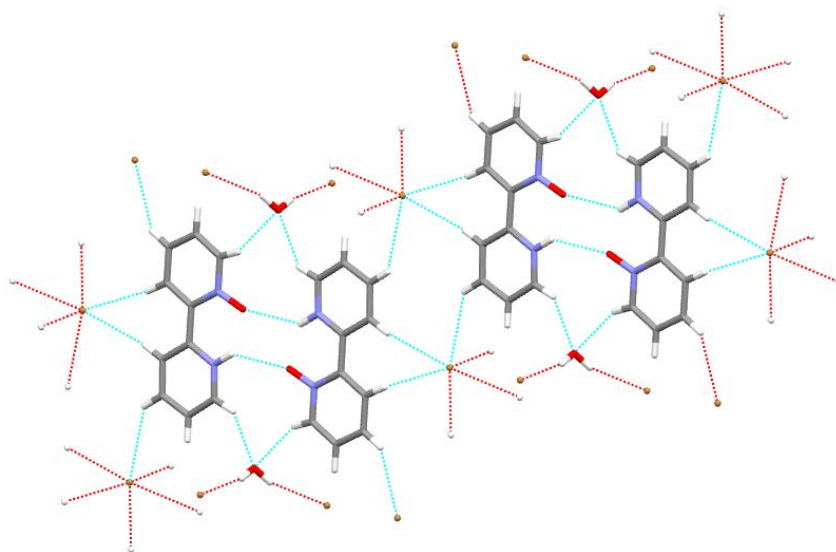


Abbildung 111: Anordnung von 47 im Kristall, Bildung von Dimeren auf Grund der Wasserstoffbrückenbindungen

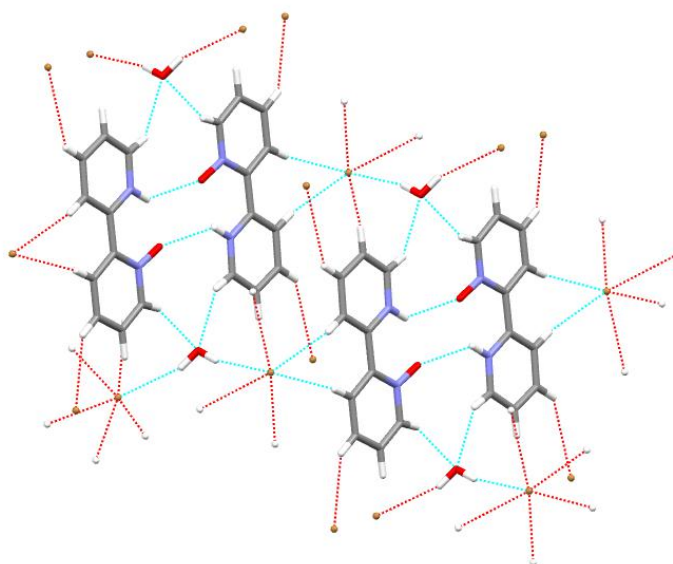


Abbildung 112: Anordnung von 47 im Kristall unter Einbeziehung der Br-Wasserstoffbrückenbindungen

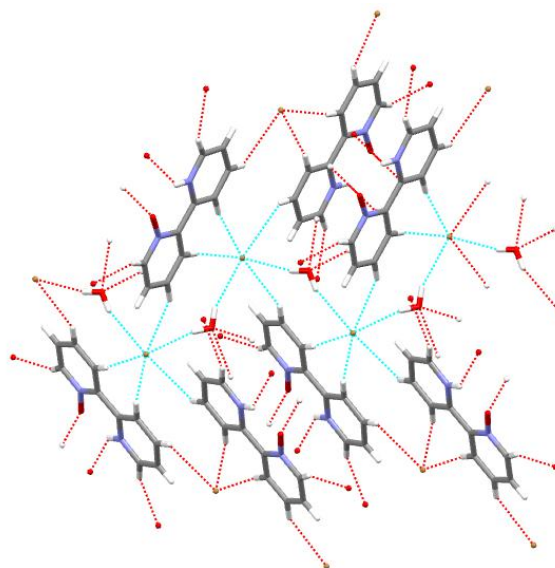


Abbildung 113: Anordnung von 47 im Kristall

4.1.5 Brückenligand 2,2':5'',2'-Terpyridin

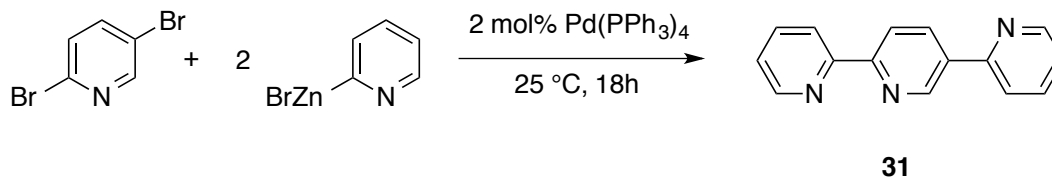


Abbildung 114: Reaktionsweg zur Darstellung des Brückenliganden 31

Die Negishi-Kupplung zur Synthese des Brückenliganden 2,2':5'',2'-Terpyridin wurde gemäß der Literaturgrundlage^[73] durchgeführt. Die Ausbeute betrug 80%.

Das Produkt wurde mit Hilfe von GC-MS und ¹H-NMR nachgewiesen (vgl. Experimenteller Teil).

Das Nebenprodukt 5-Brom-2,2'-bipyridin (**31a**) konnte in kristalliner Form erhalten und mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie untersucht werden (vgl. Abschnitt 4.1.4).

4.2 Precursor

Zur Darstellung von Ruthenium-Polypyridin-Komplexen mit zwei verschiedenen Bipyridin-Liganden ist es zunächst notwendig, Ruthenium-Precursor-Moleküle mit zwei gleichen Liganden zu synthetisieren.

Zur Darstellung der jeweiligen Precursor-Moleküle wurden zwei verschiedene Ansätze verfolgt:

Ansatz 1: Ausgehend von Rutheniumtrichlorid Trihydrat zum Zwischenprodukt Dichloro-(1,5-cyclooctadien)-ruthenium(II) bis zum entsprechenden *cis*-Ru(R-Bipy)₂Cl₂-Komplex.

Ansatz 2: Die direkte Umsetzung von Rutheniumtrichlorid Trihydrat mit dem Liganden zum entsprechenden *cis*-Ru(R-Bipy)₂Cl₂-Komplex.

4.2.1 Synthese der Precursor-Moleküle

4.2.1.1 Ansatz 1: Synthese der Precursor-Moleküle mit Hilfe des Zwischenproduktes Dichloro-(1,5-cyclooctadien)-ruthenium(II)

In einem ersten Reaktionsschritt wird das Zwischenprodukt Dichloro-(1,5-cyclooctadien)-ruthenium(II) (**32**) ausgehend von Rutheniumtrichlorid Trihydrat und 1,5-Cyclooctadien dargestellt (vgl. Abbildung 115)^[74].

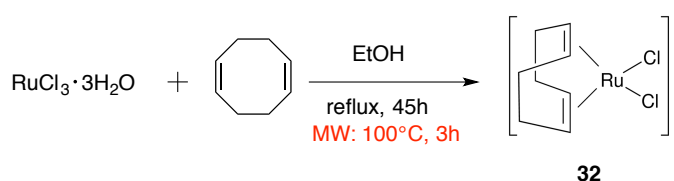


Abbildung 115: Darstellung des Zwischenproduktes Dichloro-(1,5-cyclooctadien)-ruthenium(II) (**32**)

Die Edukte wurden in Ethanol knapp zwei Tage erhitzt bis ein brauner unlöslicher Niederschlag ausfiel, der anschließend abfiltriert und auf Grund der schlechten Löslichkeit mittels IR-Spektroskopie charakterisiert wurde (vgl. experimenteller Teil).

Mit Hilfe von Mikrowellentechnik konnte eine Verkürzung der Reaktionszeit auf ca. drei Stunden erreicht werden. Zusätzlich wurde die Ausbeute minimal gesteigert: von 90% Ausbeute der klassischen Synthese auf 93% Ausbeute mit Hilfe von Mikrowellentechnik.

Der zweite Reaktionsschritt zur Darstellung des Precursors sieht vor das Zwischenprodukt (**32**) mit dem entsprechenden Liganden in einem Verhältnis von 1:2 umzusetzen, um den entsprechenden Ruthenium-Bipyridin-Precursor zu erhalten (vgl. Abbildung 116)^[75].

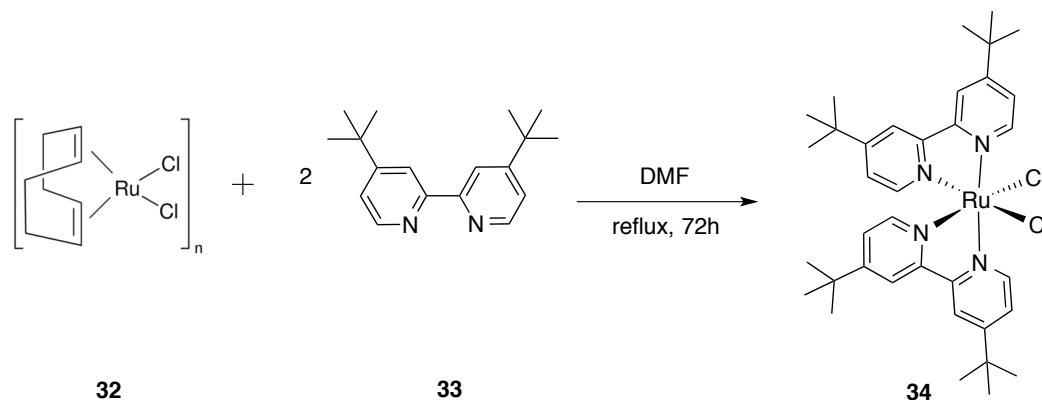


Abbildung 116: Darstellung des Precursors $Ru(tbbby)_2Cl_2$ ausgehend von Dichloro-(1,5-cyclooctadien)-ruthenium(II) und 4,4'-Ditertiärbutyl-2,2'-bipyridin

Die Edukte wurden in Dimethylformamid ca. drei Tage zum Rückfluss erhitzt bis sich die Lösung dunkelviolett färbte. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Produkt über eine Säulenchromatographie gereinigt. Die Ausbeute betrug 77%.

$Ru(tbbby)_2Cl_2$ wird häufig als „Standard-Precursor“ zur Darstellung von Ruthenium-Polypyridin-Komplexen verwendet, da durch die tertiär-Butylreste des Bipyridins allgemein die Löslichkeit der Komplexe erhöht werden kann. Gleichzeitig sind die entsprechenden Liganden käuflich zu erwerben, sodass kein zusätzlicher synthetischer Aufwand nötig ist.

An dieser Stelle wurde dieser Precursor im Hinblick auf eine mögliche Heck-Kupplung am Komplex (vgl. Abschnitt 4.3.3.1) sowie zur Prüfung der Komplexierbarkeit des Zielproduktes (**16**) dargestellt.

4.2.1.2 Ansatz 2: Direkte Umsetzung des Liganden mit Rutheniumtrichlorid Trihydrat zur Darstellung der Precursor-Moleküle

Eine effizientere Methode zur Darstellung der entsprechenden Ruthenium-Precursor-Moleküle wurde 2016 durch die Arbeitsgruppe um Vos (vgl. Abschnitt 4.2.3) veröffentlicht^[13].

Hierbei wird der Ligand direkt mit Rutheniumtrichlorid Trihydrat im Verhältnis 2:1 umgesetzt (vgl. Abbildung 117).

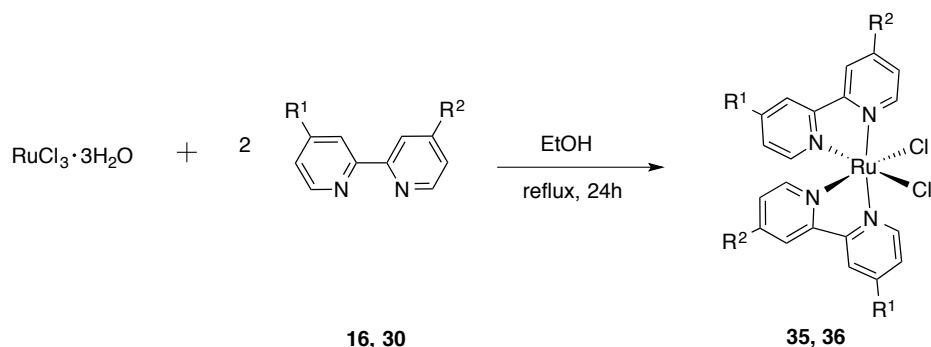


Abbildung 117: Direkte Syntheseroute zur Darstellung von Ruthenium-Precursor-Molekülen

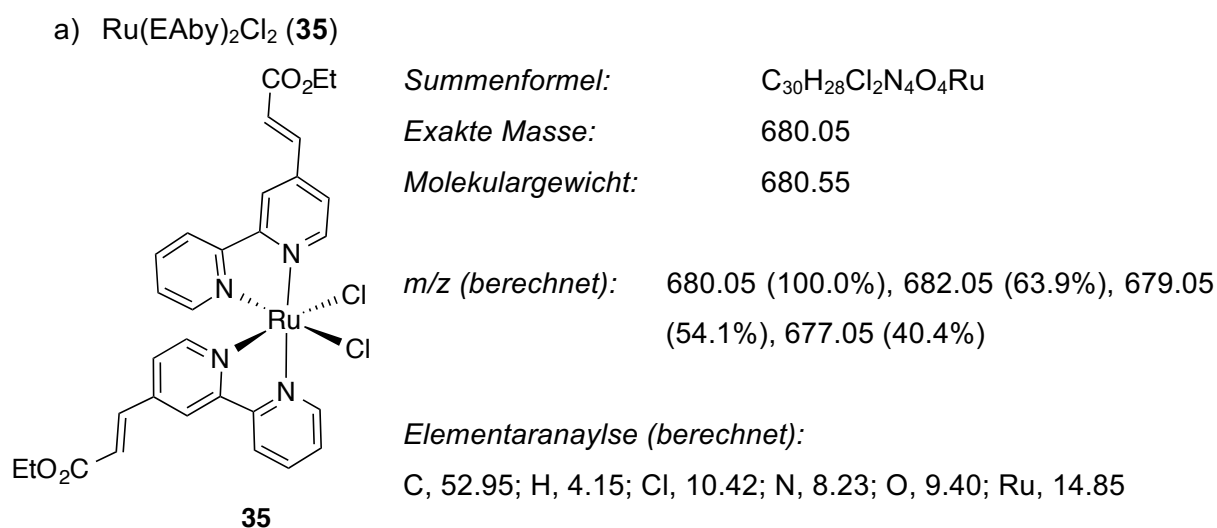
(16, 35: $R^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$, $R^2 = \text{H}$; 30, 36: $R^1 = R^2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$)

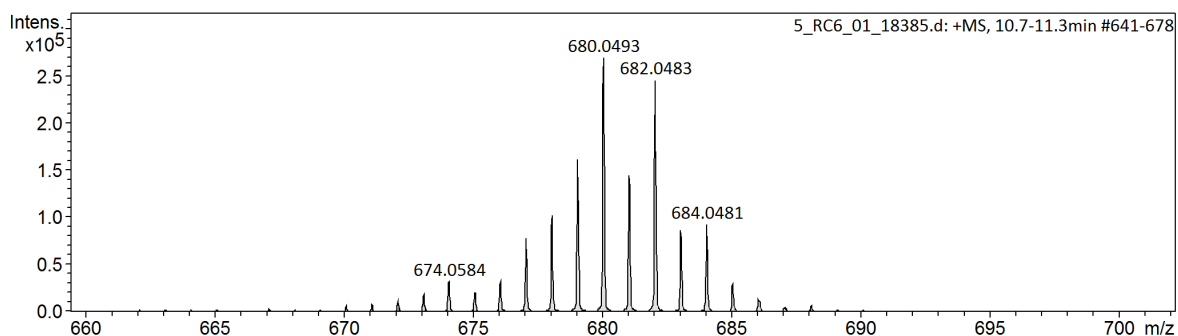
Die Edukte wurden 24 Stunden in Ethanol zum Rückfluss erhitzt. Dabei veränderte die Lösung ihre Farbe von dunkelbraun zu einem sehr dunklen violett. Nachdem das Lösungsmittel entfernt war, konnte das Zielprodukt abgesaugt und getrocknet werden. Die Ausbeute dieser Reaktion lag zwischen 86% (**36**) und 93% (**35**).

4.2.4 Charakterisierung der Produkte

Die Charakterisierung der Produkte konnte mit Hilfe von MS (ESI), $^1\text{H-NMR}$ und UV-VIS durchgeführt werden. Die entsprechenden Daten sind im experimentellen Teil zu finden.

Bei den Precursor-Molekülen **35** und **36** handelt es sich um in der Literatur noch nicht beschriebene Verbindungen, sodass eine vollständige Charakterisierung durchgeführt wurde.

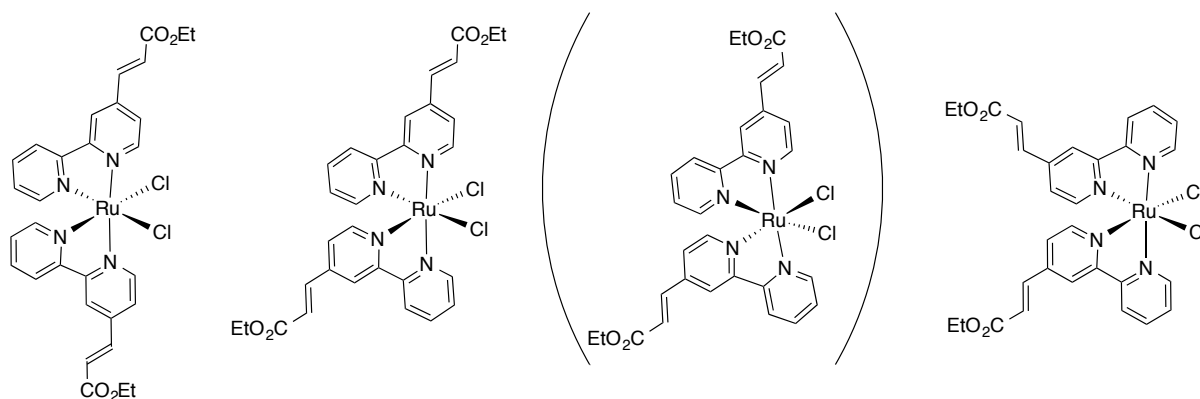


MS (ESI):

 Abbildung 118: Isotopenverteilung des Precursors **35** im MS(ESI)

Das hochaufgelöste Massenspektrum des Precursors (**35**) entspricht der berechneten Isotopenverteilung (vgl. Abbildung 118).

NMR

Auf Grund der Monofunktionalisierung der Liganden kann von der Bildung verschiedener Isomere ausgegangen werden:


 Abbildung 119: Übersicht über die möglichen Isomere des Precursor-Moleküls **35**; die Strukturformel in Klammern stellt ein optisches Isomer dar, welches nicht durch NMR-Technik detektiert werden kann.

Theoretisch wäre neben der *cis*-Konfiguration auch eine *trans*-Konfiguration der Precursor-Moleküle denkbar. Die Bildung von *trans*-konfigurierten Precursoren ist in der Literatur^[90] jedoch nicht beschrieben, sodass diese Möglichkeit nicht weiter betrachtet wurde.

Während der Darstellung der Precursor-Moleküle fällt zudem eine weitere Besonderheit auf: Wird die Reaktionslösung zum Rückfluss erhitzt, erscheint sie dunkel violett, während des Abkühlens auf Raumtemperatur verändert sich die Farbe hin zu dunkelgrün. Wird ein NMR-Spektrum des dunkelgrünen Feststoffs aufgenommen, können keine Signale gemessen

werden. Dies lässt darauf schließen, dass Ruthenium in diesem Molekül in der Oxidationsstufe +III vorliegt, welches paramagnetisch ist. Wird der dunkelgrüne Feststoff in einem polaren Lösungsmittel gelöst und mit dem Antioxidationsmittel L-(+)-Ascorbinsäure versetzt, kann eine Farbänderung zu dunkel violett beobachtet werden. Es ist davon auszugehen, dass eine Reduktion des Rutheniums von der Oxidationsstufe +III zu +II stattfindet. Im NMR-Spektrum werden infolgedessen die aromatischen Protonen-Signale sichtbar.

Eine sinnvolle Integration und Zuordnung der Signale im $^1\text{H-NMR}$ ist jedoch nicht möglich. Es kann nicht von einer vollständigen Reduktion des paramagnetischen Ruthenium-Precursors ausgegangen werden. Gleichzeitig treten bis zu vierfache Signalsätze auf (vgl. Abbildung 120), die auf Isomere hindeuten. Zugleich überlagern sich die Signale des aromatischen Bereiches stark.

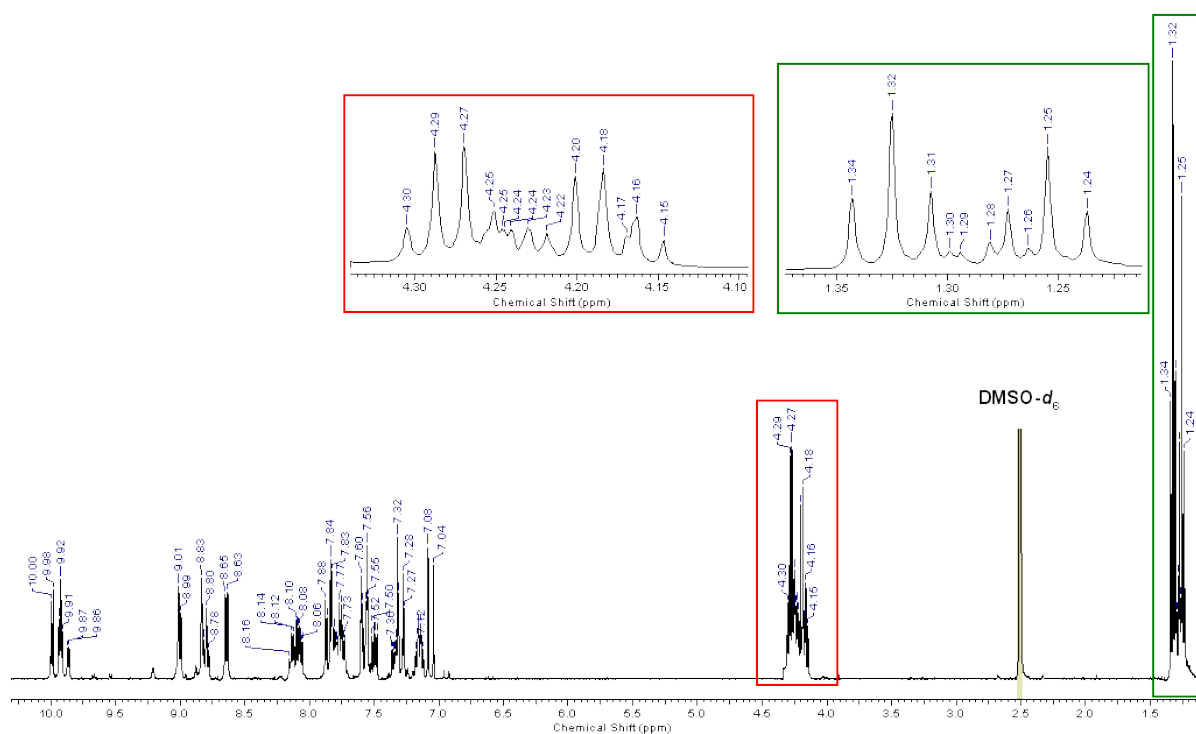
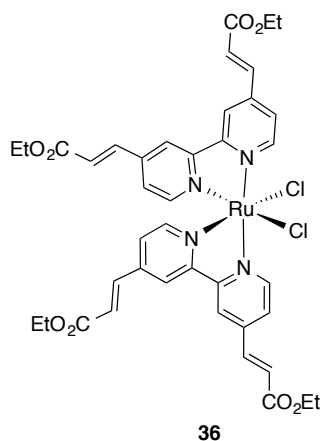


Abbildung 120: $^1\text{H-NMR}$ des Precursors 35 (DMSO- d_6 , 400 MHz, bearbeitet um Ascorbinsäuresignale zu entfernen)

Auf eine Trennung der Isomere wurde an dieser Stelle bewusst verzichtet. Es wird davon ausgegangen, dass für die Nutzung als Photokatalysator und die Polymerisationsreaktion verschiedene Isomere keine Rolle spielen.

b) Ru(DiEAby)₂Cl₂ (**36**)



Summenformel: C₄₀H₄₀Cl₂N₄O₈Ru

Exakte Masse: 876.13

Molekulargewicht: 876.75

m/z (berechnet): 876.13 (100.0%), 878.12 (63.9%),
878.13 (59.0%), 875.13 (54.1%)

Elementaranalyse (berechnet):

C, 54.80; H, 4.60; Cl, 8.09; N, 6.39; O, 14.60; Ru, 11.53

MS (ESI):

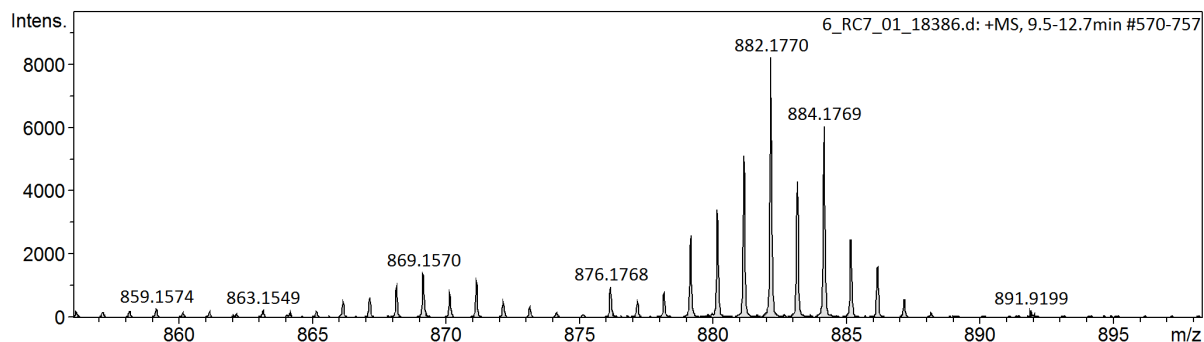


Abbildung 121: Isotopenverteilung des Precursors **36** im MS(ESI)

Die Isotopenverteilung des hochauflösenden Massenspektrums des Precursors (**36**) weicht leicht von den berechneten Werten ab.

NMR:

Durch den symmetrischen Aufbau des Liganden kann das Problem der vielfachen Isomerisierung umgangen werden. Es kann lediglich mit einem weiteren Enantiomer gerechnet werden, welches die NMR Messungen nicht beeinflusst:

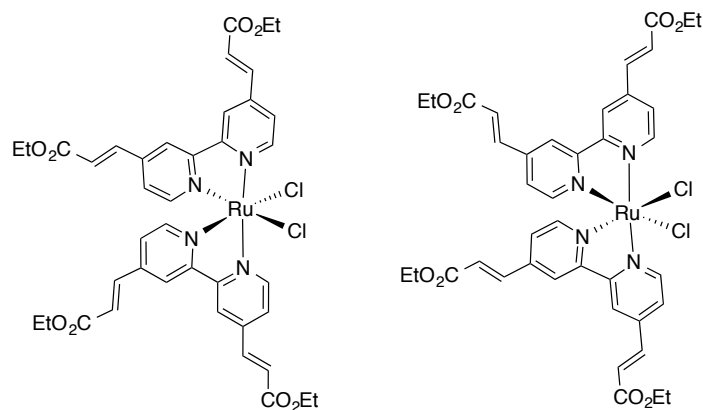


Abbildung 122: Übersicht über die möglichen Enantiomere des Precursors 36

Ebenso wie bei der Darstellung des Precursors (36) treten Ru^{3+} -Spezies auf, die teilweise durch die Zugabe von L-(+)-Ascorbinsäure zu Ru^{2+} reduziert werden können.

Auch hier ist nicht von einer vollständigen Reduktion auszugehen, sodass keine folgerichtige Integration des $^1\text{H-NMR}$ vorgenommen werden kann. Des Weiteren ist ein doppelter Signalsatz sichtbar, was hier jedoch keine Besonderheit darstellt (vgl. Abbildung 123).

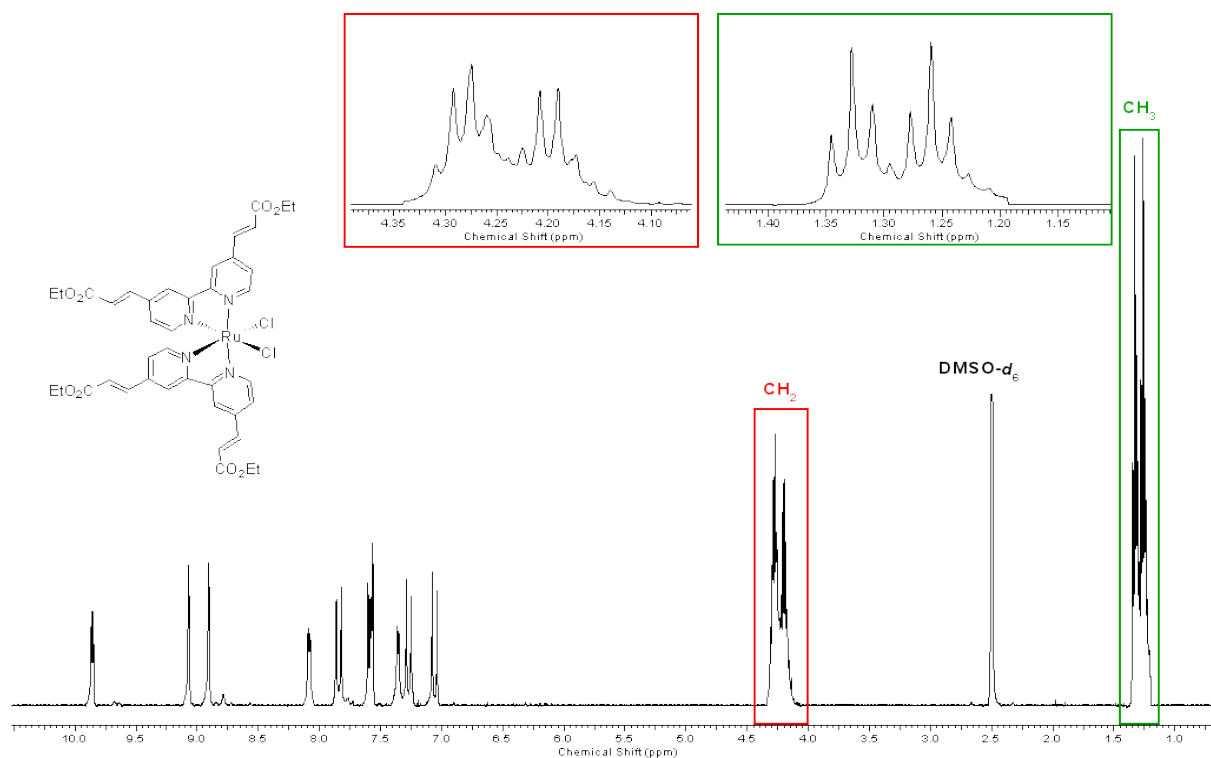


Abbildung 123: $^1\text{H-NMR}$ des Precursors 36 (DMSO- d_6 , 400 MHz, bearbeitet, um Signale der Ascorbinsäure zu entfernen)

Den Protonen der aromatischen Region können auf Grund ihrer Integrität und Multiziplität den jeweiligen Regionen zugeordnet werden. Bis auf die Protonen H-7, H-7' und H-6, H-6' finden keine Überlagerungen der Signale statt (vgl. Abbildung 124).

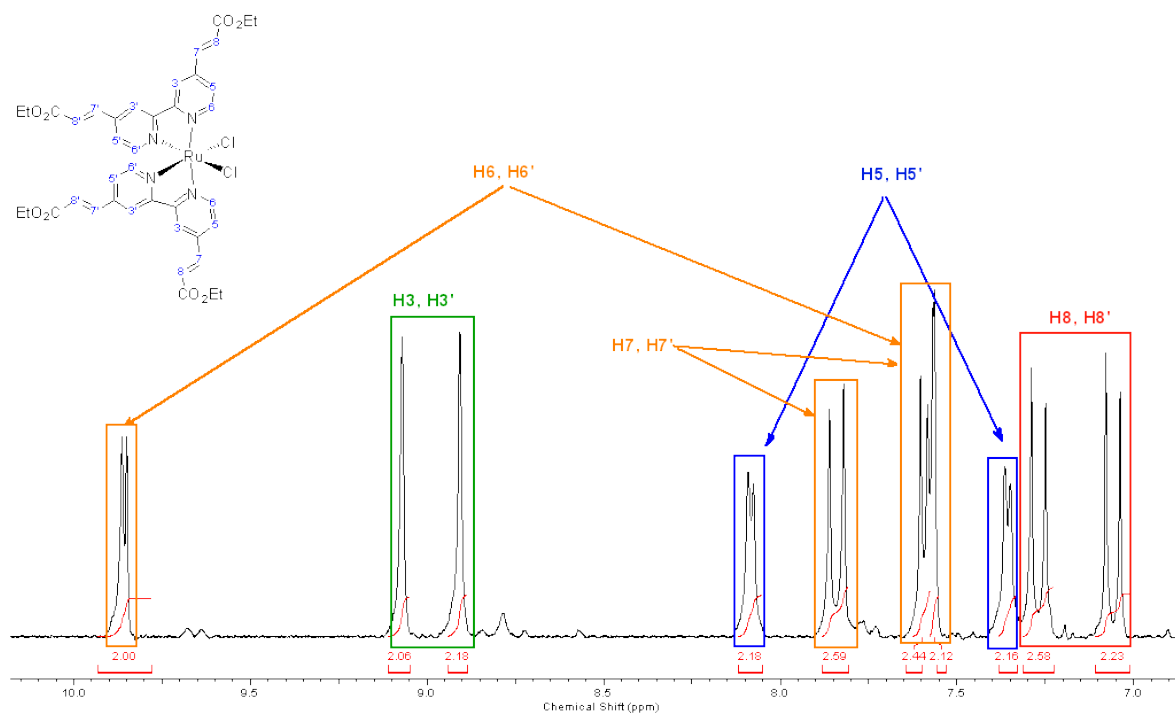


Abbildung 124: Aromatischer Bereich des $^1\text{H-NMR}$ Spektrums des Precursors **36** (DMSO-d_6 , 400 MHz)

4.2.3 UV-Vis Messungen

Die UV-Vis Messungen der Precursor Moleküle wurde in Ethanol durchgeführt. Da die Precursor-Moleküle (**35**) und (**36**) auch Ruthenium in der Oxidationsstufe +III enthalten, wurden diese vor der Messung mit etwas L-(+)-Ascorbinsäure versetzt.

Die intensiven Banden zwischen 250 und 300 nm können den LC $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergängen zugeordnet werden. Entgegen der Erwartungen können keine Banden im sichtbaren Wellenlängenbereich des Spektrums aufgenommen werden. Dies ist mit der hohen Verdünnung der Proben zu erklären. Banden im sichtbaren Bereich der UV-Vis Spektren könnten den MLCT-Übergängen der Ruthenium-Verbindungen zugeordnet werden.

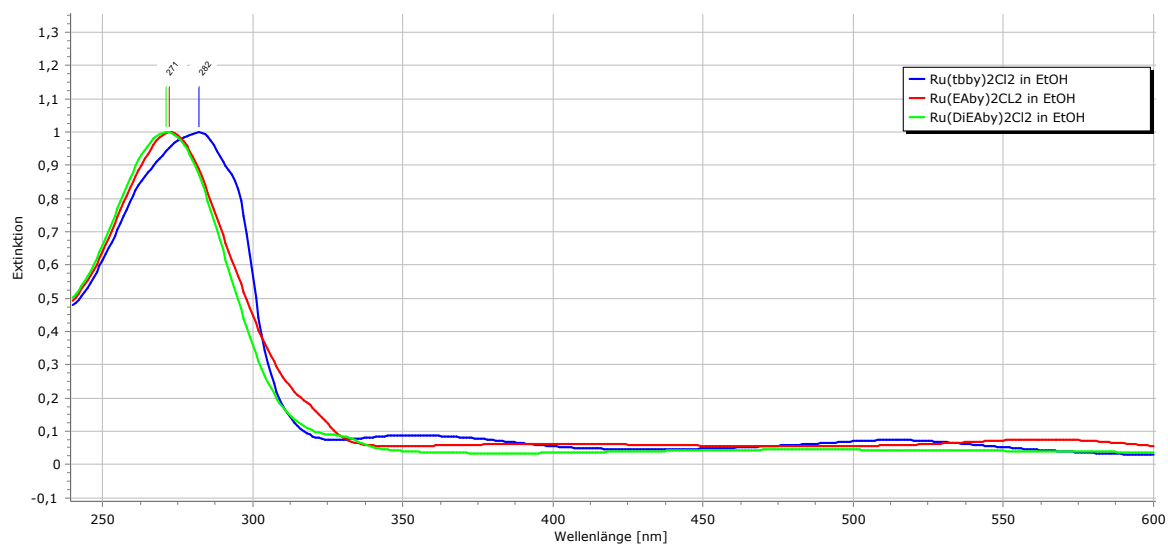


Abbildung 125: UV-Vis Spektren der Precursor Moleküle (34-36) in Ethanol

4.3 RutheniumPolypyridin-Komplexe

4.3.1 Synthese

4.3.1.1 Synthese der Ruthenium-Komplexe auf $Ru(tbby)_2Cl_2$ Basis

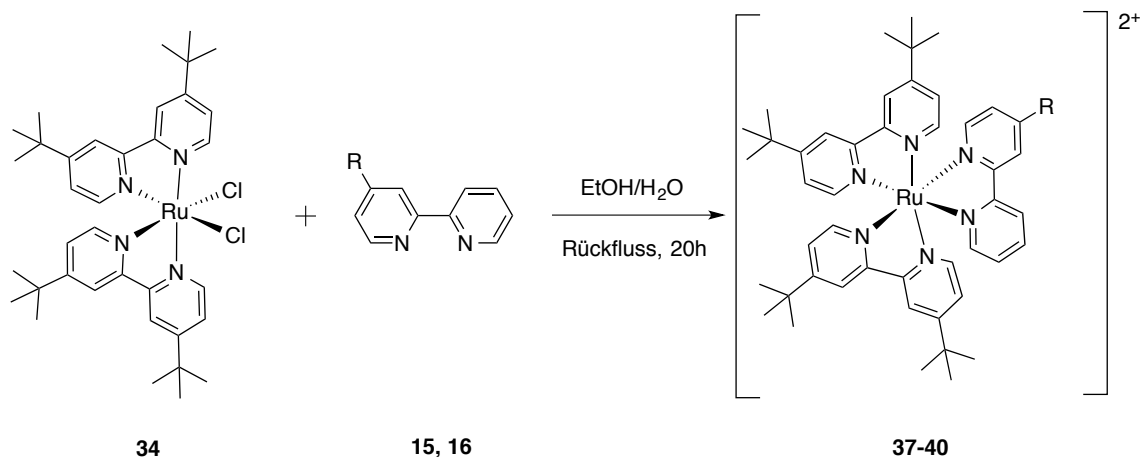


Abbildung 126: Übersicht zur Synthese der Ruthenium-Polypyridin-Komplexe auf $Ru(tbby)_2Cl_2$ -Basis

Zur Anbindung des dritten (unterschiedlichen) Liganden an den Ruthenium-Komplex wurde dieser im Verhältnis 1:1 in einer Mischung aus Ethanol und Wasser (4:1) für 20 Stunden zum Rückfluss erhitzt^[13]. Die Lösung änderte dabei ihre Farbe von dunkelviolett zu rot. Nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde, konnte das Produkt abgesaugt werden, um den entsprechenden Komplex mit Chlorid-Gegenionen zu erhalten.

Zum Austausch der Chlorid-Gegenionen gegen Hexafluorophosphat-Gegenionen wurde der Rückstand mit einer wässrigen Lösung aus Ammoniumhexafluorophosphat versetzt, sodass der gewünschte Komplex ausfiel und abgesaugt werden konnte.

Zur Darstellung des Ruthenium-Polypyridin-Komplexes (**39**) wurde zusätzlich eine Mikrowellensynthese entwickelt: Der Precursor und der Ligand wurden in einem Verhältnis von 1:1 in einem Gemisch aus Ethanol und Wasser (4:1) in einem Mikrowellengefäß für 100 Minuten auf 100°C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Produkt konnte abgesaugt werden. Die Ausbeute war adäquat zur klassischen Synthese

Tabelle 15 gibt einen Überblick über die synthetisierten Verbindungen und die entsprechenden Ausbeuten.

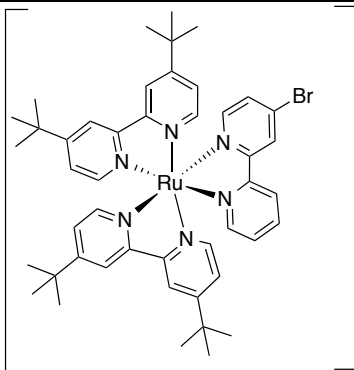
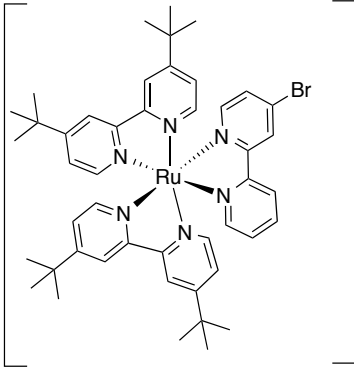
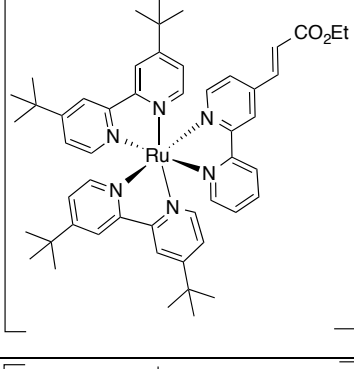
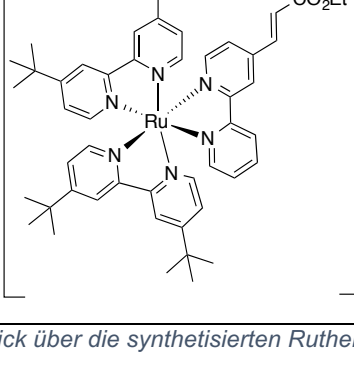
Nummer	Substanz	Bezeichnung	Ausbeute
37		[Ru(tbby) ₂ Brby]Cl ₂	90 %
38		[Ru(tbby) ₂ Brby](PF ₆) ₂	88%
39		[Ru(tbby) ₂ EAby]Cl ₂	91%
40		[Ru(tbby) ₂ Brby](PF ₆) ₂	90%

 Tabelle 15: Überblick über die synthetisierten Ruthenium-Polypyridin-Komplexe auf Basis des Ru(ttby)₂Cl₂-Precursors

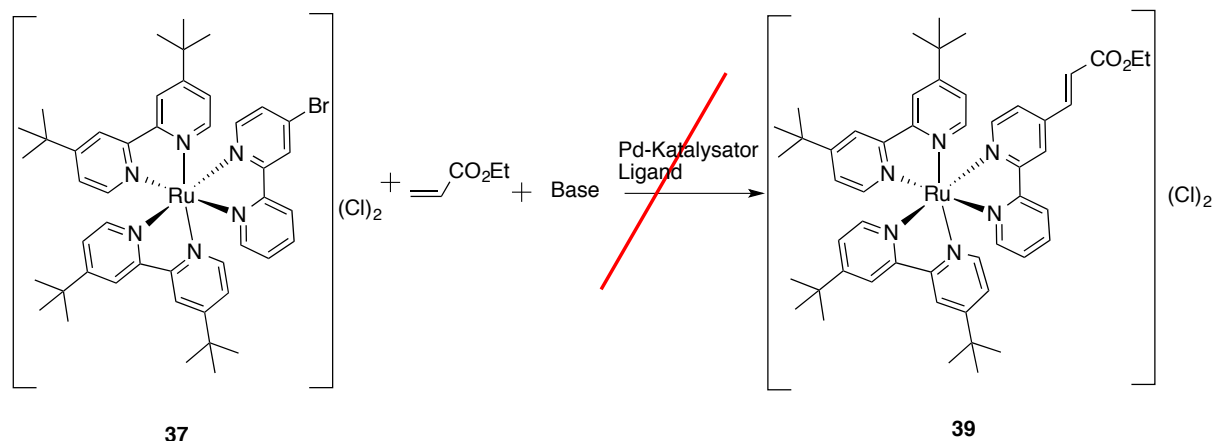
Exkurs: Heck-Kupplung am Komplex


Abbildung 127: Möglicher Syntheseweg zum Zielkomplex 39 durch eine Heck-Kupplung

Auf Grund der Annahme, dass eine Heck-Kupplung am Liganden durch eine Katalysator-Desaktivierung infolge von Komplexierungsreaktionen nicht erfolgreich verlaufen kann, wurden einige Versuche zur Heck-Kupplung am Komplex durchgeführt (vgl. Abbildung 127 und Tabelle 16).

Nr.	Katalysator	Ligand	Base	Lösungsmittel	Reaktionszeit/ Temperatur
1	Pd(PPh ₃) ₄	PPh ₃	TEA	Toluol	90h, 80°C
2	Pd(PPh ₃) ₄	PPh ₃	DIPA	Toluol	24h, 80°C
3	Pd(PPh ₃) ₄	PPh ₃	DIPA	DMF	72h, 55°C

Tabelle 16: Übersicht über die Reaktionsbedingungen der durchgeführten Heck-Kupplungen am Komplex

Allgemein wurden die Versuche unter Stickstoffatmosphäre in geschlossenen Schlenk-Gefäßen durchgeführt. Die Katalysatorkonzentration betrug jeweils 5 mol%, die Ligandenkonzentration 2 mol%. Das Verhältnis zwischen den Edukten betrug 1:1 und die Base wurde in einem Verhältnis von 1:2 im Vergleich zum Lösungsmittel genutzt.

Die Reaktionskontrolle gestaltete sich allgemein schwierig. Während des Reaktionsverlaufes konnte keine Farbänderung der Reaktionslösung beobachtet werden. Eine DC-Kontrolle mit verschiedenen Laufmittelgemischen und verschiedenen stationären Phasen lieferte kein eindeutiges Ergebnis. NMR-Spektroskopische Untersuchungen zeigten die Entstehung vieler Nebenprodukte an. Eine Aufreinigung des entstandenen Reaktionsgemisches durch Säulenchromatographie war nicht erfolgreich, sodass dieser Ansatz nicht zum gewünschten Zielkomplex führte und nicht weiter verfolgt wurde.

Kristallstruktur von $[\text{Ru}(\text{tbby})_2\text{EABy}]\text{Cl}_2$ (**39**)

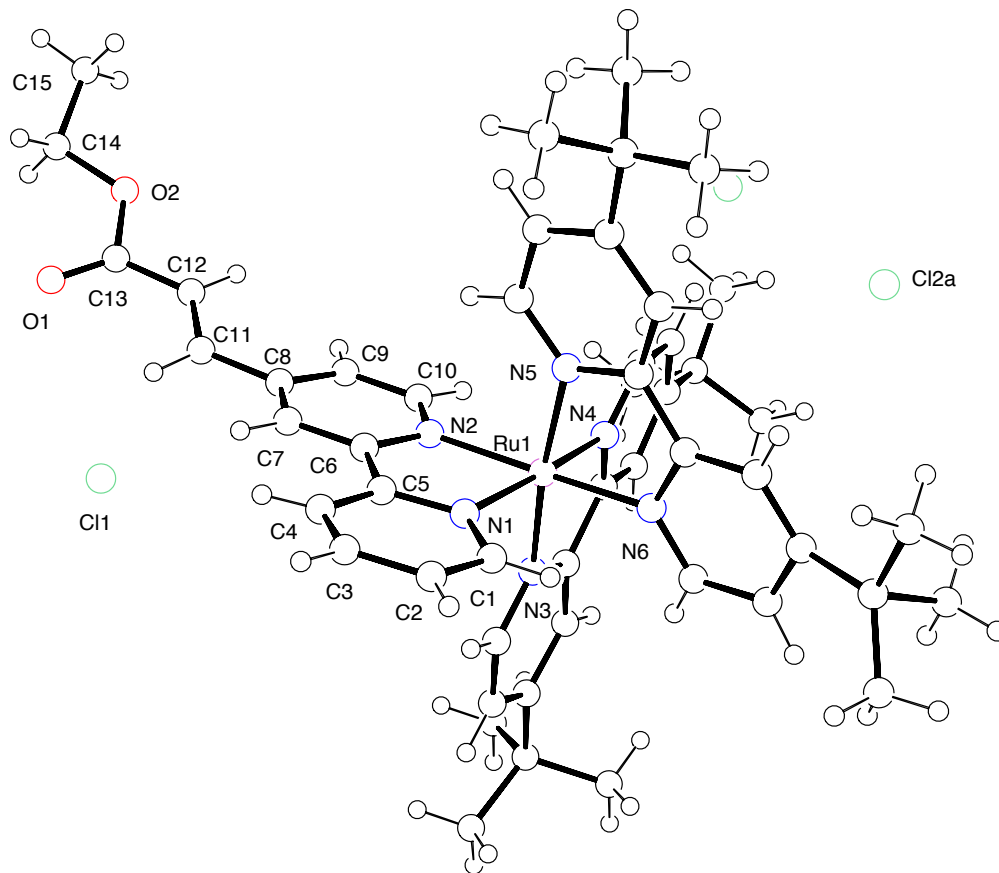


Abbildung 128: Motiv der Molekülstruktur von von $[\text{Ru}(\text{tbby})_2\text{EABy}]\text{Cl}_2$ (**39**)

Es konnte eine Kristallstruktur von von $[\text{Ru}(\text{tbby})_2\text{EABy}]\text{Cl}_2$ (**39**) erhalten werden. Es ergibt sich auf Grund der schlechten Kristallqualität jedoch nur ein Strukturmotiv.

4.3.1.2 Synthese der Ruthenium-Komplexe zur photokatalytischen Wasserstoffproduktion

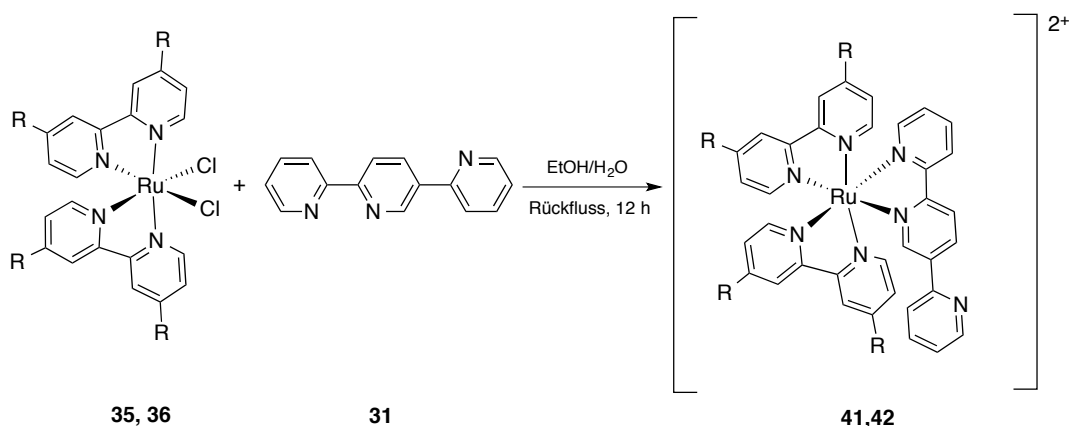


Abbildung 129: Übersicht zur Darstellung der Ruthenium-Komplexe zur photokatalytischen Wasserstoffproduktion

Zum Zweck der photokatalytischen Wasserstoffproduktion ist es nötig, das Design des Ruthenium-Polypyridin-Komplexes anzupassen. Um während der photokatalytischen Wasserstoffproduktion Elektronenübertragungsreaktionen vom zentralen Rutheniumatom zum peripheren katalytisch aktiven Palladiumatom gewährleisten zu können, ist ein Brückenligand, in diesem Fall 2,2':5'',2''-Terpyridin, nötig. Mit dem Ziel der Anbindung der Ruthenium-Polypyridin-Komplexe an Emulsionspolymere sind potentiell polymerisierbare Liganden wichtig.

Zur Anbindung des Brückenliganden wurde der entsprechende Ruthenium-Precursor (**35, 36**) mit dem Brückenliganden im Verhältnis 1:1 in einem Gemisch aus Ethanol und Wasser (4:1) über Nacht zum Rückfluss erhitzt^[13]. Die Lösung veränderte dabei ihre Farbe von dunkelviolet zu rot. Nachdem das Lösungsmittel weitestgehend entfernt wurde, wurde der Rückstand mit einer wässrigen Ammonium-Hexafluorphosphat-Lösung versetzt, sodass das Zielprodukt als Niederschlag ausfiel und abgesaugt wurde.

Besonders bei der Zielverbindung (**41**) sind theoretisch 8 verschiedene Isomere des Komplexes möglich:

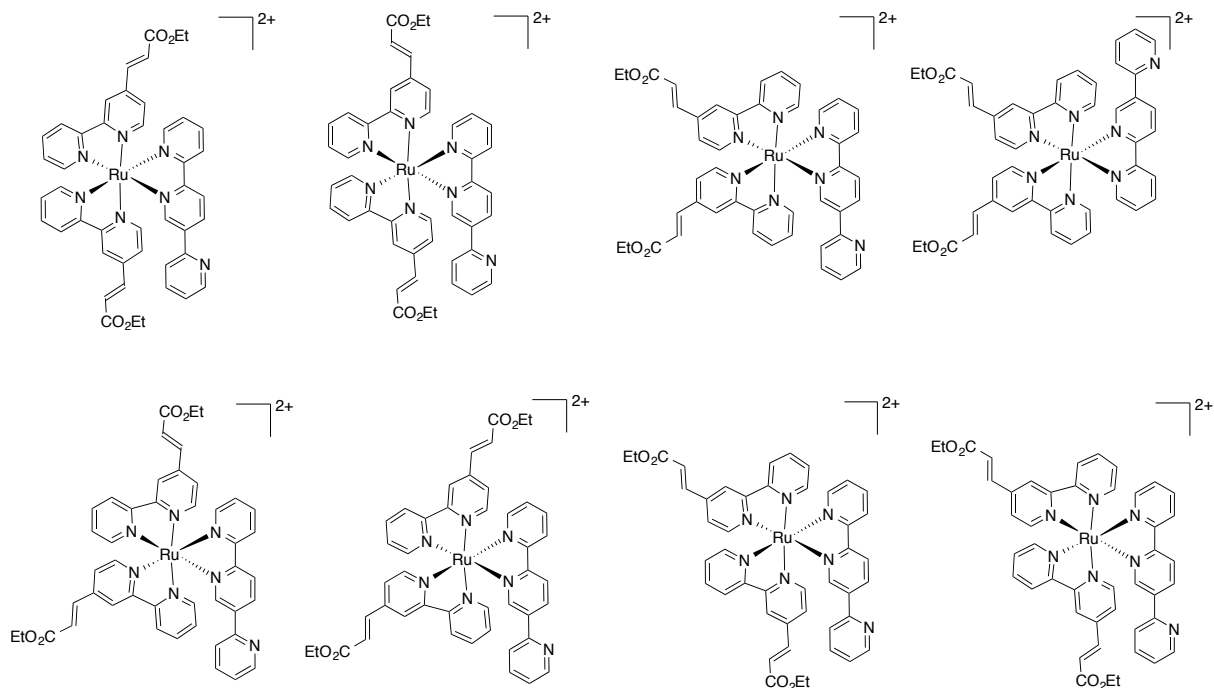


Abbildung 130: Theoretisch mögliche Isomere der Zielverbindung 41

Mit Hilfe von HPLC wurde versucht, die Anzahl der tatsächlich vorhandenen Isomere zu bestimmen (vgl. dazu Abschnitt 4.3.3).

4.3.2 Charakterisierung der synthetisierten Ruthenium-Polypyridin-Komplexe

Die Charakterisierung der synthetisierten Ruthenium-Polypyridin-Komplexe wurde mit Hilfe von NMR und MS durchgeführt. Die UV-Vis und Emissionsspektren sind in Abschnitt 4.6 zu finden.

a) $[Ru(\text{tbby})_2\text{Brby}]^{2+}$ (37,38)

MS (ESI):

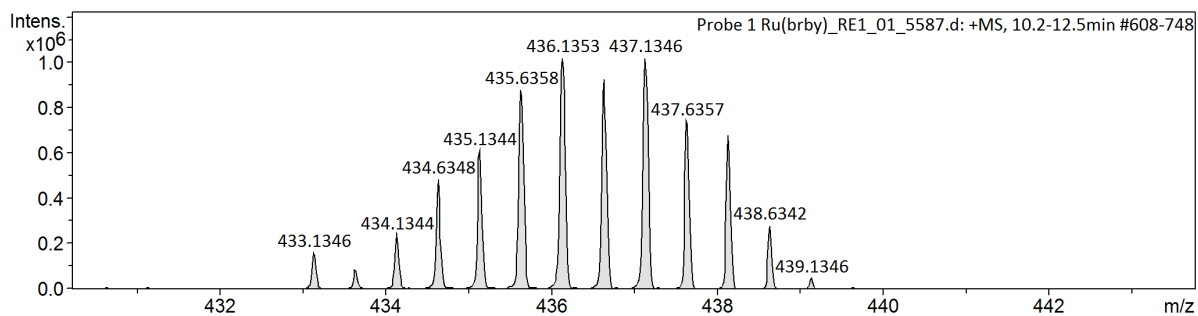


Abbildung 131: Isotopenverteilung des Massenspektrums $[Ru(\text{tbby})_2\text{Brby}]^{2+}$

m/z (brechnet): 436.14 (100.0%), 437.13 (97.3%), 438.13 (57.4%), 435.64 (54.1%)

Das hochauflösende Massenspektrum des Zielmoleküls (**37**) entspricht der berechneten Isotopenverteilung (vgl. Abbildung 131).

NMR

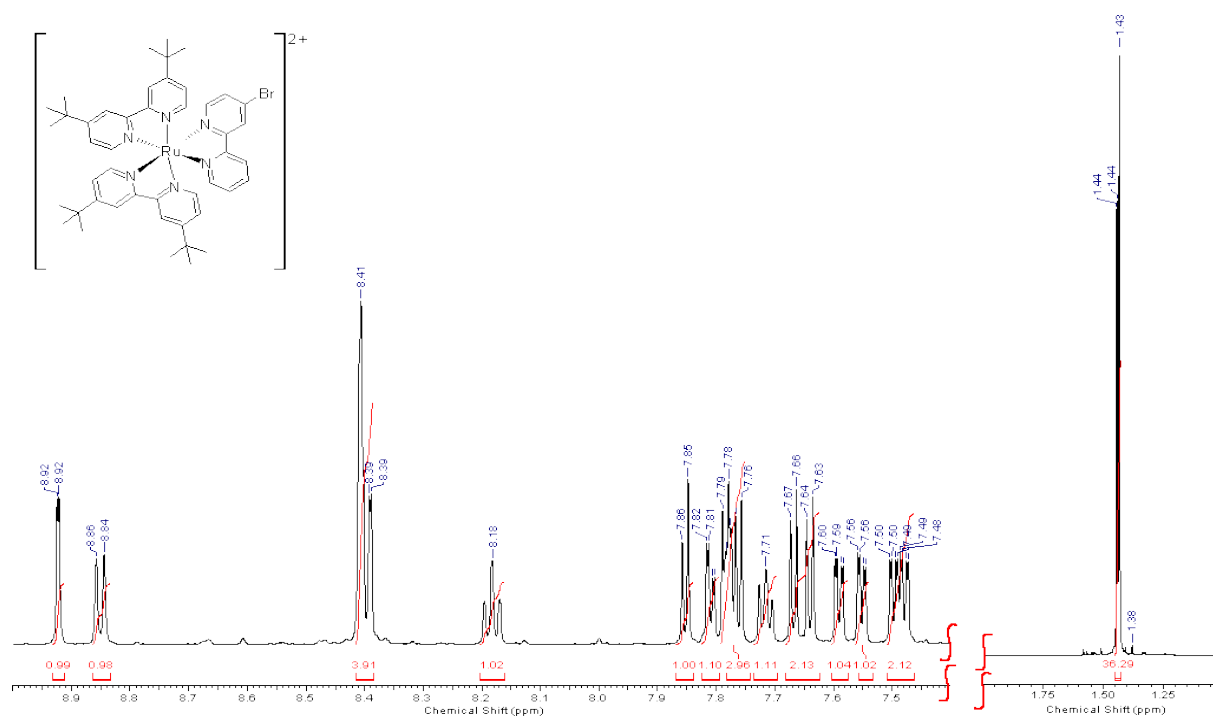


Abbildung 132: 1H -NMR Spektrum $Ru(tbbpy)_2Brby^{2+}$ ($CDCl_3$, 600 MHz) (Ausschnitte aus dem aromatischen und aliphatischen Bereich des Spektrums)

Die Integration des 1H -NMR-Spektrums des Komplexes (**37**) zeigt 19 Protonen im aromatischen Bereich und 36 Protonen der tertiären Butylgruppen im aliphatischen Bereich an. Dies stimmt mit den erwarteten Werten überein.

b) $[\text{Ru}(\text{tbby})_2\text{EAby}]^{2+}$ (39,40)

MS(ESI)

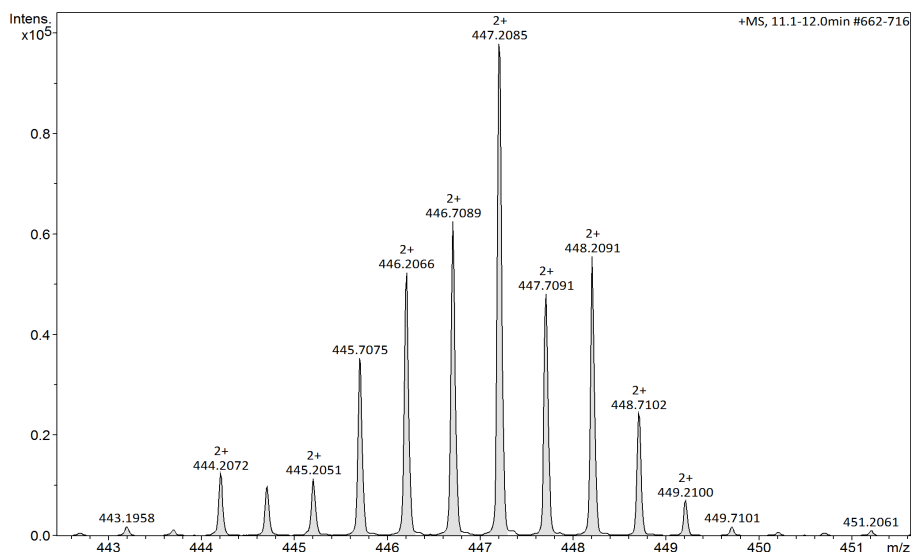


Abbildung 133: Isotopenverteilung des Massenspektrums $[\text{Ru}(\text{tbby})_2\text{EAby}]^{2+}$

m/z (berechnet): 446.20 (100.0%), 447.20 (59.0%), 446.70 (55.2%), 445.70 (54.1%)

Die Isotopenverteilung des hochauflösenden Massenspektrums der Zielverbindung zeigt eine Variation der Intensitäten der einzelnen Peaks im Vergleich zu den berechneten Werten. Es ist jedoch trotzdem davon auszugehen, dass es sich um die gewünschte Zielverbindung handelt.

NMR

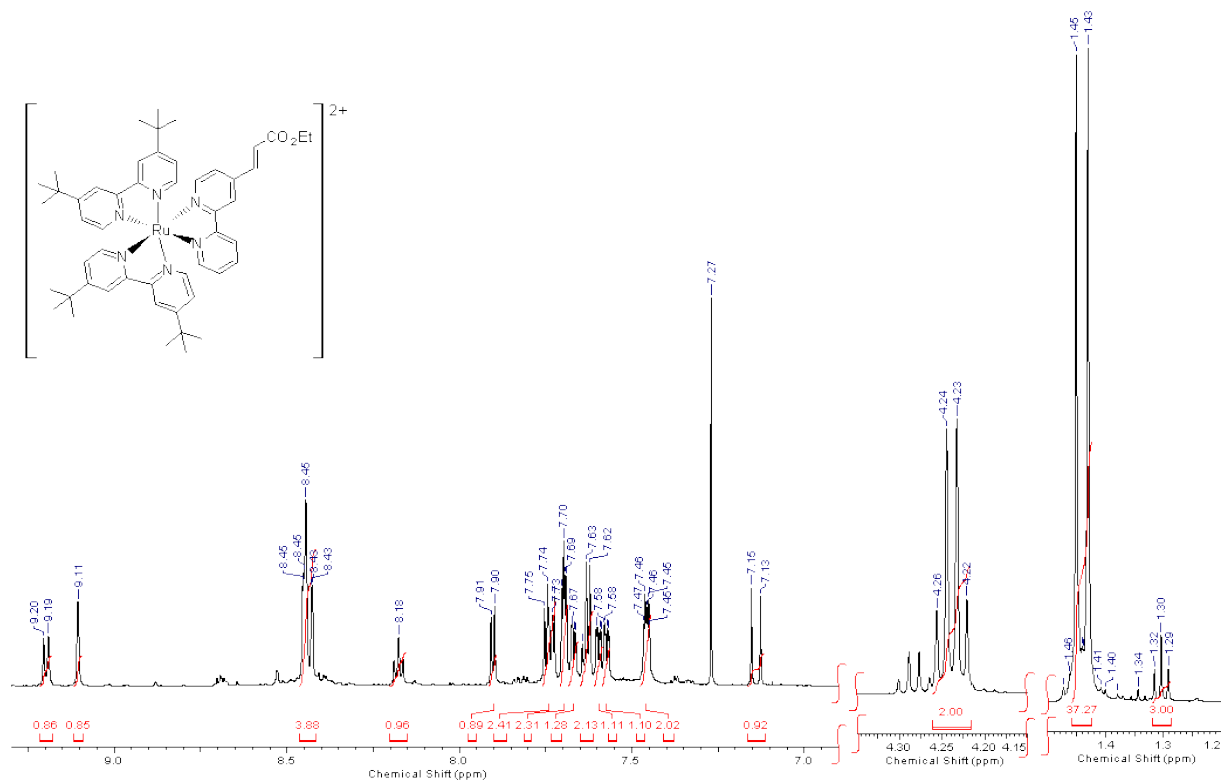


Abbildung 134: $^1\text{H-NMR}$ der Zielverbindung 39 (CDCl₃, 600 MHz) (Ausschnitt aus dem aromatischen und den jeweiligen aliphatischen Bereichen des Spektrums)

Die Integration des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums der Zielverbindung (39) stimmt mit der Anzahl der Protonen überein. Es sind 20 Protonen im aromatischen Bereich, 36 Protonen im aliphatischen Bereich der *tert*-Butyl-Gruppe und 2+3 Protonen der Estergruppe im aliphatischen Bereich

 c) $[\text{Ru}(\text{EAb})_2\text{Terpy}]^{2+}$ (41)

MS (ESI)

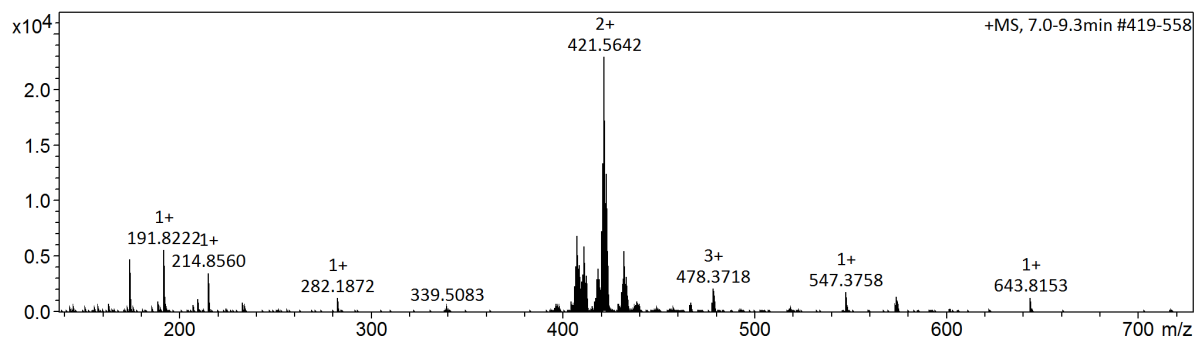


Abbildung 135: Hochauflösendes Massenspektrum der Verbindung 41

m/z (berechnet): 421.60 (100.0%), 422.61 (59.0%), 421.11 (54.1%), 422.11 (48.7%), 420.11 (40.4%)

Die Isotopenverteilung des hochauflösenden Massenspektrums von (41) entspricht der berechneten Isotopenverteilung.

NMR

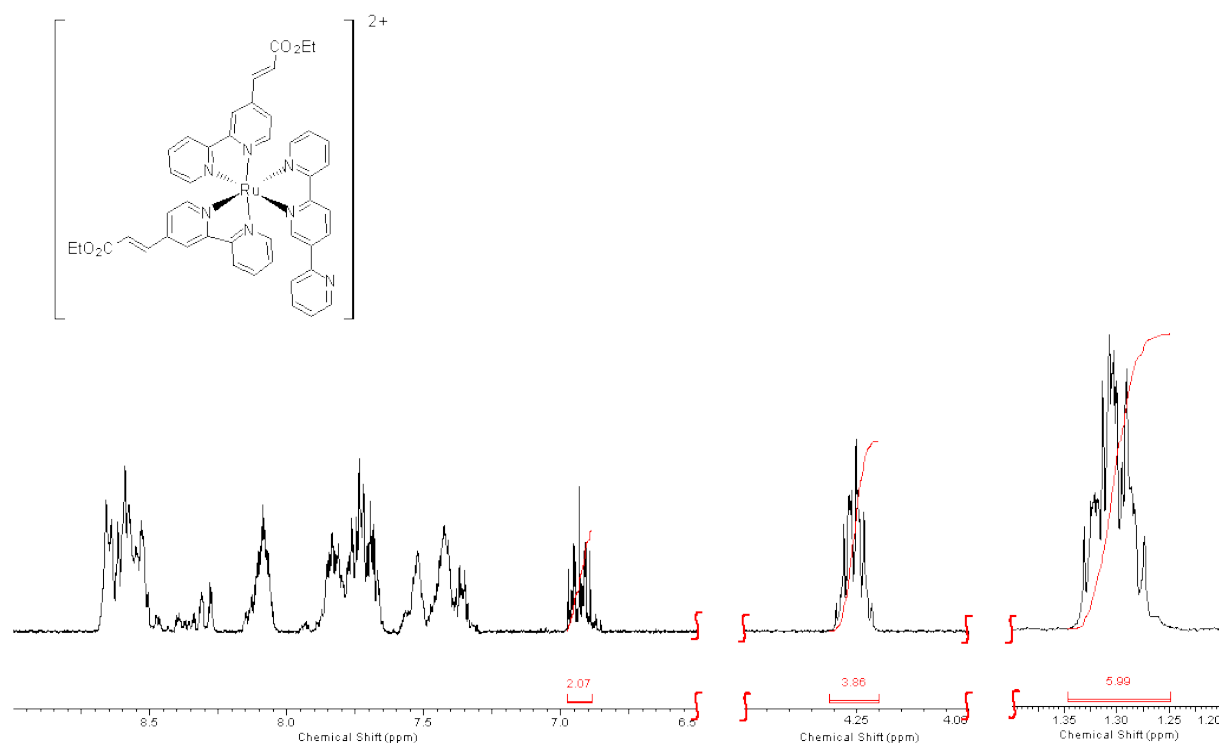


Abbildung 136: $^1\text{H-NMR}$ des Zielkomplexes 41 (Acetonitril- d_3 , 400 MHz) (Ausschnitte aus dem aromatischen und den aliphatischen Bereichen des Spektrums)

Auf Grund der vorhandenen Isomere ist eine sinnvolle Integration im aromatischen Bereich des $^1\text{H-NMR}$ nicht möglich. Somit stellt die NMR-Spektroskopie an dieser Stelle kein sinnvolles analytisches Instrument dar.

Auftrennungsversuche der Isomerenmischung mit Hilfe von HPLC und anschließender NMR-spektroskopischer Untersuchung der Phasen werden in Abschnitt 4.3.3 genauer beschrieben.

d) $[\text{Ru}(\text{DiEAb})_2\text{Terpy}]^{2+}$ (**42**)

MS (ESI)

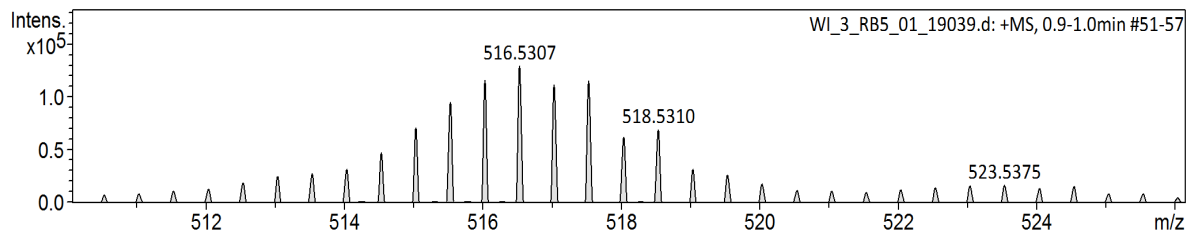


Abbildung 137: Isotopenverteilung des Massenspektrums von **42**

m/z (berechnet): 519.64 (100.0%), 520.14 (59.5%), 520.64 (59.0%), 519.14 (54.1%),
518.14 (40.4%)

Die Isotopenverteilung des hochauflösenden Massenspektrums von (**42**) entspricht der berechneten Isotopenverteilung.

NMR

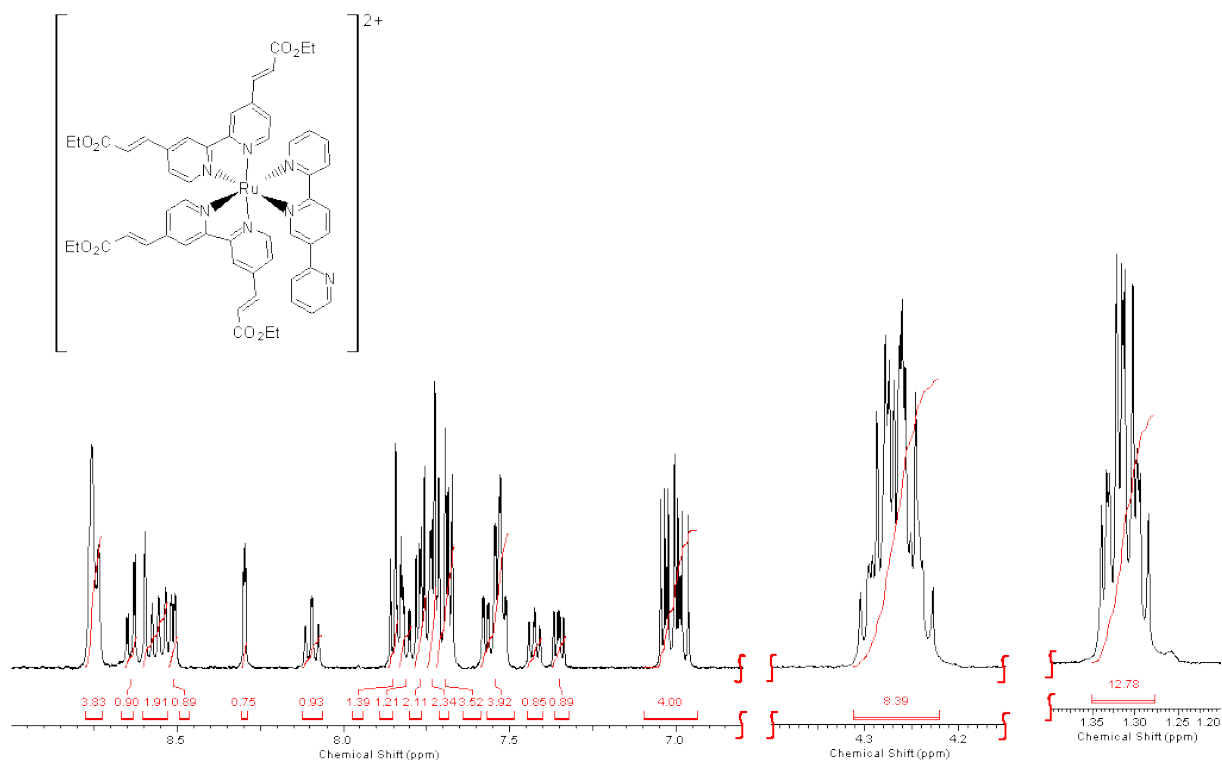


Abbildung 138: ^1H -NMR des Zielkomplexes **42** (Actonitril- d_3 , 400 MHz) (Ausschnitte aus dem aromatischen und den aliphatischen Bereichen des Spektrums)

Die Integration des $^1\text{H-NMR}$ des Zielkomplexes 42 stimmt mit der Anzahl der Protonen am Komplex überein. Im aliphatischen Bereich können 12 Protonen der CH_3 -Gruppe und 8 Protonen der CH_2 -Gruppe des Esters nachgewiesen werden. Der aromatische Bereich zeigt insgesamt 29 Protonen, was mit der erwarteten Anzahl Protonen überein stimmt.

Die charakteristischen UV-Vis-Spektren, die Emissions-spektroskopischen Daten, Extinktionskoeffizienten, Emissions-Lebenszeiten und die entsprechenden photokatalytischen Experimente der Komplexe sind in den Abschnitten 4.6 bis 4.9 zu finden.

4.3.3 HPLC Untersuchungen des Komplexes $[Ru(EAby)_2Terpy](PF_6)_2$

Auf Grund der Bildung von Isomeren während der Synthese des Zielkomplexes (**41**) (vgl. Abschnitt 4.3.1.2) wurde eine präparative Trennung mittel HPLC geprüft. Die Durchführung der präparativen Versuche wurde durch Herrn Ahmed Rashed, School of Chemical Sciences, DCU, Dublin durchgeführt. Dazu wurde eine SCX-Säule des Herstellers Phenomenex verwendet. Diese Säule wird durch an Kieselgel gebundene starke Kationenaustauschgruppen gekennzeichnet und bietet eine gute Selektivität gegenüber positiv geladenen Verbindungen⁴. Die Detektion der Phasen wurde mit Hilfe eines UV-Vis Detektors bei der Wellenlänge 280 nm gewährleistet. Als mobile Phase wurde ein Gemisch aus Acetonitril : Wasser : Methanol im Verhältnis 75:15:10 genutzt. Das Laufmittel war mit 0,14 M Kaliumnitrat versetzt. Die Durchflussrate betrug 2 mL pro Minute und pro präparativer Trennung wurden 20 μ L Probelösung injiziert.

Abbildung 139 zeigt das Chromatogramm des Rohproduktes.

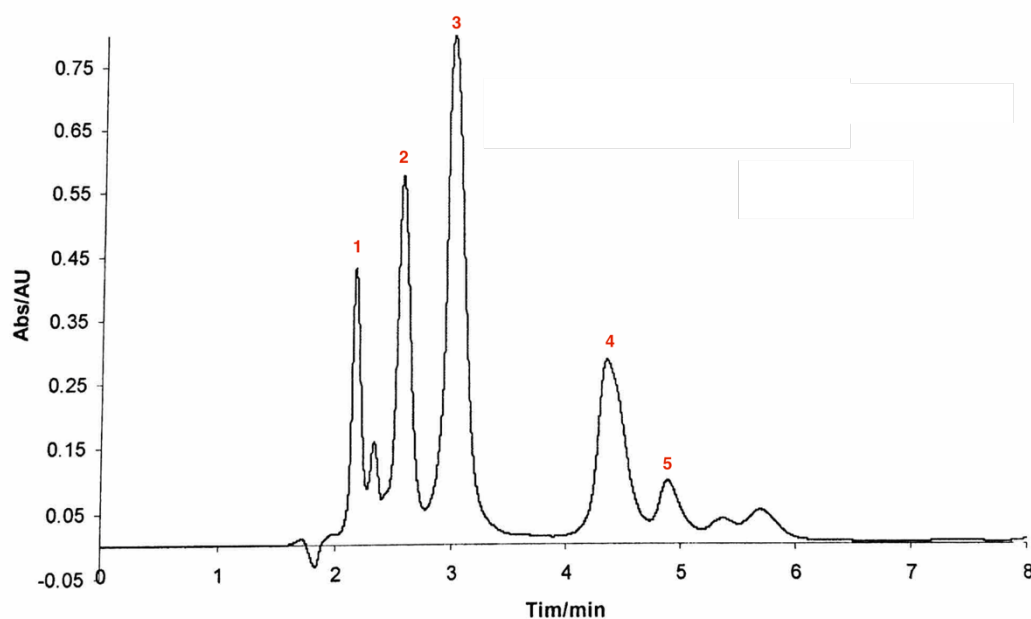


Abbildung 139: Chromatogramm des Zielkomplexes 41

Insgesamt konnten 5 Phasen mit Hilfe der HPLC getrennt werden. Diese wurden anschließend mit Hilfe von 1H -NMR-Spektroskopie untersucht.

Bei den Phasen 1, 3, 4 und 5 handelte es sich nach wie vor um Gemische. Phase 2 zeigte ein isomerenreines Produkt, welches mit Hilfe von zweidimensionaler 1H -NMR-Spektroskopie untersucht wurde (vgl. Abbildungen 140-142).

⁴ <http://www.phenomenex.com/Products/HPLCDetail/luna?culture=de> (Stand: 22.05.17)

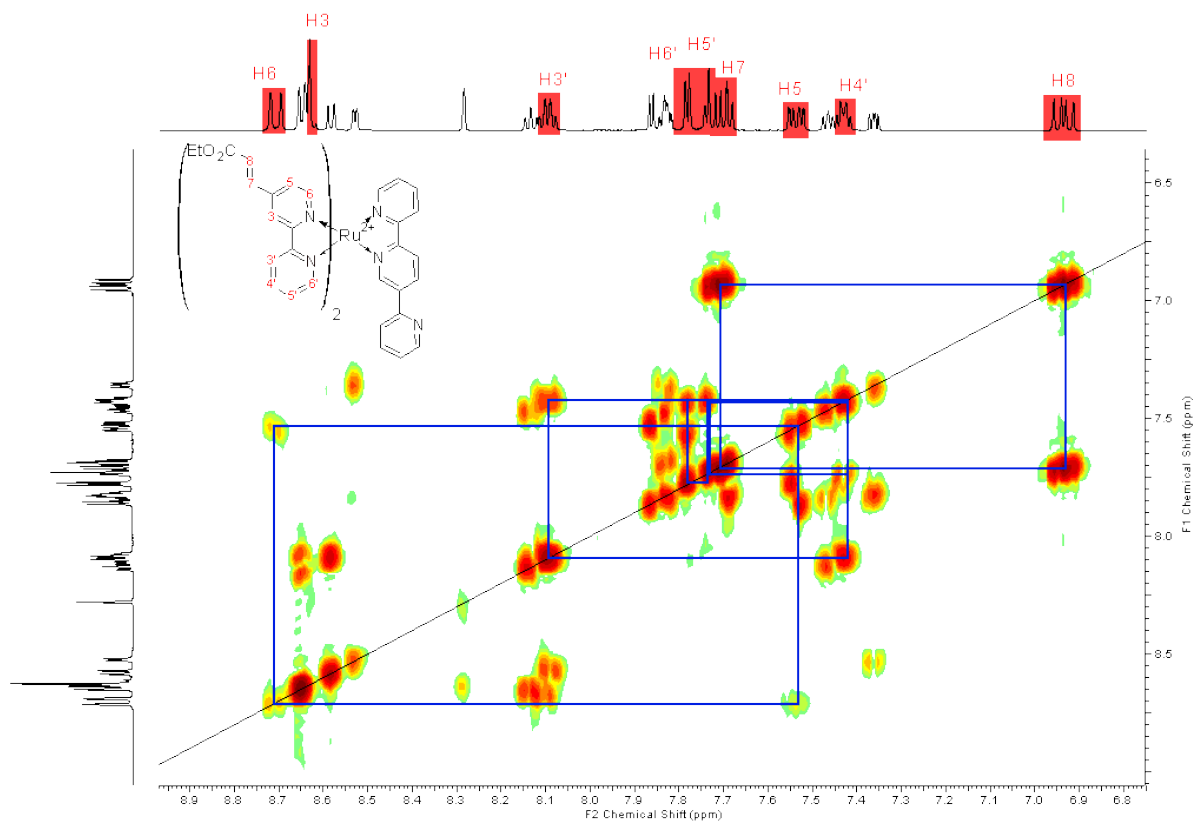


Abbildung 140: COSY-Spektrum der Phase 2, die durch die Anwendung von präparativer HPLC erhalten werden konnte, Zuordnung der Protonen des peripheren Liganden (Acetonitril-d₃, 600 Mhz)

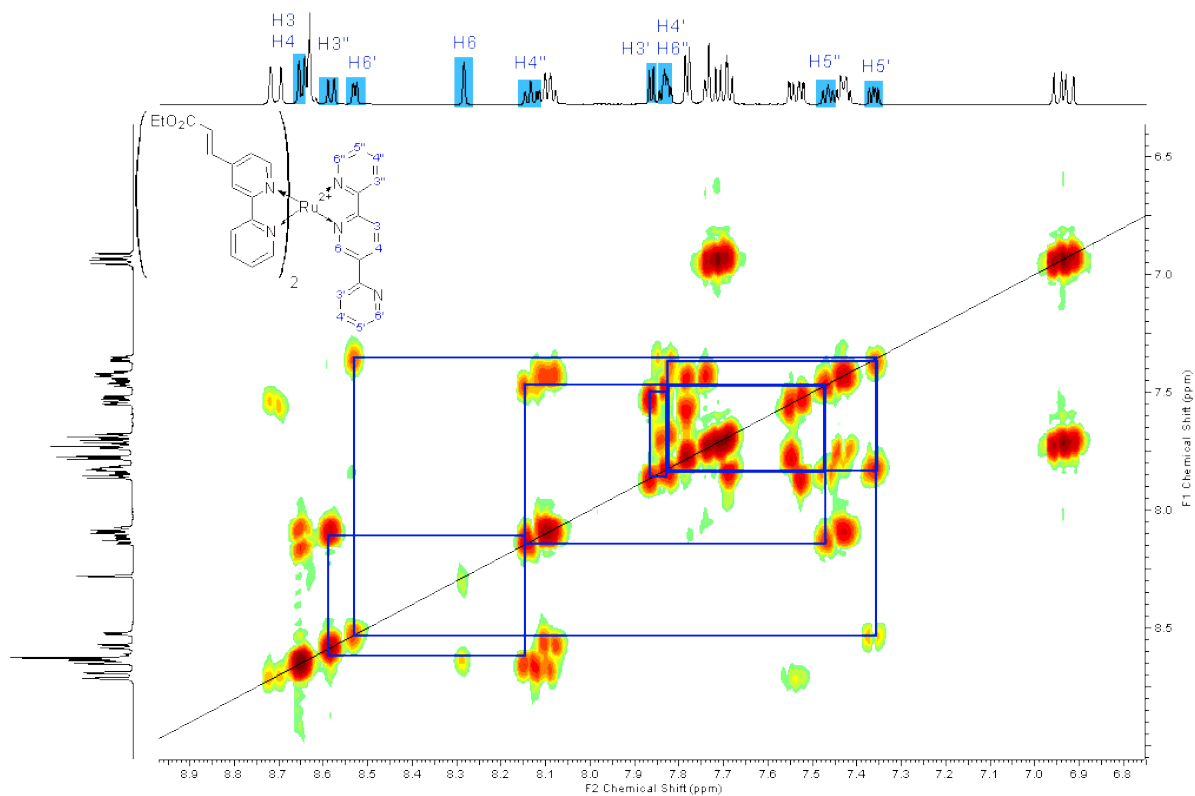


Abbildung 141: COSY-Spektrum der Phase 2, die durch die Anwendung von präparativer HPLC erhalten werden konnte, Zuordnung der Protonen des Brückenliganden (Acetonitril-d₃, 600 Mhz)

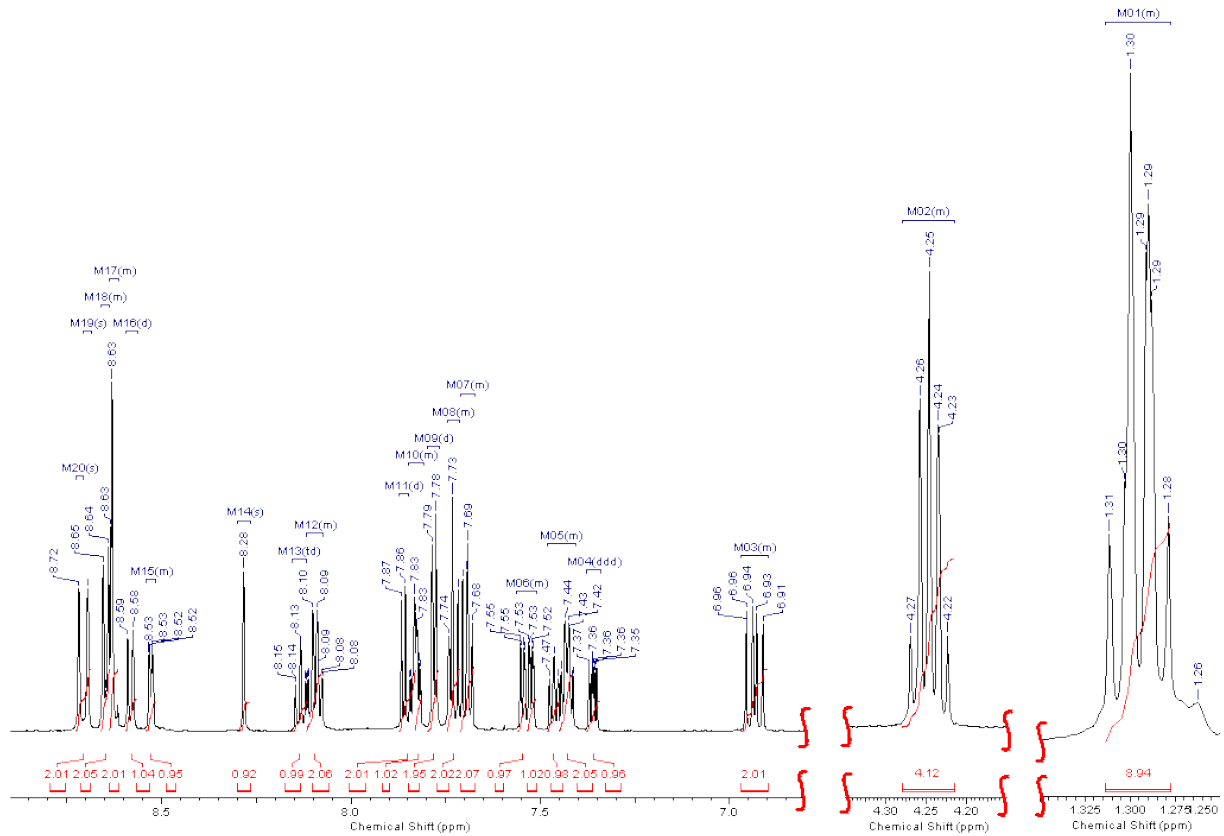


Abbildung 142: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Phase 2, die durch die Anwendung von präparativer HPLC erhalten werden konnte, jeweils Ausschnitte aus dem aromatischen sowie den aliphatischen Bereichen (Acetonitril- d_3 , 600 Mhz)

4.4 Dinucleare Ruthenium-Palladium-Komplexe

Zu Anwendung als intramolekulare Photokatalysatoren zur Produktion von Wasserstoff aus Wasser ist es notwendig den Katalysator an über den Brückenliganden an den Komplex zu binden.

4.4.1 Synthese

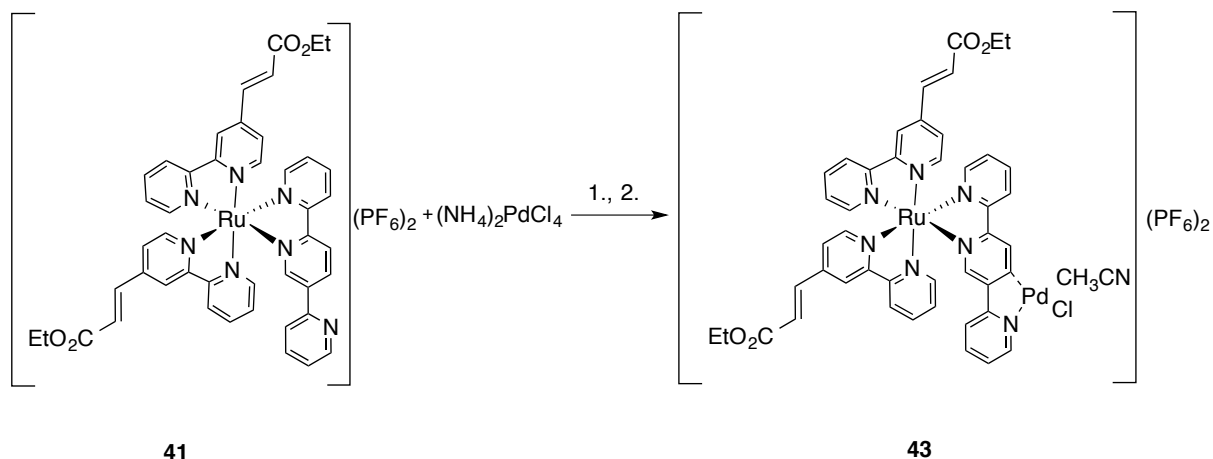


Abbildung 143: Reaktionsweg zur Darstellung des dinuclearen Komplexes 43 (Reaktionsbedingungen: 1. MeOH, Rückfluss 48h; 2. Umkristallisation in Aceton/Acetonitril)

Die Darstellung der dinuclearen Ruthenium-Palladium-Komplexe wurde gemäß der Literaturgrundlage^[15] durchgeführt. Eine Lösung des Ruthenium-Komplexes (**41**) bzw. (**42**) in Methanol wurde vorsichtig zu einer Lösung $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ getropft. Dabei fiel zunächst ein Niederschlag aus, der sich bei Temperaturerhöhung wieder löste. Die rote Lösung wurde für 48 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nachdem die Lösung abgekühlt war, wurde sie mit *n*-Hexan versetzt, sodass ein dunkelroter Niederschlag ausfiel, der abfiltriert werden konnte. Dieser wurde zuletzt zwecks des Ligandenaustauschs am Palladium-Katalysator in einer Mischung aus Aceton : Acetonitril (1:1) umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 80% bei (**43**) und 81% bei (**44**).

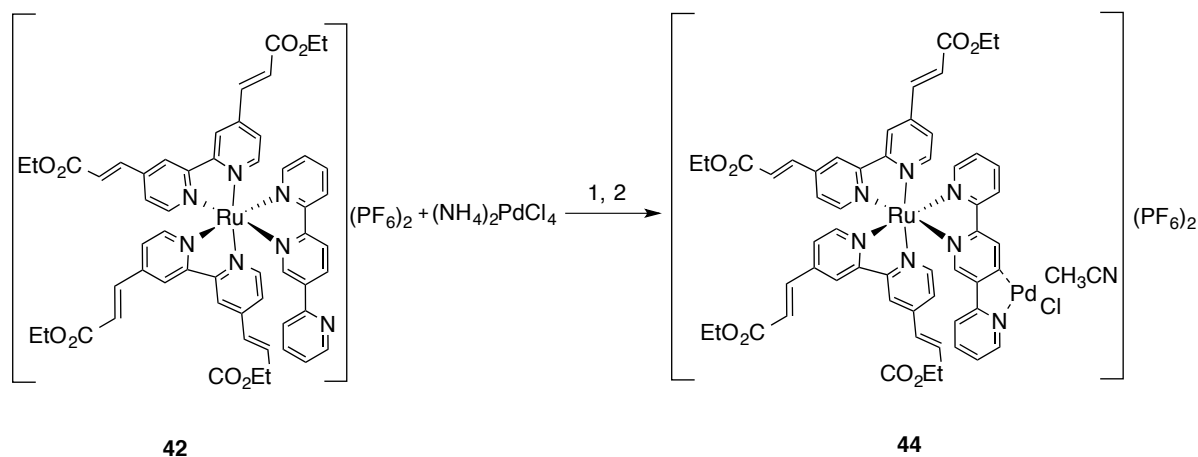


Abbildung 144: Reaktionsweg zur Darstellung des dinuclearen Komplexes 44 (Reaktionsbedingungen: 1. MeOH, Rückfluss 48h; 2. Umkristallisation in Aceton/Acetonitril)

4.4.2 Charakterisierung der synthetisierten Produkte

Die Charakterisierung der Produkte fand mit Hilfe von NMR statt. Allgemein ist die Analyse mit Hilfe von NMR-Spektroskopie in diesem Fall wenig aussagekräftig, da auf Grund von Isomeren und Signalüberlagerungen keine einzelnen Signale für alle Protonen aufgelöst werden können. Der einzige Unterschied zwischen den Monomeren der Ruthenium-Polypyridin-Komplexe und den dinuclearen Ruthenium-Palladium-Komplexen besteht im Fehlen eines Protonen Signals des Brückenliganden. Gleichzeitig sollte jedoch eine leichte Tieffeld-Verschiebung der Protonen in 5-Position und 6'-Position des Brückenliganden stattfinden.

Dementsprechend ist es sinnvoller die UV-Vis-Spektren, Emissions-Spektren und Emissions-Lebenszeiten der angeregten Zustände ($^3\text{MLCT}$) der mononuclearen und dinuclearen Komplexe zu vergleichen.

Die charakteristischen UV-Vis-Spektren, die Emissions-spektroskopischen Daten, Extinktionskoeffizienten, Emissions-Lebenszeiten der angeregten Zustände ($^3\text{MLCT}$) und die entsprechenden photokatalytischen Experimente der Komplexe sind in den Abschnitten 4.6 bis 4.9 zu finden.

a) $[\text{Ru}(\text{EAby})_2\text{TerpyPd}(\text{ACN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ (**43**)

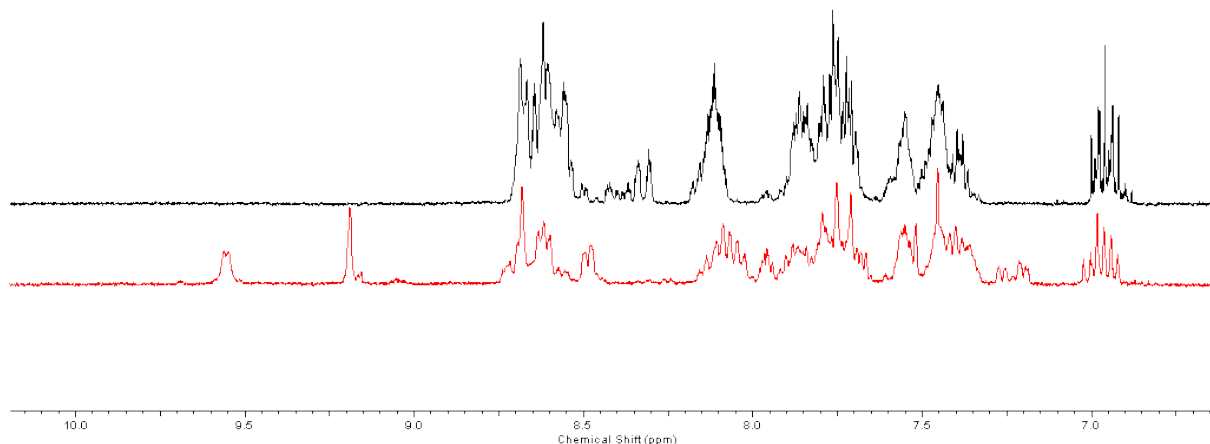


Abbildung 145: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ des monomeren Ruthenium-Polypyridin-Komplexes **41** (schwarz) mit dem dinuclearen Ruthenium-Palladium-Komplex **43** (rot) (ACN-d_3 , 600 MHz)

Der Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spekten des monomeren Ruthenium-Polypyridin-Komplexes (**41**) mit dem Reaktionsprodukt nach der Umsetzung mit dem Katalysator zeigt eine Tieffeld-Verschiebung zweier Protonen an. Eine sinnvolle Integration ist auf Grund der vorhandenen Isomere und damit der Signalüberlagerung nicht sinnvoll.

b) $[\text{Ru}(\text{DiEAby})_2\text{TerpyPd}(\text{ACN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ (**44**)

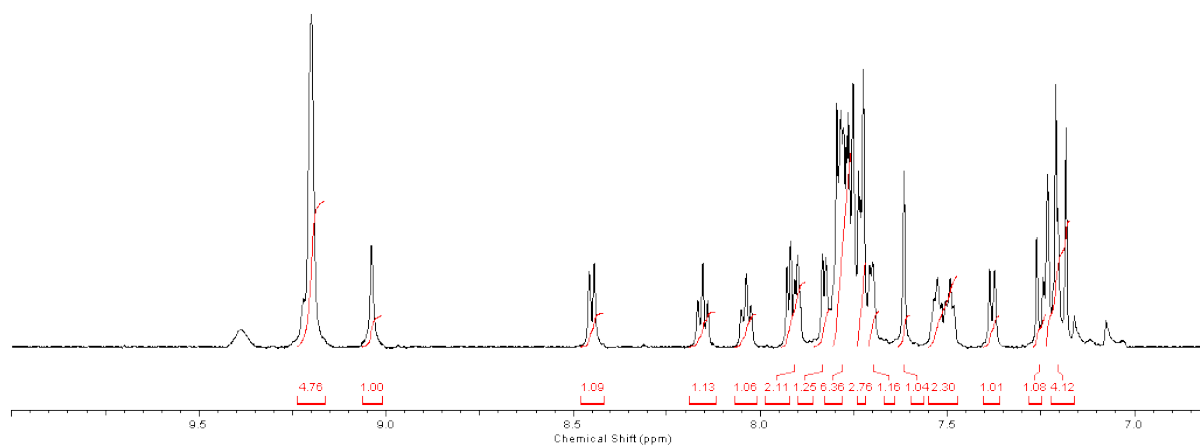


Abbildung 146: $^1\text{H-NMR}$ des dinuclearen Ruthenium-Palladium-Komplexes **44** (DMSO-d_6 , 600 MHz)

Die Anzahl der detektierten Protonen stimmt mit der erwarteten Anzahl an Protonen überein. Gleichzeitig ist eine Tieffeld-Verschiebung einiger Protonen zu sehen, sodass davon ausgegangen werden kann, dass das Zielprodukt erhalten wurde.

4.5 Anbindung von Photokatalysatoren an Emulsionspolymere

Die Anbindung der Ruthenium-Polypyridin-Komplexe soll über die Acrylat-Seitenkette des 2,2'-Bipyridin Liganden geschehen. Zwar ist das Verfahren zur Emulsionspolymerisation aus den eigenen Vorarbeiten bereits bekannt^[7], jedoch muss zunächst geprüft werden, welche Monomermischung der Acrylate verwendbar ist, bevor eine passende Applikationsart der Ruthenium-Polypyridin-Komplexe ausgearbeitet werden kann. Zusätzlich muss eine passende Analysemethode gefunden werden, um feststellen zu können, ob lediglich eine Mischung oder eine tatsächliche chemische Bindung vorliegt. Aus diesen Gründen wurden zunächst Vorversuche zur Polymerisation mit $[\text{Ru}(\text{tbby})_2\text{EAby}]\text{Cl}_2$ (**39**) durchgeführt.

4.5.1 Vorversuche zur Polymerisation der Ruthenium-Komplexe

Die Vorversuche zur Polymerisation der Ruthenium-Komplexe wurden mit $[\text{Ru}(\text{tbby})_2\text{EAby}]\text{Cl}_2$ (**39**) durchgeführt. Zum einen hat diese Verbindung nur eine polymerisierbare Einheit, sodass keine vernetzende Wirkung innerhalb der Polymere zu erwarten ist. Zum anderen ist diese Verbindung besonders gut wasserlöslich, sodass sie im Polymerisationsmedium Wasser gelöst und zugegeben werden kann.

Gleichzeitig sollten durch die Vorversuche weitere Fragen geklärt werden:

- a) Welche Acrylat-Monomermischung ist besonders für die Polymerisation von Ruthenium-Polypyridin-Komplexen geeignet?
- b) Welche Ansatzgröße zur Emulsionspolymerisation ist passend und welcher Anteil Ruthenium-Polypyridin-Komplex sollte gewählt werden?
- c) Welche Methoden eignen sich zur Analyse der entstandenen Emulsionspolymere?
- d) Auf welche Art und Weise können die Ruthenium-Polypyridin-Komplexe während der Emulsionspolymerisation appliziert werden?

4.5.1.1 *Auswahl der Monomermischung zur Emulsionspolymerisation*

Zu berücksichtigende Faktoren bei der Auswahl der Monomermischung sind die Bildung einer stabilen Emulsion ohne Konglomerate, die Analysierbarkeit durch NMR-Spektroskopie und die Löslichkeit der Ruthenium-Komplexe in der Monomermischung.

Die Eigenschaften der Emulsionspolymere können durch die Monomere stark beeinflusst werden. In dieser Arbeit sollen primär jedoch nicht die Eigenschaften der Emulsionspolymere im Fokus stehen, sondern die prinzipielle Möglichkeit der Anbindung von Ruthenium-Polypyridin-Komplexen an Emulsionspolymere gezeigt werden.

Als Monomere standen Acrylsäure, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäure, Methacrylsäuremethylester und Methacrylsäureethylester zu Auswahl. Es ist bereits bekannt, dass zur Darstellung von 30%igen Acrylat-Emulsionen gute Ergebnisse bezüglich stabilen Emulsionen unter den gegebenen Bedingungen mit einer Mischung aus 11% Acrylsäuremethylester, 11% Acrylsäureethylester und 7,5% Acrylsäure erreicht werden. Ähnliche Ergebnisse konnten für eine Mischung aus 17% Methacrylsäuremethylester und 13% Methacrylsäureethylester erreicht werden^[7].

Zunächst wurden deshalb Polymerisationsversuche mit zwei verschiedenen Monomer-Mischungen durchgeführt und mit Hilfe der NMR-Spektroskopie untersucht. Anschließend wurden erste Polymerisationsversuche mit $[\text{Ru}(\text{tbby})_2\text{EAby}]\text{Cl}_2$ (**39**) in beiden Monomer-Mischungen durchgeführt.

Mischung 1: Methacrylsäuremethylester (0,135 mol), Methacrylsäureethylester (0,118 mol), Acrylsäure (0,042 mol)

Die Polymerisation der Monomere wurde gemäß der Literaturgrundlage^[7] durchgeführt und lieferte eine stabile Emulsion ohne Konglomerate. Nachdem eine Probe der Emulsion für ca. 24 Stunden bei 80°C getrocknet wurde, konnte sie in Aceton- d_6 gelöst werden, sodass ein ^1H -NMR aufgenommen werden konnte. Wie zu erwarten, zeigten sich nur Signale im aliphatischen Bereich des NMR-Spektrums.

In einem zweiten Schritt wurde die Polymerisation wiederholt und nach ca. 3,5 Stunden Reaktionszeit wurden 0,13 mmol (125 mg) $[\text{Ru}(\text{tbby})_2\text{EAby}]\text{Cl}_2$ (**39**) in ca. 1 mL Wasser gelöst und über einen Zeitraum von ca. 30 Minuten mit Hilfe einer Spritze vorsichtig hinzu getropft. Es bildeten sich einige Konglomerate in der Emulsion, an den Reaktorgefäßwänden und am Rührblatt. Eine Probe dieser Emulsion wurde anschließend für ca. 24 Stunden bei 80°C getrocknet und mittels ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht, indem eine gesättigte Lösung des Feststoffs im entsprechenden deuterierten Lösungsmittel gelöst wurde. Mit der angewendeten

Untersuchungsmethode konnten keine Signale von $[\text{Ru}(\text{tbby})_2\text{EAby}]\text{Cl}_2$ (**39**) detektiert werden, da die Konzentration des Komplexes unter der Nachweisgrenze lag.

2. Methacrylsäureethylester (30%)

Die Polymerisation wurde mit Methacrylsäuremethylester gemäß der Literaturgrundlage^[7] durchgeführt. Es bildete sich eine stabile Emulsion ohne Konglomerate. Diese wurde für ca. 24 Stunden bei 80°C im Trockenschrank getrocknet, bevor sie in Aceton- d_6 gelöst und ein ^1H -NMR aufgenommen wurde. Wie zu erwarten, zeigten sich nur wenige Signale im aliphatischen Bereich des Spektrums.

In einem zweiten Schritt wurde die Polymerisation mit $[\text{Ru}(\text{tbby})_2\text{EAby}]\text{Cl}_2$ (**39**) (0,13 mmol), wie oben beschrieben (100 mL Ansatz), wiederholt. Es bildeten sich auch hier Konglomerate, jedoch hauptsächlich am Rührblatt. Eine Probe der Emulsion wurde für ca. 24 Stunden bei einer Temperatur von 80°C getrocknet, sodass ein ^1H -NMR aufgenommen werden konnte. Auch hier konnten keine Signale im aromatischen Bereich detektiert werden. Eine Probe der Konglomerate hingegen zeigte Signale des Komplexes im aromatischen Bereich. Dies ist damit zu begründen, dass die Konzentration des Komplexes in dieser Probe partiell höher war als in der Emulsion. Zugleich deuteten die Signale darauf hin, dass in den Konglomeraten keine Polymerisation stattgefunden hat, da die Vinylprotonen sichtbar sind.

Aus diesen ersten Versuchen wird der Schluss gezogen, dass Methacrylsäureethylester als Monomer zur Emulsionspolymerisation genutzt werden soll. Eine Mischung verschiedener Monomere erschwert die Analytik, da mehr Signale der Polymere, wenn auch im aliphatischen Bereich des Spektrums, detektiert werden. Gleichzeitig erschien das Produkt der Polymerisation mit Methacrylsäureethylester als Monomer homogener als die Polymerisation mit der Monomermischung. Letztlich darf jedoch an dieser Stelle nicht außer Acht gelassen werden, dass die Applikationsart des Komplexes ebenfalls eine wichtige Rolle in der Bildung einer stabilen Emulsion spielt. Dies wurde jedoch gesondert untersucht.

4.5.1.2 Variation der Ansatzgröße und Auswahl des Anteils der Ruthenium-Polypyridin-Komplexe in der Emulsion

Die generelle Verfahrensweise zur Darstellung von 30%igen Acrylat-Emulsionen im Labormaßstab sieht eine Ansatzgröße von 100 mL Emulsion vor.

Unter der Voraussetzung, dass zur Darstellung von 100 mL dieser Acrylat-Emulsion, 30 g (0,26 mol) Methacrylsäureethylester verwendet werden und der Anteil von $[\text{Ru}(\text{tbby})_2\text{EAby}]\text{Cl}_2$ (**39**) zwischen 0,05% und 0,1% des Polymers betragen soll, ist pro Ansatz mit einer Menge zwischen 0,13 mmol und 0,26 mmol des Ruthenium-Komplexes zu rechnen.

Während der Vorversuche zur Ermittlung einer geeigneten Monomermischung wurden 0,13 mmol (125 mg) $[\text{Ru}(\text{tbby})_2\text{EAby}]\text{Cl}_2$ (**39**) auf 30 g Monomer eingesetzt. In ersten $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen konnten jedoch keine Signale im aromatischen Bereich detektiert werden. Dies ist zum einen auf den geringen Anteil des Ruthenium-Komplexes am Polymer zurückzuführen. Zum anderen muss eine verlängerte Messmethode zur Detektion der Signale angewendet werden.

Auf Grundlage dessen wurde die Verfahrensweise zur Emulsionspolymerisation von Methacrylsäureethylester auf eine Ansatzgröße von 50 mL Emulsion verkleinert. So kann der Anteil des Ruthenium-Komplexes am Polymer erhöht werden, ohne dass die Masse des Komplexes signifikant gesteigert werden muss. Eine weitere Verkleinerung der Ansatzgröße konnte auf Grund der technischen Voraussetzungen des Versuchsaufbaus nicht gewährleistet werden.

4.5.1.3 Ideen zur Analyse der entstandenen Emulsionspolymere

Ein Ziel dieser Arbeit ist es zu prüfen, ob Photokatalysatoren chemisch an Emulsionspolymere gebunden werden können. Dies soll in einem radikalischen Reaktionsmechanismus über die Acrylat-Seitenkette geschehen. Dabei wird die Vinyl-Doppelbindung zur Bildung einer neuen C-C-Bindung genutzt. Allgemein ist deshalb davon auszugehen, dass eine Veränderung des Vinyl-Protonen Signals der Acrylat-Seitenkette der Ruthenium-Polypyridin-Komplexe im $^1\text{H-NMR}$ beobachtbar ist. Besonders deutlich sollte dies bei den (im $^1\text{H-NMR}$) exponierten Vinylprotonen in 8-Position sichtbar sein. Gleichzeitig kann von einer Änderung der spektroskopischen Eigenschaften (UV-Vis, Emission) ausgegangen werden. Der Einfluss auf die Emissions-Lebenszeiten der angeregten Zustände der Komplexe wäre ebenfalls zu überprüfen.

Auf Grund des geringen Anteils des Ruthenium-Komplexes am Polymer stellt der Nachweis eine Herausforderung dar, sodass eine standardisierte Methode zur Analyse entwickelt werden muss. Zunächst liegen die Polymere als Emulsionspolymere in einer wässrigen Phase vor. Eine Analyse der wässrigen Phase ist kaum möglich, sodass die Proben zunächst für ca. 24h bei 80°C getrocknet werden müssen, um einen Feststoff zu erhalten. Der Feststoff ist gut in den Lösungsmitteln Aceton und Acetonitril löslich. Auf diese Weise können Lösungen zur Messung von $^1\text{H-NMR}$, UV-Vis-Spektren und Emissions-Spektren hergestellt werden.

Um die aromatischen Signale im $^1\text{H-NMR}$ detektieren zu können sind jedoch verlängerte Messzeiten von bis zu vier Stunden pro Probe nötig.

4.5.1.4 Ideen zur Applikation von Ruthenium-Polypyridin-Komplex-Lösungen während der Emulsionspolymerisation

Die grundsätzliche Idee besteht darin, die Ruthenium-Polypyridin-Komplexe gegen Ende der Emulsionspolymerisation hinzu zu geben, um eine statistische Verteilung der Komplexe am Ende der Polymerstränge zu erreichen. Gleichzeitig ist es wichtig, eine stabile Emulsion ohne Konglomerate zu erzeugen.

Es ist bereits bekannt, dass die Teilchengröße und Stabilität von Polymeremulsionen durch verschiedene Faktoren wie beispielsweise die Form des Rührers, Rührgeschwindigkeit und die gleichmäßige Zugabe der Monomere bestimmt wird^[7]. Um eine gleichmäßige Zugabe der Monomere zu gewährleisten, werden Perfusorpumpen genutzt.

Zunächst wurden in den Vorversuchen sehr konzentrierte Lösungen der Ruthenium-Polypyridin-Komplexe in Wasser mit Hilfe einer Spritze über einen Zeitraum von 30 Minuten hinzutropft. Während des Zutropfens dieser Lösungen konnte auf Grund der Farbigkeit die Verteilung in der Emulsion beobachtet werden. Diese wirkte zunächst nicht homogen und es deutete darauf hin, dass durch das Auftreffen der Tropfen auf die Oberfläche die Bildung von Konglomeraten gefördert wurde. Gleichzeitig konnte beobachtet werden, dass die farbigen Tropfen sich mit der Rührbewegung hin zum Rührblatt bewegten. Nach Beendigung des Versuches wurde auf dem Rührblatt eine feste Polymerschicht beobachtet, die in ihrer Farbe deutlich intensiver war als die Polymeremulsion.

Auf Grund dieser Beobachtungen wurde angenommen, dass die Zugabeart der Ruthenium-Polypyridin-Komplex-Lösungen eine wichtige Rolle zur Bildung einer homogenen Emulsion darstellt und sowohl die Konzentration der Lösung als auch die Tropfengröße eine Rolle spielen. Werden die Ruthenium-Polypyridin-Komplexe jedoch in zu verdünnter Form

hinzugegeben, sinkt der prozentuale Anteil der Polymere an der Emulsion, da der Anteil des Reaktionsmediums Wasser zu stark erhöht wird. Dies sollte zunächst vermieden werden. Deshalb wurde davon ausgegangen, dass homogenere Emulsionen durch eine feinere Zerstäubung der Tropfen der Ruthenium-Polypyridin-Komplex-Lösung erreicht werden kann. Ausgehend von dieser Annahme wurde ein Zerstäuber ähnlich einer Airbrushpistole entwickelt (vgl. Abbildung 147).

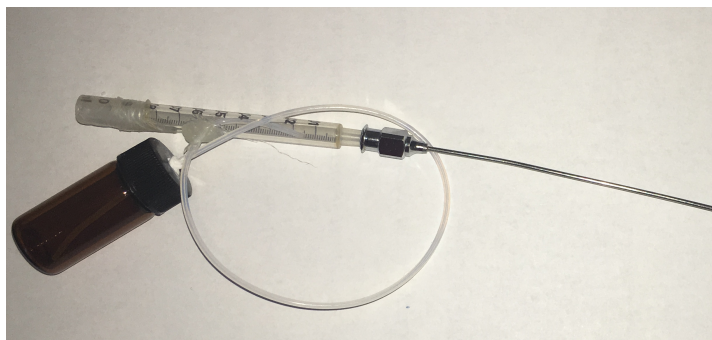


Abbildung 147: Selbst gebauter Zerstäuber zur Applikation von Ruthenium-Polypyridin-Komplex-Lösungen zu Emulsionspolymerisationen

Mit Hilfe eines regulierbaren Stickstoffstroms, der am offenen Ende der Spritze angeschlossen werden kann, soll die Probe über eine lange Kanüle nahe der Oberfläche der Polymeremulsion zerstäubt werden.

Diese Technik wurde in Emulsionspolymerisationen von Methacrylsäureethylester mit $[\text{Ru}(\text{tbby})_2\text{EAby}]\text{Cl}_2$ (**39**) getestet, indem 30 Minuten vor Ende der Polymerisation portionsweise eine Lösung aus ca. 125 mg $[\text{Ru}(\text{tbby})_2\text{EAby}]\text{Cl}_2$ (**39**) in 2 mL destilliertem Wasser eingesprüht wurde. Allgemein konnten weniger große Konglomerate in der Polymeremulsion und weniger Feststoff am Rührblatt beobachtet werden als bei den vorausgegangenen Versuchen. Augenscheinlich schien die Lösung auch intensiver in der Farbe zu sein, was für eine höhere Konzentration des Komplexes in der Emulsion spricht (vgl. Abbildung 148). Eine Quantifizierung konnte jedoch nicht stattfinden.



Abbildung 148: Polymeremulsionen der Vorversuche zur Polymerisation von Ruthenium-Polypyridin-Komplexen (von links nach rechts: Methacrylsäureethylester als Monomer, Monomermischung aus drei Monomeren, Methacrylsäureethylester als Monomer nach "Spray-Methode")

Auf Grund der positiven Ergebnisse des Vorversuches wurde die Technik vereinzelt auch bei Emulsionspolymerisationen mit photokatalytisch aktiven Ruthenium-Komplexen angewendet.

4.5.1.5 Hypothesen zum Einfluss der Löslichkeit der Ruthenium-Polypyridin-Komplexe in Methacrylsäureethylester auf den Verlauf der Polymerisation

Infolge der experimentellen Beobachtungen wird die Hypothese aufgestellt, dass die Löslichkeit der Ruthenium-Polypyridin-Komplexe im Monomer Methacrylsäureethylester eine wichtige Rolle spielt.

Die propagierten Reaktionsmechanismen zur Polymerpartikelbildung während der Emulsionspolymerisation (vgl. Abschnitt 2.1.2) können diese These stützen:

Findet die Polymerisation innerhalb der Mizellen statt, ist es eher unwahrscheinlich, dass Ruthenium-Polypyridin-Komplexe auf Grund von Diffusionsprozessen in hohen Konzentrationen in die Mizellen eintreten, wenn eine schlechte Löslichkeit im Monomer vorliegt.

Startet die Polymerisation in der wässrigen Phase durch die Reaktion von gelösten Monomertröpfchen, die nach dem Überschreiten der Löslichkeit ausfallen und durch Emulgatoren stabilisiert werden, ist davon auszugehen, dass das Aufeinandertreffen von Ruthenium-Polypyridin-Komplexen und Monomertröpfchen auf statistischen Wahrscheinlichkeiten beruht. Auf Grund der Tatsache, dass der Anteil der Komplexe sehr

gering ist, kann auch von geringen Wahrscheinlichkeiten ausgegangen werden, dass dieser Fall eintritt. Zusätzlich wird davon ausgegangen, dass der Mechanismus zur Polymerpartikelbildung eher eine untergeordnete Rolle während der Polymerisation spielt, da die Löslichkeit der Monomere in der wässrigen Phase sehr gering ist.

Der dritte propagierte Mechanismus zur Polymerpartikelbildung beruht auf der Keimbildung durch Tröpfchen. Hier ist ebenfalls eine geringe statistische Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass Radikale und Ruthenium-Polypyridin-Komplexe sich treffen. Gleichzeitig ist der folgende Eintritt in die Mizellen von der Löslichkeit im Monomer abhängig.

Unter Beachtung der oben aufgeführten Überlegungen ist ein Eintritt der Ruthenium-Polypyridin-Komplexe in die Mizellen während der Polymerisation ein wichtiger Faktor. Zum einen wäre eine weitere Modifikation der Komplexe möglich, sodass eine bessere Löslichkeit im Monomer Methacrylsäureethylester vorliegt. Zum anderen kann mit Hilfe von mechanischen Verfahrensweisen, wie zum Beispiel Ultraschall, eine bessere Durchmischung der Probe erreicht werden.

Ferner wird vermutet, dass ein höherer Polymerisationsgrad der Ruthenium-Polypyridin-Komplexe erreicht werden kann, wenn diese gemeinsam mit dem Monomer Methacrylsäureethylester dosiert werden.

4.5.2 Polymerisation und Charakterisierung von $[Ru(EAby)_2Terpy](PF_6)_2$ (**41**) mit Methacrylsäureethylester

Die Polymerisation wurde gemäß der Literaturgrundlage^[7] (50 mL Ansatz) durchgeführt. Nach etwa drei Stunden Reaktionszeit wurde mit Hilfe des selbst gebauten Zerstäubers eine Lösung aus 149,4 mg $[Ru(EAby)_2Terpy](PF_6)_2$ (**41**) in 4 mL destilliertem Wasser portionsweise hinzu gegeben. Es bildete sich eine dunkelrote Emulsion ohne erkennbare Konglomerate. Am Rührblatt konnte ein dunkelroter Feststoff beobachtet werden.



Abbildung 149: Feststoffrückstand am Rührblatt nach der Emulsionspolymerisation (links) und Polymeremulsion (rechts)

Der Feststoffrückstand am Rührblatt wurde mit Hilfe von Aceton gelöst. Diese Lösung wurde anschließend gemeinsam mit einer Probe der Polymeremulsion für 24 Stunden bei 80°C getrocknet.

Der Feststoffgehalt der Polymeremulsion konnte nach der Trocknung einer Probe der Emulsion anschließend mit ca. 10% bestimmt werden.

Die getrockneten Proben wurden in Acetonitril- d_3 gelöst und mittels 1H -NMR untersucht. Dabei wurde eine besonders lange Messmethode angewendet, um die aromatischen Protonensignale detektieren zu können.

Abbildung 150 zeigt jeweils die Ausschnitte des aromatischen Bereiches der 1H -NMR des Ausgangskomplexes $[Ru(EAby)_2Terpy](PF_6)_2$ (**41**) (schwarz), des Feststoffes, welcher vom Rührblatt gelöst werden konnte (blau) und der getrockneten Polymeremulsion (grün).

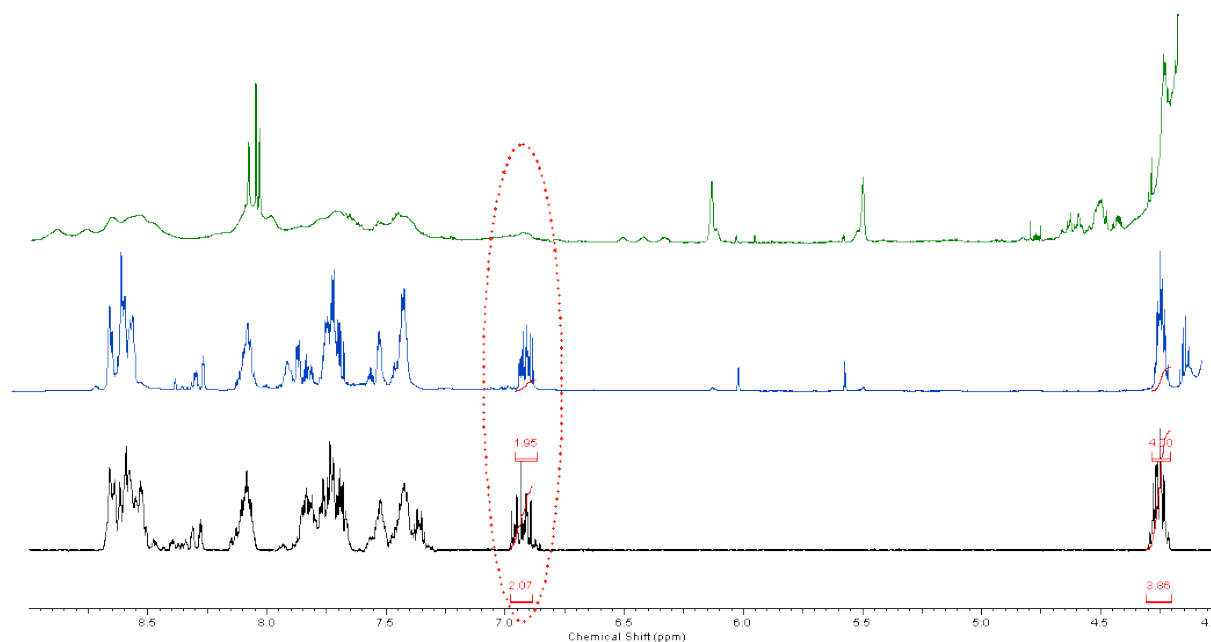


Abbildung 150: Vergleich des Ausgangskomplexes (41) (schwarz), mit dem Feststoff des Rührers (blau) und der Polymeremulsion (grün) (Acetonitril- d_3 , 600 MHz)

Ausgehend von der Annahme, dass durch eine Polymerisation der Vinylgruppe des Komplexes eine chemische Verschiebung der Protonen in 7- und 8-Position stattfindet, können diese Bereiche der Spektren verglichen werden, um einen Hinweis auf eine Polymerisationsreaktion zu bekommen. Besonders zum Vergleich eignet sich das exponierte Protonensignal von H-8. Auf Grund der Bildung von Isomeren (vgl. Abschnitt 4.3.3) ist das Protonensignal von H-7 stark überlagert und kann hier nicht betrachtet werden.

Der Feststoff, welcher vom Rührblatt gelöst werden konnte, zeigt ein sehr deutliches Signal des Vinylprotons H-8. Gleichzeitig sind große Ähnlichkeiten zum Spektrum des Ausgangskomplexes (41) zu erkennen.

Im Gegensatz dazu zeigt das $^1\text{H-NMR}$ der Polymeremulsion deutliche Unterschiede zum Spektrum des Ausgangskomplexes. Es sind nur noch wenige einzelne Signale zu erkennen, da eine Signalverbreiterung stattgefunden hat. Auf Grund der eingeschränkten Beweglichkeit der Polymerkette spricht eine Signalverbreiterung häufig für das Vorhandensein von Polymeren^[91]. Ebenso ist das Signal des Vinylprotons H-8 kaum noch zu erkennen.

Diese Beobachtung gibt Grund zur Annahme, dass eine Polymerisationsreaktion in der Emulsion stattgefunden hat. Am Rührblatt hingegen hat sich eine Mischung des Polymers und des Ruthenium-Polypyridin-Komplexes abgeschieden. Hier kann davon ausgegangen werden, dass keine Polymerisationsreaktion stattgefunden hat.

Ein Vergleich der UV-Vis-Spektren des Ausgangskomplexes $[\text{Ru}(\text{EAb})_2\text{Terpy}](\text{PF}_6)_2$ (41) (orange) mit den Spektren des Feststoffs des Rührblattes (blau) und des Emulsionspolymers (grün) zeigt ein ähnliches Ergebnis wie der Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Während die UV-

Vis-Spektren des Ausgangsstoffs annähernd deckungsgleich sind und dieselben Maxima zeigen, zeigt das UV-Vis-Spektrum des polymerisierten Komplexes $[\text{Ru}(\text{EAb}_2\text{Terpy})(\text{PF}_6)_2$ (**41**) deutliche Abweichungen. Diese sind besonders im Bereich zwischen 200 nm und 300 nm zu sehen. Diese könnten als Hinweis für eine erfolgreich verlaufene Polymerisation der Komplexe gesehen werden, sofern davon ausgegangen wird, dass die Vinylgruppe an diesem Übergang beteiligt ist (z.B. LC $\pi \rightarrow \pi^*$ der Vinylgruppe). Allgemein hat eine leichte Verschiebung der Maxima in einen niedrigeren Wellenlängenbereich stattgefunden (vgl. Abbildung 151).

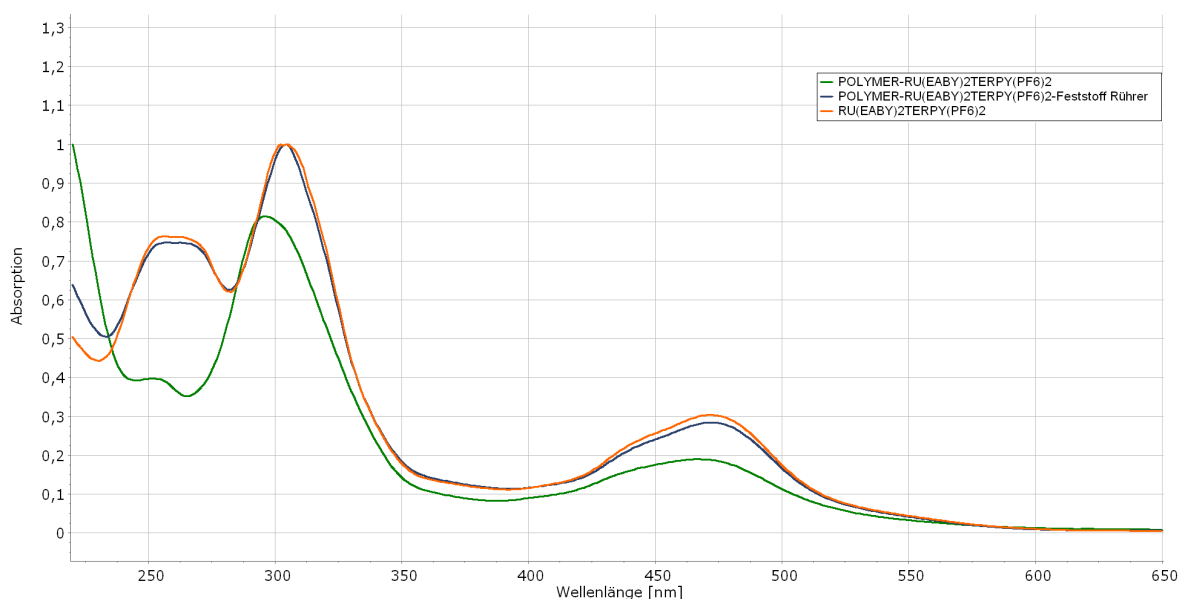


Abbildung 151: UV-Vis Spektren des Ausgangskomplexes (**41**) (orange), sowie des Feststoffs des Rührblattes (blau) und der Polymeremulsion (grün) in Acetonitril

Substanz	$\lambda(\text{max})$:
$[\text{Ru}(\text{EAb}_2\text{Terpy})(\text{PF}_6)_2$ (41)	255 nm, 304 nm, 471 nm
Polymer + $[\text{Ru}(\text{EAb}_2\text{Terpy})(\text{PF}_6)_2$ (Feststoff des Rührblattes)	256 nm, 304 nm, 471 nm
Polymer + $[\text{Ru}(\text{EAb}_2\text{Terpy})(\text{PF}_6)_2$	250 nm, 296 nm, 467 nm

Tabelle 17: Absorptionsmaxima der oben abgebildeten UV-Vis-Spektren

Abbildung 152 bildet die normierten Emissionsspektren der oben genannten Komponenten ab. Hier kann ebenfalls eine Verschiebung des Emissions-Maximums in einen niedrigeren Wellenlängenbereich beobachtet werden.

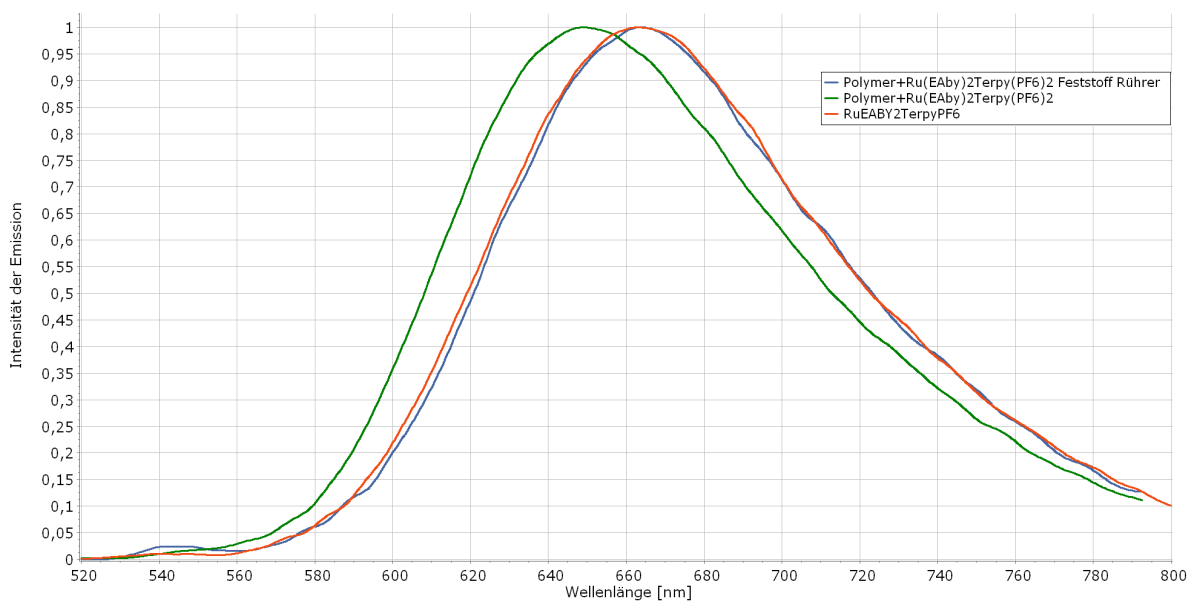


Abbildung 152: Emissionsspektren des Ausgangskomplexes (41) (orange), sowie des Feststoffs des Rührblattes (blau) und der Polymeremulsion (grün) in Acetonitril

Substanz	Emission bei 470 nm
[Ru(EAby) ₂ Terpy](PF ₆) ₂ (41)	662 nm
Polymer + [Ru(EAby) ₂ Terpy](PF ₆) ₂ (Feststoff des Rührblattes)	663 nm
Polymer + [Ru(EAby) ₂ Terpy](PF ₆) ₂	648 nm

Tabelle 18: Emissionsmaxima bei einer Anregungswellenlänge von 470 nm

Auf Grund der analytischen Daten kann an dieser Stelle davon ausgegangen werden, dass eine Polymerisationsreaktion zwischen [Ru(EAby)₂Terpy](PF₆)₂ (41) und Methacrylsäureethylester (Nachweis in den jeweiligen Proben durch NMR-Spektroskopie, Bereiche wurden nicht abgebildet) stattgefunden hat. Der Rückstand des Rührers scheint nur aus einer Mischung aus Polymer und Ausgangskomplex zu bestehen. Dahingegen scheint die Polymeremulsion polymerisierten Ausgangskomplex zu enthalten.

An dieser Stelle kann jedoch keine Aussage über die statistische Verteilung des Komplexes in den Polymerpartikeln oder den Polymerisationsgrad getroffen werden.

Die Extinktionskoeffizienten, die Emissions-Lebenszeiten sowie die photokatalytischen Experimente zu diesem Polymerisationsversuch sind in den Abschnitten 4.7.2, 4.8 und 4.9 zu finden.

4.5.3 Polymerisation und Charakterisierung von $[Ru(DiEAb)_2Terpy](PF_6)_2$ (**42**) mit Methacrylsäureethylester

Zur Emulsionspolymerisation von $[Ru(DiEAb)_2Terpy](PF_6)_2$ (**42**) mit Methacrylsäureethylester wurden 122,4 mg des Komplexes in 2 mL Acetonitril gelöst und mit 15 mL Methacrylsäureethylester gemischt. Diese Mischung wurde anschließend für ca. 30 Minuten mit Ultraschall behandelt, um eine sehr feine Suspension zu erzeugen. Diese wurde anschließend während der Polymerisation als Monomermischung eingesetzt und die Polymerisation wurde gemäß der Literaturgrundlage^[7] (50 mL) durchgeführt. Nach Beendigung der Nachreaktionszeit der Polymerisation wurde die Heizquelle entfernt und durch ein Ultraschallbad ersetzt. Auf diese Weise wurde die Polymerisation während des Abkühlens für ca. 30 Minuten mit Ultraschall behandelt.

Es bildete sich eine braun-rote Emulsion mit kleinen erkennbaren Konglomeraten. Am Rührblatt konnte nur wenig des dunkelroten Feststoffs beobachtet werden.



Abbildung 153: Polymerisationsprodukt der Polymerisation von $[Ru(DiEAb)_2Terpy](PF_6)_2$ (**42**) mit Methacrylsäureethylester

Eine Probe der Polymeremulsion für 24 Stunden bei 80°C getrocknet.

Der Feststoffgehalt der Polymeremulsion konnte nach dem Trocknen einer Probe der Emulsion anschließend mit ca. 13,2% bestimmt werden.

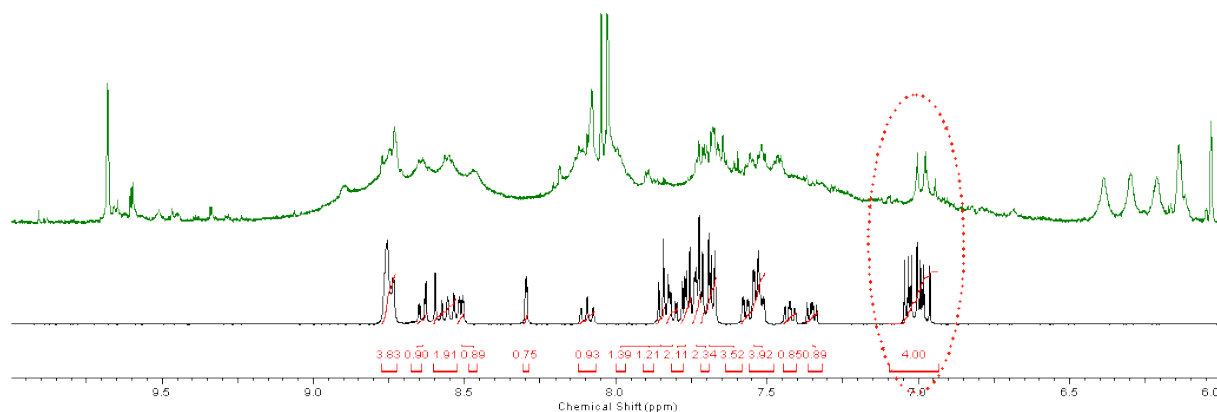


Abbildung 154: Vergleich der 1H -NMR des Ausgangskomplexes (**42**) mit dem Polymerisationsprodukt (Acetonitril- d_3 , 600 MHz)

Der Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Ausgangskomplexes $[\text{Ru}(\text{DiEAb})_2\text{Terpy}](\text{PF}_6)_2$ (**42**) (schwarz) mit dem Polymerisationsprodukt (grün) zeigt eine weniger deutliche Veränderung als die vorausgegangene Polymerisation von (**41**) (vgl. Abbildung 154). Zum einen ist eine Verbreiterung der Signale zu erkennen. Dies spricht für eine Polymerisation. Gleichzeitig ist nur noch ein vermindertes Signal des Vinylprotons H-8 zu sehen.

Es konnte kein verwertbares Spektrum des Feststoffrückstandes des Rührers aufgenommen werden.

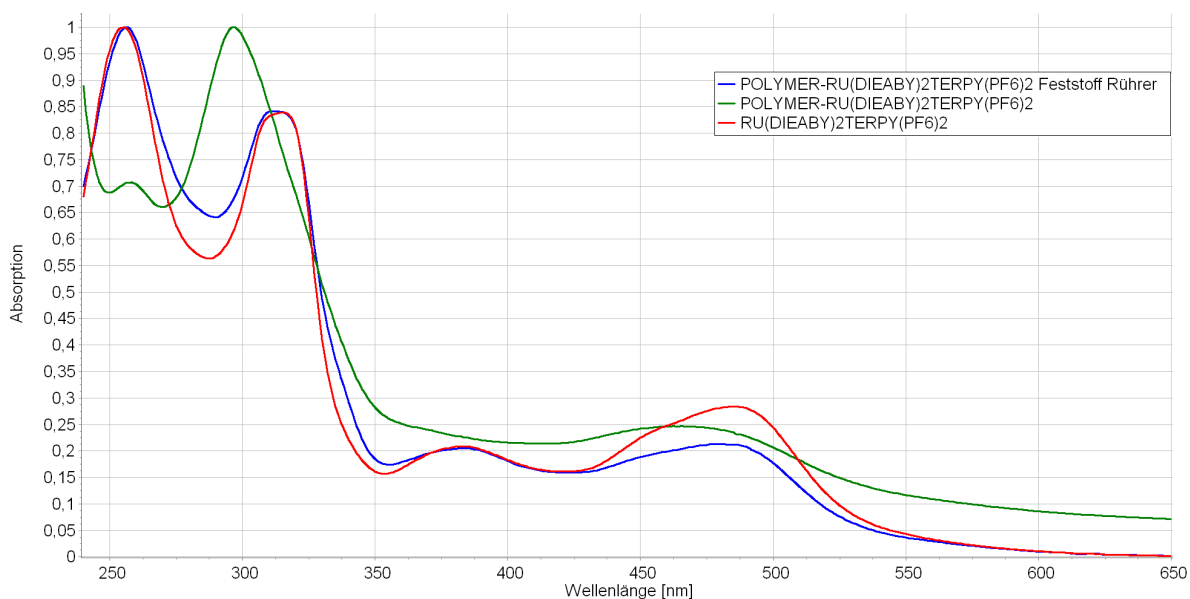


Abbildung 155: UV-Vis Spektren des Ausgangskomplexes (**42**) (rot), sowie des Feststoffs des Rührblattes (blau) und der Polymeremulsion (grün) in Acetonitril

Substanz	$\lambda(\text{max})$:
$[\text{Ru}(\text{DiEAb})_2\text{Terpy}](\text{PF}_6)_2$ (42)	255 nm, 315 nm, 382 nm, 485 nm
Polymer + $[\text{Ru}(\text{DiEAb})_2\text{Terpy}](\text{PF}_6)_2$ (Feststoff des Rührblattes)	256 nm, 311 nm, 382 nm, 485 nm
Polymer + $[\text{Ru}(\text{DiEAb})_2\text{Terpy}](\text{PF}_6)_2$	257 nm, 296 nm, 459 nm

Tabelle 19: Absorptionsmaxima der oben abgebildeten UV-Vis-Spektren

Ein Vergleich der UV-Vis-Spektren der oben genannten Verbindungen zeigt eine leichte Verschiebung der Absorptionsmaxima des Polymerisationsproduktes in Richtung des kurzwelligeren Bereiches. Dahingegen sind die Absorptionsspektren des Konglomerates und des Ausgangskomplexes nahezu deckungsgleich. Auch hier ist die deutlichste Veränderung im Wellenlängenbereich zwischen 200 nm und 300 nm zu erkennen. Dies könnte als Zeichen für eine beginnende Polymerisation gedeutet werden.

Auf Grund der analytischen Daten kann an dieser Stelle davon ausgegangen werden, dass eine Polymerisationsreaktion zwischen $[\text{Ru}(\text{DiEAb})_2\text{Terpy}](\text{PF}_6)_2$ (**42**) und Methacrylsäureethylester stattgefunden hat. Es kann jedoch nicht von einer vollständigen Polymerisation ausgegangen werden und es kann keine Aussage über die statistische Verteilung des Komplexes in den Polymerpartikeln oder den Polymerisationsgrad getroffen werden.

Die Extinktionskoeffizienten sowie die photokatalytischen Experimente zu diesem Polymerisationsversuch sind in den Abschnitten 4.7.2 und 4.9 zu finden.

4.5.4 Polymerisation und Charakterisierung von $[\text{Ru}(\text{EAb})_2\text{TerpyPd}(\text{ACN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ (**43**) mit Methacrylsäureethylester

Die Polymerisation wurde gemäß der Literaturgrundlage^[7] (50 mL Ansatz) durchgeführt. Nach etwa drei Stunden Reaktionszeit wurde mit Hilfe des selbst gebauten Zerstäubers eine Lösung aus 178,5 mg $[\text{Ru}(\text{EAb})_2\text{TerpyPd}(\text{ACN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ (**43**) in einer Mischung aus 4 mL destilliertem Wasser und 1 mL Acetonitril portionsweise hinzu gegeben. Es bildete sich eine braun-rote Emulsion ohne erkennbare Konglomerate. Am Rührblatt konnte wenig dunkelroter Feststoff beobachtet werden.



Abbildung 156: Emulsionspolymerisation von $[\text{Ru}(\text{EAb})_2\text{TerpyPd}(\text{ACN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ (**43**) mit Methacrylsäureethylester

Der Feststoffrückstand am Rührblatt wurde mit Hilfe von Aceton gelöst. Diese Lösung wurde anschließend gemeinsam mit einer Probe der Polymeremulsion für 24 Stunden bei 80°C getrocknet.

Der Feststoffgehalt der Polymeremulsion konnte anschließend nach dem Trocknen einer Probe der Emulsion mit ca. 17% bestimmt werden.

Der Vergleich der ^1H -NMR-Spektren des Ausgangskomplexes $[\text{Ru}(\text{EAb})_2\text{TerpyPd}(\text{ACN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ (**43**) (schwarz) mit den Spektren des Feststoffrückstandes des Rührblattes (blau) und der getrockneten Polymeremulsion (grün) bringt in diesem Fall kein eindeutiges Ergebnis (vgl. Abbildung 157).

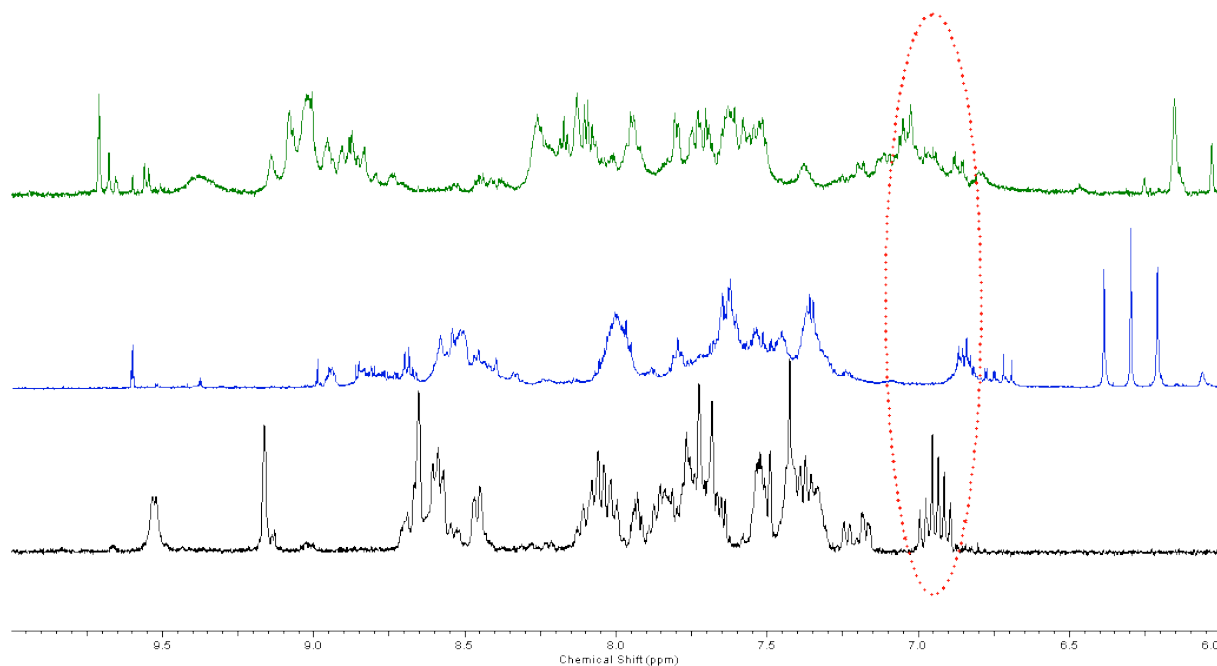


Abbildung 157: Vergleich des Ausgangskomplexes (**43**) (schwarz), mit dem Feststoff des Rührers (blau) und der Polymeremulsion (grün) (Acetonitril- d_3 , 600 MHz)

Zwar kann das Protonensignal H-8 weder beim Feststoff des Rührers (blau) noch bei der getrockneten Polymeremulsion (grün) eindeutig ausgemacht werden, jedoch kann das Vorhandensein dieses Signals auch nicht eindeutig ausgeschlossen werden. Sowohl beim Feststoff des Rührers (grün) als auch bei der getrockneten Polymeremulsion (blau) kann eine leichte Signalverbreiterung beobachtet werden, was ein Hinweis auf eine Polymerbildung sein kann.

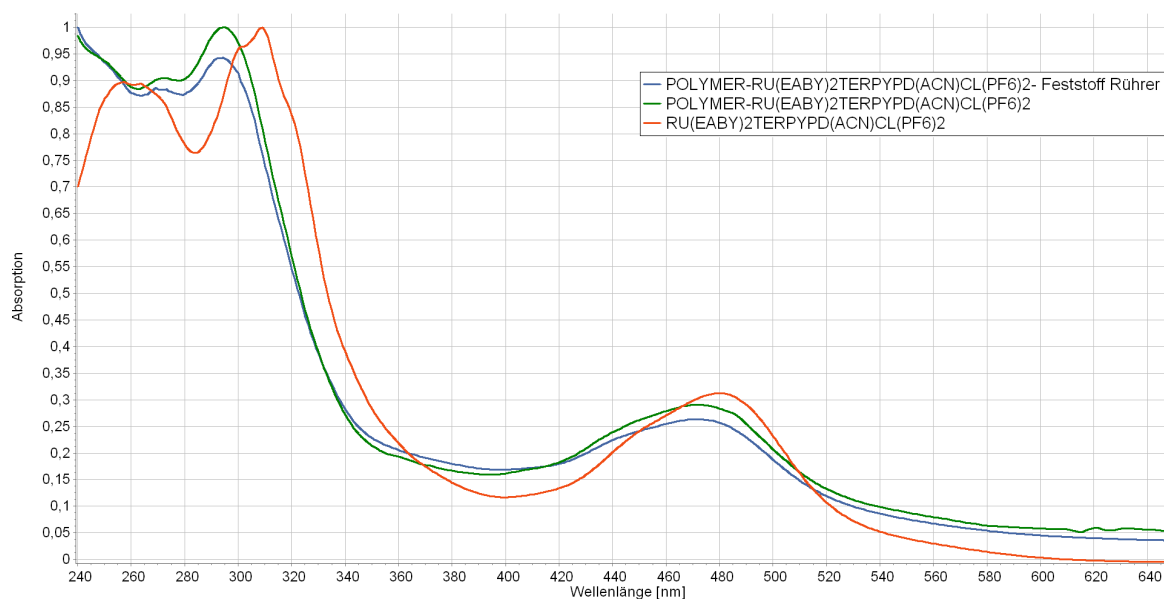


Abbildung 158: UV-Vis Spektren des Ausgangskomplexes (43) (orange), sowie des Feststoffs des Rührblattes (blau) und der Polymeremulsion (grün) in Acetonitril

Substanz	$\lambda(\text{max})$:
[Ru(EAby) ₂ TerpyPd(ACN)Cl](PF ₆) ₂ (43)	256 nm, 308 nm, 479 nm
Polymer + [Ru(EAby) ₂ TerpyPd(ACN)Cl](PF ₆) ₂ (Feststoff des Rührblattes)	269 nm, 293 nm, 471 nm
Polymer + [Ru(EAby) ₂ TerpyPd(ACN)Cl](PF ₆) ₂	269 nm, 294 nm, 470 nm

Tabelle 20: Absorptionsmaxima der oben abgebildeten UV-Vis-Spektren

Der Vergleich der UV-Vis-Spektren (vgl. Abbildung 158) der oben genannten Substanzen gibt auf Grund der Verschiebung der Maxima einen Hinweis darauf, dass eine Polymerisation stattgefunden hat. Auch ist beim Vergleich der Spektren eine weniger starke Veränderung der Banden im Wellenlängenbereich zwischen 200 nm und 300 nm zu erkennen. Deshalb wird davon ausgegangen, dass die Polymerisation nur teilweise stattgefunden hat. Es kann jedoch keine Aussage über den Polymerisationsgrad getroffen werden.

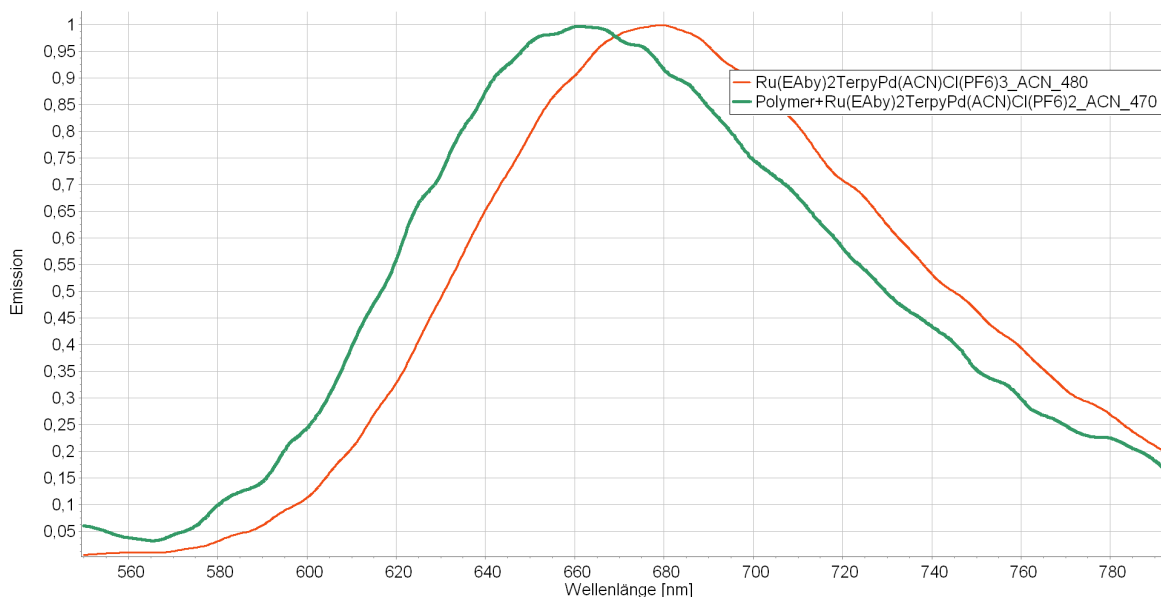


Abbildung 159: Emissionsspektren des Ausgangskomplexes (43) (orange) und der Polymeremulsion (grün) in Acetonitril

Substanz	Emission bei 470 nm bzw. 480 nm
[Ru(EAby) ₂ TerpyPd(ACN)Cl](PF ₆) ₂ (43)	678 nm
Polymer + [Ru(EAby) ₂ TerpyPd(ACN)Cl](PF ₆) ₂ (43)	660 nm

Tabelle 21: Emissionsmaxima bei einer Anregungswellenlänge von 470 nm bzw. 480 nm

Der Vergleich der normierten Emissions-Spektren der oben genannten Substanzen zeigt ebenfalls eine Verschiebung der Maxima, was als Hinweis auf eine Polymerisation des Ausgangskomplexes [Ru(EAby)₂TerpyPd(ACN)Cl](PF₆)₂ (**43**) gesehen werden kann.

Die Untersuchungsergebnisse und experimentellen Beobachtungen haben zu dem Schluss geführt, dass in diesem Versuch die Polymerisation teilweise stattgefunden hat. Es scheint sowohl unpolymerisierter Ausgangsstoff [Ru(EAby)₂TerpyPd(ACN)Cl](PF₆)₂ (**43**) als auch polymerisierter Ausgangsstoff [Ru(EAby)₂TerpyPd(ACN)Cl](PF₆)₂ (**43**) in der Polymeremulsion vorzuliegen.

Dies könnte auf zwei Gründe zurück zu führen sein:

Zum einen wird der polymerisierbare Komplex nach drei Stunden der Polymerisationszeit hinzugefügt, sodass der Komplex in lediglich zwei Stunden vollständig polymerisieren müsste. Eine Folge aus der verkürzten Polymerisationszeit könnte damit unpolymerisierter Komplex in der Polymeremulsion sein.

Zweitens ist der Ausgangsstoff [Ru(EAby)₂TerpyPd(ACN)Cl](PF₆)₂ (**43**) sehr schlecht im Monomer Methacrylsäureethylester löslich, sodass die oben genannten Gründe (vgl. 4.5.1.5) eine Polymerisation einschränken könnten.

Zur Überprüfung dieser Annahmen wurde die Polymerisation mit dem Komplex $[\text{Ru}(\text{EAby})_2\text{TerpyPd}(\text{ACN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ (**43**) in leicht modifizierter Form wiederholt. Es wurde versucht, 171,4 mg des Ausgangskomplexes $[\text{Ru}(\text{EAby})_2\text{TerpyPd}(\text{ACN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ (**43**) in der Monomermischung zu lösen, indem (**43**) in ca. 2 ml Acetonitril gelöst und anschließend mit dem Monomer gemischt wurde. Auf Grund der begrenzten Löslichkeit wurde diese Mischung für 30 Minuten im Ultraschallbad behandelt. So konnte zumindest eine sehr feine Suspension hergestellt werden, die mit Hilfe der Perfusorpumpe über den ganzen Polymerisationszeitraum hinzugegeben wurde.

Es bildete sich eine Emulsion, die sich optisch nicht von der vorausgegangenen Polymerisation unterschied. Es konnten auch keine abweichenden analytischen Ergebnisse generiert werden, sodass ebenfalls von einer teilweisen Polymerisation ausgegangen werden kann.

Die Extinktionskoeffizienten sowie die photokatalytischen Experimente zum ersten Polymerisationsversuch dieses Komplexes sind in den Abschnitten 4.7.2 und 4.9 zu finden.

4.5.5 Polymerisation und Charakterisierung von $[\text{Ru}(\text{DiEAby})_2\text{TerpyPd}(\text{ACN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ (44**) mit Methacrylsäureethylester**

Zur Emulsionspolymerisation von $[\text{Ru}(\text{DiEAby})_2\text{TerpyPd}(\text{ACN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ (**44**) mit Methacrylsäureethylester wurden 199,1 mg des Komplexes in 2 mL Acetonitril gelöst und mit 15 mL Methacrylsäureethylester gemischt. Diese Mischung wurde anschließend für ca. 30 Minuten mit Ultraschall behandelt, um eine sehr feine Suspension zu erzeugen. Diese wurde danach während der Polymerisation als Monomermischung eingesetzt und die Polymerisation wurde gemäß der Literaturgrundlage^[7] (50 mL) durchgeführt. Nach Beendigung der Nachreaktionszeit der Polymerisation wurde die Heizquelle entfernt und durch ein Ultraschallbad ersetzt. Auf diese Weise wurde die Polymerisation während des Abkühlens für ca. 30 Minuten mit Ultraschall behandelt.

Es bildete sich eine braun-rote Emulsion mit kleinen erkennbaren Konglomeraten. Am Rührblatt konnte kaum dunkelroter Feststoff beobachtet werden.



Abbildung 160: Polymerisationsprodukt der Polymerisation von $[Ru(DiEAb)_2TerpyPd(ACN)Cl](PF_6)_2$ (**44**) mit Methacrylsäureethylester

Der Feststoffrückstand am Rührblatt wurde mit Hilfe von Aceton gelöst. Diese Lösung wurde anschließend gemeinsam mit einer Probe der Polymeremulsion für 24 Stunden bei 80°C getrocknet.

Der Feststoffgehalt der Polymeremulsion konnte nach dem Trocknen einer Probe der Emulsion mit ca. 14% bestimmt werden.

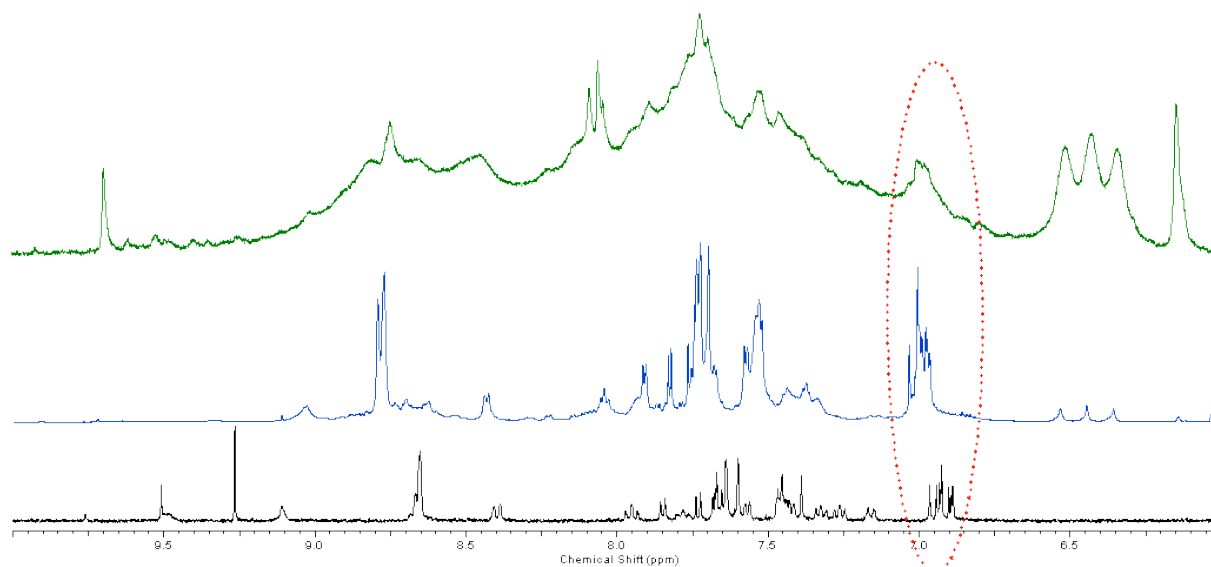


Abbildung 161: Vergleich des Ausgangskomplexes (**44**) (schwarz), mit dem Feststoff des Rührers (blau) und der Polymeremulsion (grün) (Acetonitril-d₃, 600 MHz)

Der Vergleich der 1H -NMR-Spektren des Ausgangskomplexes lässt den Schluss zu, dass in der Polymeremulsion eine Polymerisation des Ausgangskomplexes (**44**) teilweise stattgefunden hat, da die Vinylprotonen H-8 teilweise sichtbar sind jedoch eine deutliche

Signalverbreiterung zu sehen ist. Der Feststoff des Rührers (blaues Spektrum) zeigt die Vinylprotonen noch deutlich.

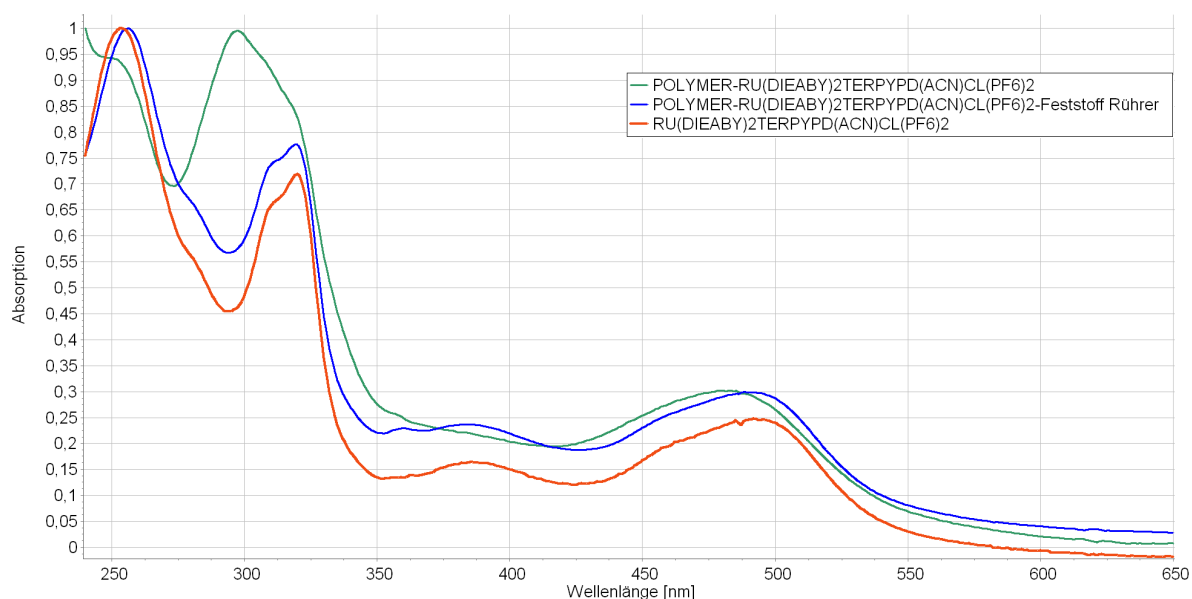


Abbildung 162: UV-Vis Spektren des Ausgangskomplexes (**44**) (orange), sowie des Feststoffes des Rührblattes (blau) und der Polymeremulsion (grün) in Acetonitril

Substanz	$\lambda(\text{max})$:
[Ru(DiEAbY) ₂ TerpyPd(ACN)Cl](PF ₆) ₂ (44)	253 nm, 319 nm, 385 nm, 492 nm
Polymer + [Ru(DiEAbY) ₂ TerpyPd(ACN)Cl](PF ₆) ₂ (Feststoff des Rührblattes)	255 nm, 319 nm, 359 nm, 383 nm, 487 nm
Polymer + [Ru(DiEAbY) ₂ TerpyPd(ACN)Cl](PF ₆) ₂	297 nm, 485 nm

Tabelle 22: Absorptionsmaxima der oben abgebildeten UV-Vis-Spektren

Im Vergleich der UV-Vis-Spektren fällt auf, dass das Spektrum des Ausgangskomplexes (**44**) nahezu die selben Absorptionsmaxima aufweist wie das Spektrum des Feststoffes, welcher sich während der Polymerisation am Rührblatt gebildet hat.

Das Polymerisationsprodukt zeigt im Bereich der Ligandenübergänge eine weniger deutliche Verschiebung des Absorptionsmaximums als die UV-Vis-Spektren der vorausgegangenen Versuche. Gleichzeitig ist das Absorptionsmaximum des ³MLCT-Übergangs im Vergleich zum Spektrum des Ausgangskomplexes (**44**) nur wenig verschoben.

Dies deutet daraufhin, dass im Bereich der Liganden kaum eine Veränderung der Absorptionseigenschaften stattgefunden hat und dies kann als Hinweis auf eine teilweise Polymerisation der Doppelbindung sein.

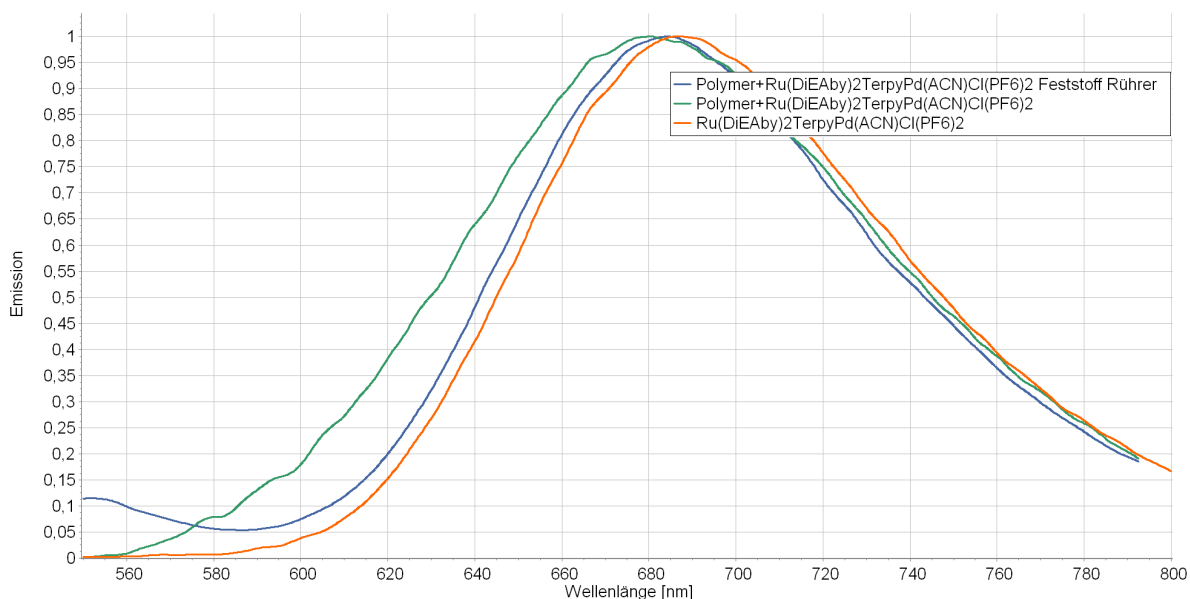


Abbildung 163: Emissionsspektren des Ausgangskomplexes (**44**) (orange), des Feststoffs des Rührblattes (blau) und der Polymeremulsion (grün) in Acetonitril

Substanz	Emission bei 490 nm
[Ru(DiEAby) ₂ TerpyPd(ACN)Cl](PF ₆) ₂ (44)	686 nm
Polymer + [Ru(DiEAby) ₂ TerpyPd(ACN)Cl](PF ₆) ₂ Feststoff Rührer	684 nm
Polymer + [Ru(DiEAby) ₂ TerpyPd(ACN)Cl](PF ₆) ₂	680 nm

Abbildung 164: Emissionsmaxima bei einer Anregungswellenlänge von 490 nm

Ein Vergleich der normierten Emissionsspektren der oben genannten Komponenten zeigt eine Emission bei sehr ähnlichen Wellenlängen. Von einer deutlichen Verschiebung kann hier nicht gesprochen werden.

Die Untersuchungsergebnisse und experimentellen Beobachtungen haben zu dem Schluss geführt, dass in diesem Versuch die Polymerisation teilweise bis gar nicht stattgefunden hat. Es scheint sowohl unpolymerisierter Ausgangsstoff [Ru(DiEAby)₂TerpyPd(ACN)Cl](PF₆)₂ (**44**) als auch polymerisierter Ausgangsstoff [Ru(DiEAby)₂TerpyPd(ACN)Cl](PF₆)₂ (**44**) in der Polymeremulsion vorzuliegen. Es wird davon ausgegangen, dass auf Grund der geringen Löslichkeit des Ausgangskomplexes (**44**) im Monomer nur eine teilweise vollendete Polymerisation vorliegt.

Die Extinktionskoeffizienten, die Emissions-Lebenszeiten sowie die photokatalytischen Experimente zu diesem Polymerisationsversuch sind in den Abschnitten 4.7.2, 4.8 und 4.9 zu finden.

4.6 UV-Vis und Emissionsspektroskopie

Alle UV-Vis- und Emissions-Spektren wurden in Acetonitril aufgenommen. Als Anregungs-Wellenlänge der Emissions-Spektren wurden die $\lambda_{(\max)}$ der MLCT Maxima mit einer optischen Dichte zwischen 0,1-0,2 gewählt.

Die Absorptionsspektren aller Substanzen erscheinen typisch für Ruthenium-Polypyridin-Komplexe. Im Bereich zwischen 240 nm und 320 nm treten typischerweise die $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge der Liganden auf. MLCT-Übergänge sind üblicherweise im Wellenlängenbereich zwischen 400 nm und 600 nm zu finden^{[47], [92], [93], [94]}.

a) Vergleich zwischen $[\text{Ru}(\text{tbby})_2\text{Brby}]\text{Cl}_2$ (**37**) und $[\text{Ru}(\text{tbby})_2\text{Brby}](\text{PF}_6)_2$ (**38**)

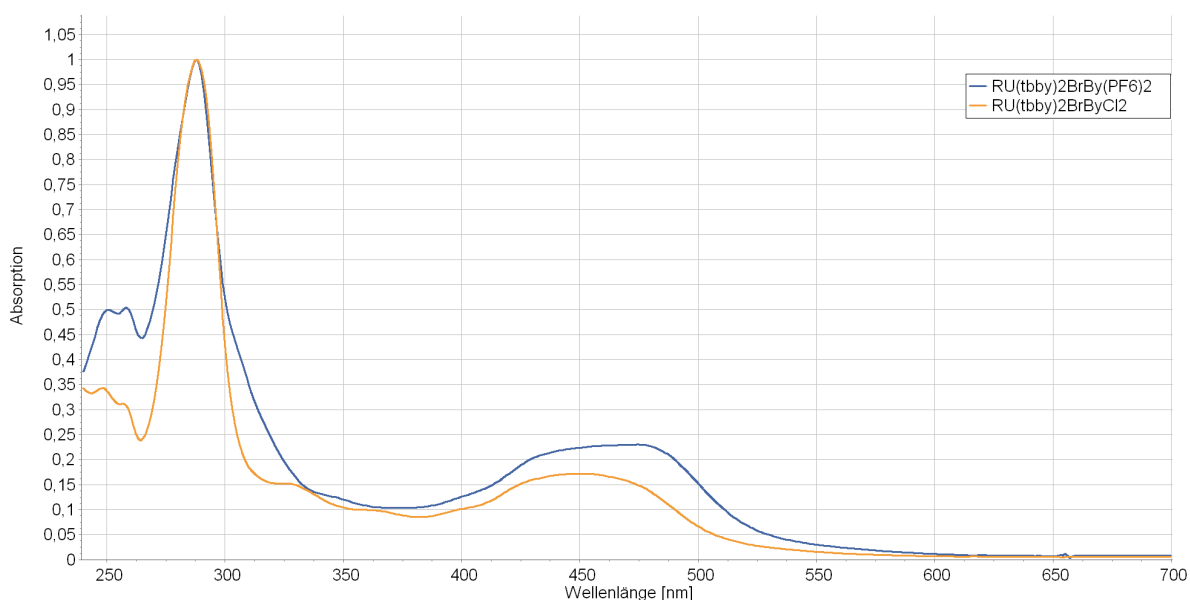


Abbildung 165: UV-Vis-Spektren von **37** und **38** in Acetonitril (normalisiert)

Substanz	$\lambda(\max)$:
$[\text{Ru}(\text{tbby})_2\text{Brby}]\text{Cl}_2$ (37)	258 nm, 287 nm, 473 nm
$[\text{Ru}(\text{tbby})_2\text{Brby}](\text{PF}_6)_2$ (38)	249 nm, 287 nm, 473 nm

Tabelle 23: Absorptionsmaxima im UV-Vis von **37** und **38**

Entgegen der Erwartungen variieren die Absorptionsspektren der beiden Komplexe, die sich nur durch die jeweiligen Anionen unterscheiden etwas. Dies bezieht sich vor allem auf den ersten $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang. Es wird davon ausgegangen, dass es sich hierbei um ein Artefakt der Messung handelt.

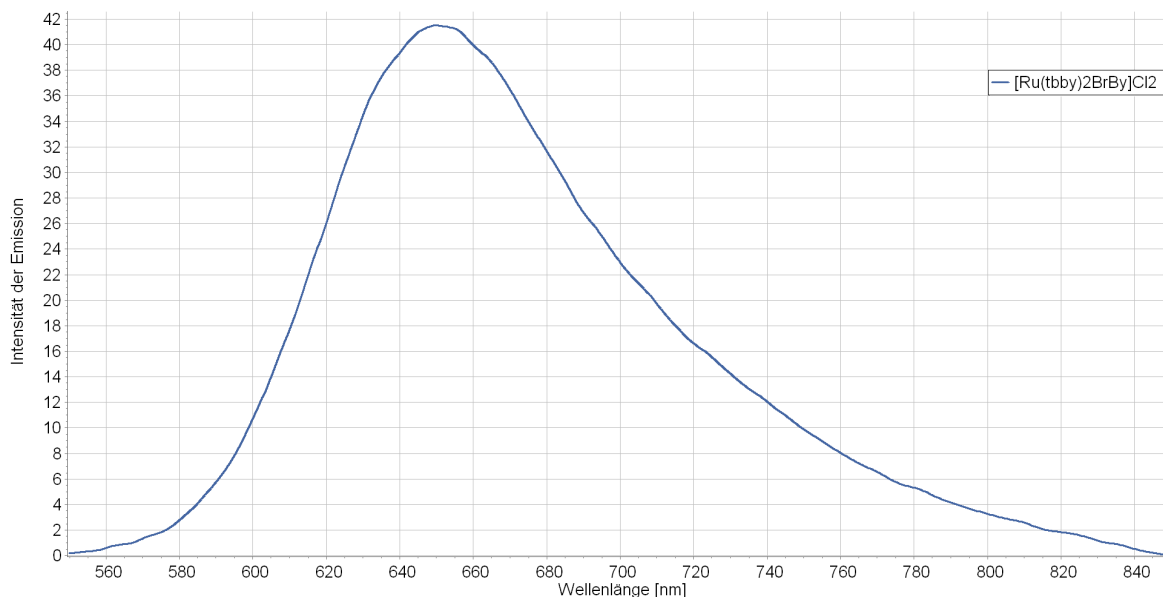


Abbildung 166: Emissionsspektrum von 37 in Acetonitril bei einer Anregungswellenlänge von 470 nm

Substanz	Emission bei 470 nm
[Ru(tbby) ₂ BrBy]Cl ₂ (37)	650 nm

Tabelle 24: Emissions-Maximum von 37 in Acetonitril bei einer Anregungswellenlänge von 470 nm

Abbildung 166 bildet das Emissionsspektrum von [Ru(tbby)₂BrBy]Cl₂ (37) ab. Wird bei einer Wellenlänge von 470 nm angeregt, kann eine Emission bei 650 nm beobachtet werden.

b) Vergleich zwischen [Ru(tbby)₂EAbY]Cl₂ (39) und [Ru(tbby)₂EAbY](PF₆)₂ (40)

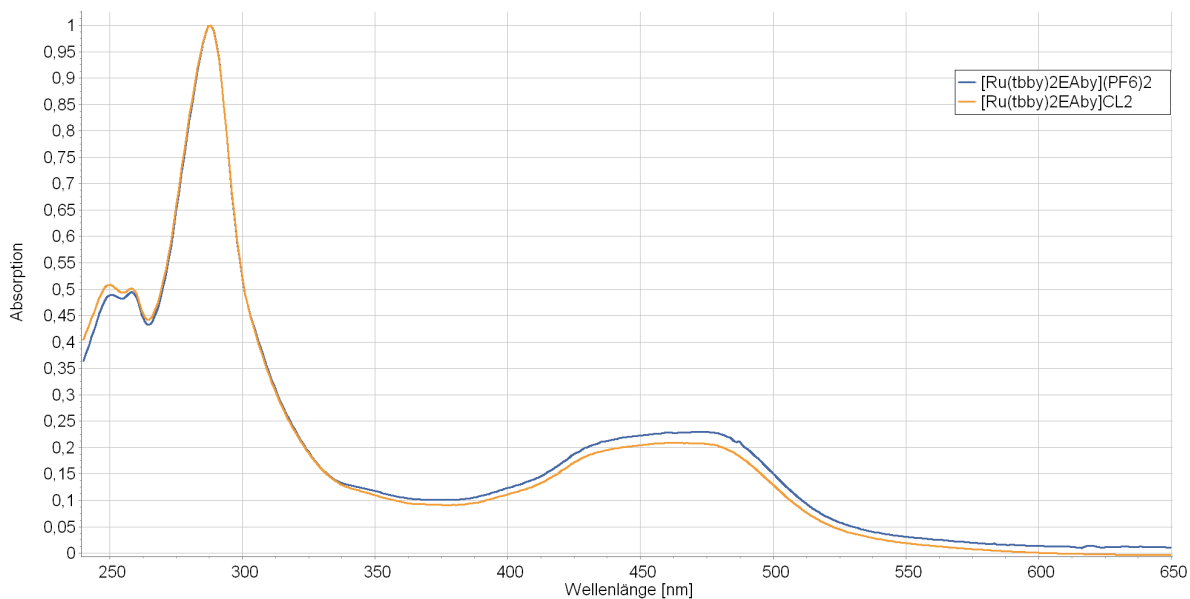


Abbildung 167: UV-Vis-Spektren von 39 und 40 in Acetonitril (normalisiert)

Substanz	$\lambda(\text{max})$:
$[\text{Ru}(\text{tbby})_2\text{EAby}]\text{Cl}_2$ (39)	258 nm, 287 nm, 473 nm
$[\text{Ru}(\text{tbby})_2\text{EAby}](\text{PF}_6)_2$ (40)	249 nm, 287 nm, 473 nm

Tabelle 25: Absorptionsmaxima im UV-Vis von 39 und 40

Entsprechend der Erwartungen unterscheiden sich die Absorptionsspektren von $[\text{Ru}(\text{tbby})_2\text{EAby}]\text{Cl}_2$ (**39**) und $[\text{Ru}(\text{tbby})_2\text{EAby}](\text{PF}_6)_2$ (**40**) kaum. Lediglich eine leichte Verschiebung eines Ligandenübergangs zwischen 245 nm und 260 nm ist zu sehen.

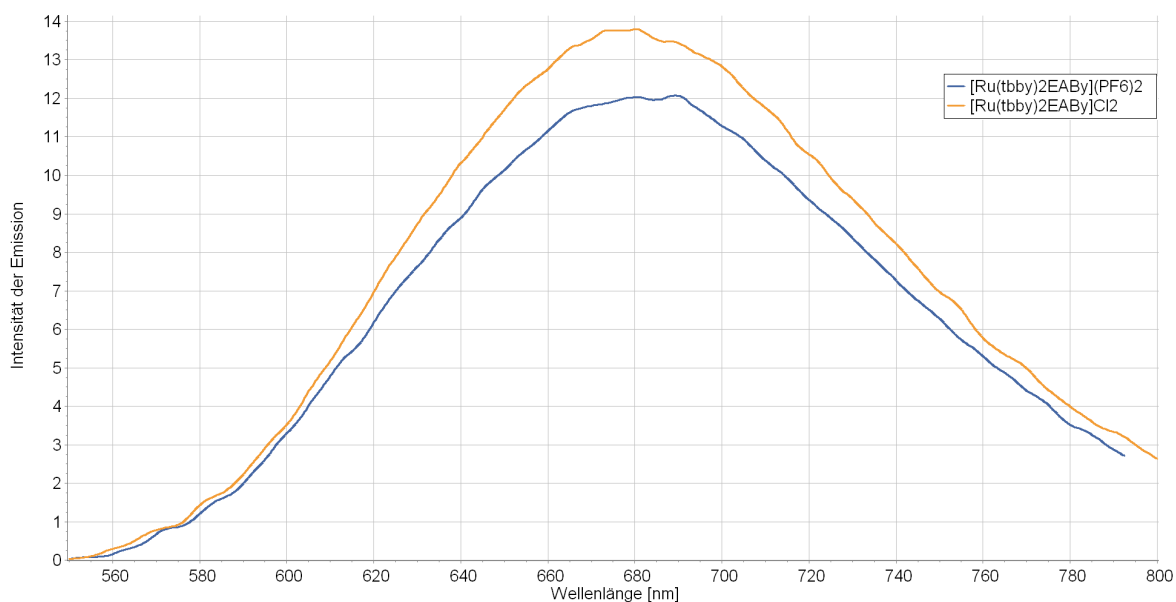


Abbildung 168: Emissionsspektren von 39 und 40 in Acetonitril bei einer Anregungswellenlänge von 470 nm

Substanz	Emission bei 470 nm
$[\text{Ru}(\text{tbby})_2\text{EAby}]\text{Cl}_2$ (39)	680 nm
$[\text{Ru}(\text{tbby})_2\text{EAby}](\text{PF}_6)_2$ (40)	680 nm

Tabelle 26: Emissions-Maxima von 39 und 40 in Acetonitril bei einer Anregungswellenlänge von 470 nm

Die Emissionsmaxima der beiden Komplexe $[\text{Ru}(\text{tbby})_2\text{EAby}]\text{Cl}_2$ (**39**) und $[\text{Ru}(\text{tbby})_2\text{EAby}](\text{PF}_6)_2$ (**40**) sind bei einer Anregungswellenlänge von 470 nm gleich. Es kann lediglich ein geringer Unterschied in der Intensität der Emission beobachtet werden.

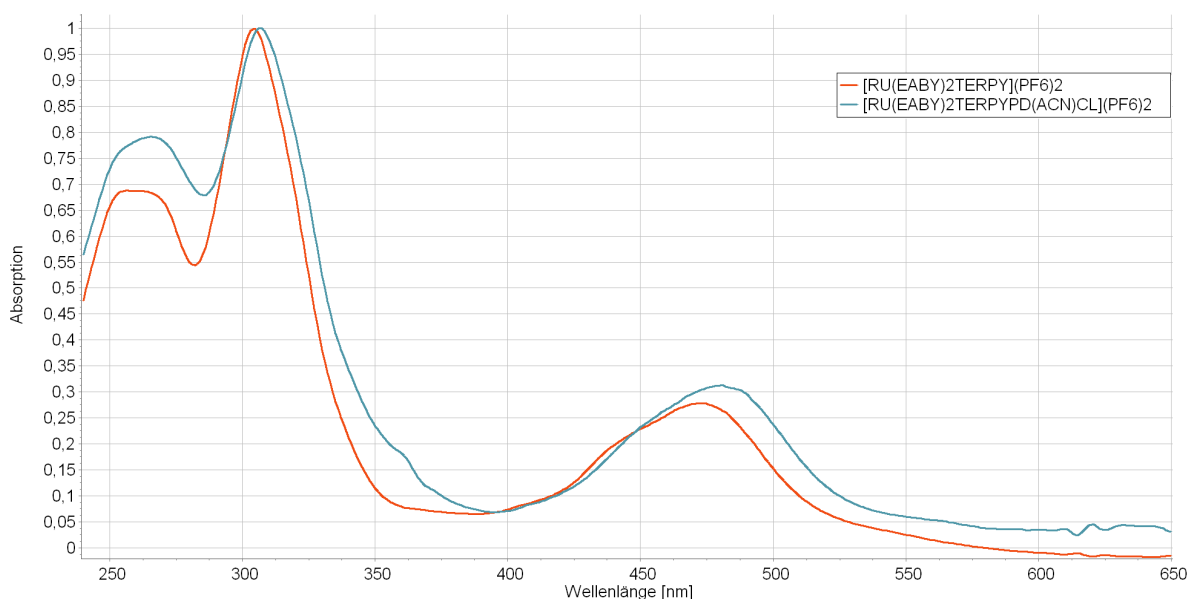
c) Vergleich zwischen $[\text{Ru}(\text{EAb}_y)_2\text{Terpy}]\text{Cl}_2$ (**41**) und $[\text{Ru}(\text{EAb}_y)_2\text{TerpyPd}(\text{ACN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ (**43**)


Abbildung 169: UV-Vis-Spektren von 41 (rot) und 43 (blau) in Acetonitril (normalisiert)

Substanz	$\lambda(\text{max})$:
$[\text{Ru}(\text{EAb}_y)_2\text{Terpy}]\text{Cl}_2$ (41)	255 nm, 304 nm, 472 nm
$[\text{Ru}(\text{EAb}_y)_2\text{TerpyPd}(\text{ACN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ (43)	265 nm, 306 nm, 480 nm

Tabelle 27: Absorptionsmaxima im UV-Vis von 41 und 43

Durch die Literatur^[15] wird beschrieben, dass sich die spektroskopischen Eigenschaften zwischen einem mononuclearen Ruthenium-Polypyridin-Komplex und einem korrespondierenden dinuclearen Ruthenium-Palladium-Komplex kaum ändern. Es wurde allgemein eine leichte Verschiebung des MLCT-Maximums in Richtung des roten Wellenlängenbereiches beobachtet sowie eine Abnahme der Intensität der Emission. Bezogen auf die Emissions-Lebenszeiten fiel auf, dass eine deutliche Verkürzung mit der Anbindung von Palladium an den Komplex einhergeht. Es wird angenommen, dass die Verkürzung der Emissions-Lebenszeit auf Grund von vermehrten Möglichkeiten von Emissionsübergängen im Molekül aufkommt^[15].

Der Vergleich der Absorptionsspektren von $[\text{Ru}(\text{EAb}_y)_2\text{Terpy}]\text{Cl}_2$ (**41**) (rot) mit $[\text{Ru}(\text{EAb}_y)_2\text{TerpyPd}(\text{ACN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ (**43**) (blau) zeigt eine leichte Verschiebung des MLCT-Maximums um 8 nm.

Die Absorptionsbanden im Bereich zwischen 250 nm und 320 nm können allgemein den $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergängen der Liganden zugeordnet werden. In der Literatur wird angenommen, dass die

intensivere Bande zwischen 300 nm und 350 nm dem $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang des Brückenliganden zugeordnet werden kann^{[73], [95], [96]}.

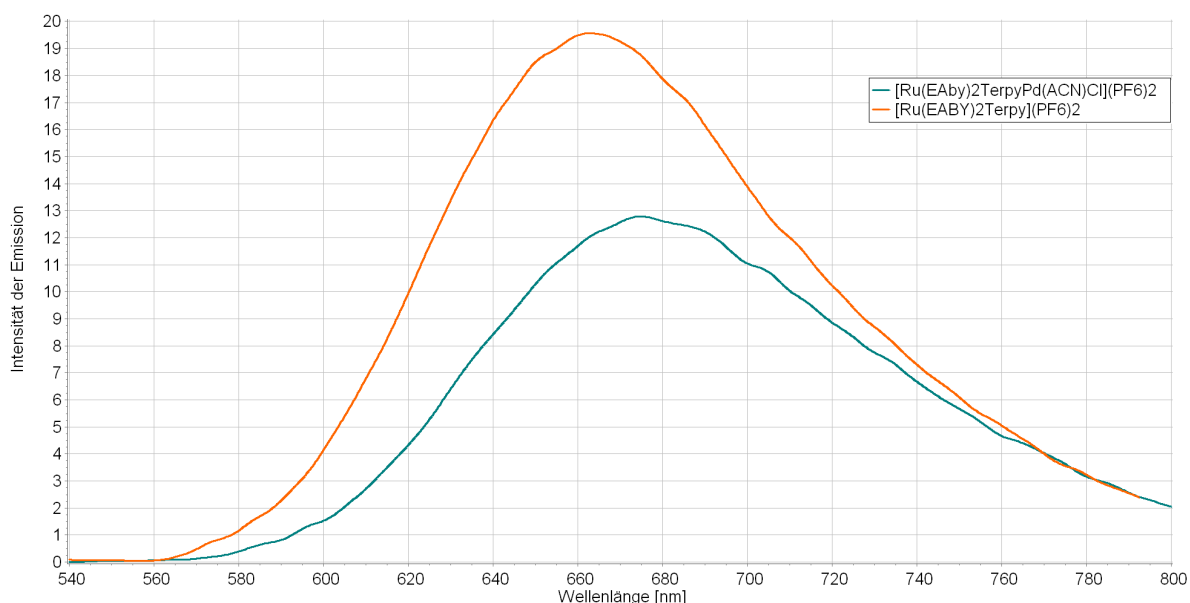


Abbildung 170: Emissionsspektren von 41 (rot) und 43 (blau) in Acetonitril bei einer Anregungswellenlänge von 470 nm (41) und 480 nm (43)

Substanz	Emission bei 470 nm bzw. 480 nm
[Ru(EAby) ₂ Terpy]Cl ₂ (41)	662 nm
[Ru(EAby) ₂ TerpyPd(ACN)Cl](PF ₆) ₂ (43)	674 nm

Tabelle 28: Emissions-Maxima von 41 und 43 in Acetonitril bei einer Anregungswellenlänge von 470 nm (41) und 480 nm (43)

Übereinstimmend mit den auf Grundlage der Literatur^[15] zu erwartenden Beobachtungen kann eine Abnahme der Intensität der Emission von (**41**) zu (**43**) beobachtet werden. Gleichzeitig ist jedoch auch eine leichte Verschiebung des Emissionsmaximums zu einer höheren Wellenlänge zu beobachten.

- a) Vergleich zwischen $[\text{Ru}(\text{DiEABY})_2\text{Terpy}]\text{Cl}_2$ (**42**) und $[\text{Ru}(\text{DiEABY})_2\text{TerpyPd}(\text{ACN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ (**44**)

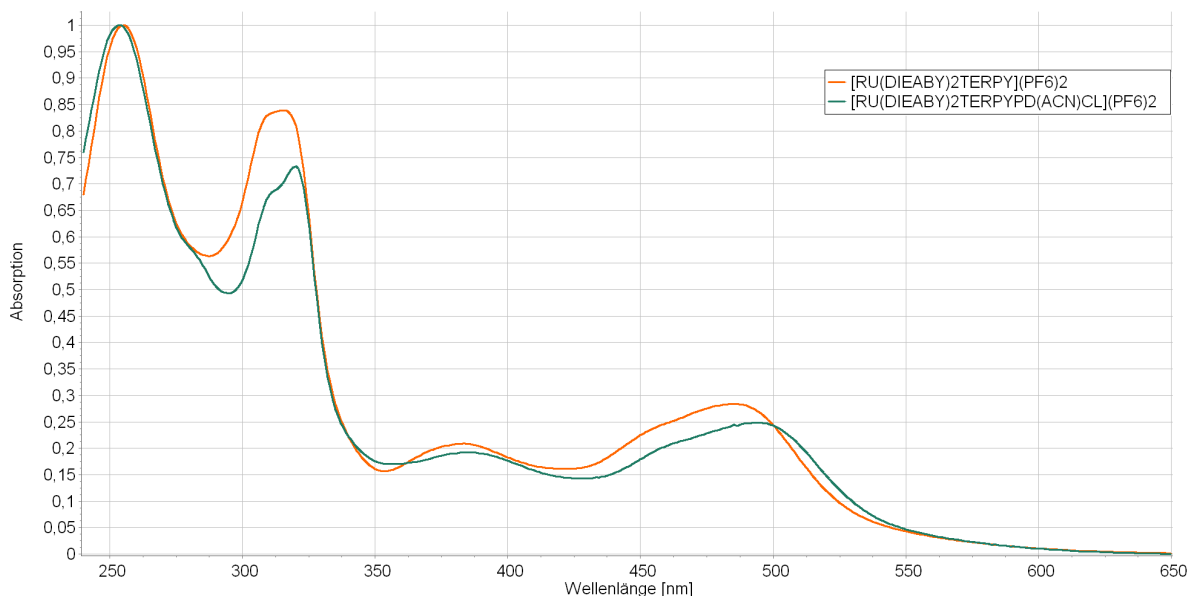


Abbildung 171: UV-Vis-Spektren von **42** (rot) und **44** (blau) in Acetonitril (normalisiert)

Substanz	$\lambda(\text{max})$:
$[\text{Ru}(\text{DiEABY})_2\text{Terpy}]\text{Cl}_2$ (42)	255 nm, 315 nm, 382 nm, 485 nm
$[\text{Ru}(\text{DiEABY})_2\text{TerpyPd}(\text{ACN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ (44)	253 nm, 319 nm, 384 nm, 492 nm

Tabelle 29: Absorptionsmaxima im UV-Vis von **42** und **44**

Der Vergleich der Absorptionsspektren von (**42**) mit (**44**) zeigt ein ähnliches Ergebnis wie der Vergleich der Spektren von (**41**) mit (**43**). Auch hier kann eine Verschiebung des $\lambda(\text{max})$ des MLCT-Übergangs von 485 nm auf 492 nm beobachtet werden. Zusätzlich ist eine weitere Bande im Bereich von 380 nm zu sehen.

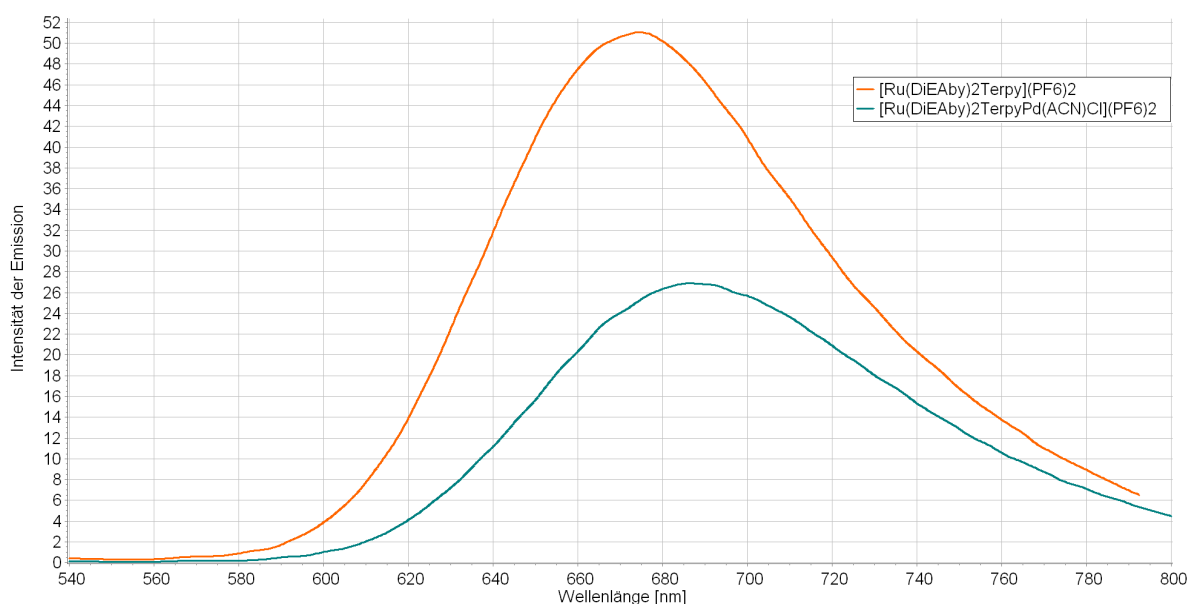


Abbildung 172: Emissionsspektren von 42 (rot) und 44 (blau) in Acetonitril bei einer Anregungswellenlänge von 490 nm

Substanz	Emission bei 490 nm
[Ru(DiEABY) ₂ Terpy]Cl ₂ (42)	674 nm
[Ru(DiEABY) ₂ TerpyPd(ACN)Cl](PF ₆) ₂ (44)	686 nm

Tabelle 30: Emissions-Maxima von 41 und 43 in Acetonitril bei einer Anregungswellenlänge von 490 nm

Die Intensität der Emission nimmt vom mononuclearen Ruthenium-Polypyridin-Komplex hin zum dinuclearen Ruthenium-Palladium-Komplex deutlich ab. Auch hier ist eine leichte Verschiebung des Emissionsmaximums zu sehen.

Abschließend kann gesagt werden, dass der Vergleich der UV-Vis- und Emissions-Spektren zwischen mononuclearen Ruthenium-Polypyridin-Komplexen mit dinuclearen Ruthenium-Palladium-Komplexen in Übereinstimmung mit der Literatur eine minimale Verschiebung der MLCT-Übergänge in Richtung des roten Wellenlängenbereiches und eine Abnahme der Emissionsintensität gezeigt hat. Dies lässt, ebenso wie die Auswertung der ¹H-NMR-Spektren der Substanzen, darauf schließen, dass eine Anbindung der Palladium-Spezies an die Ruthenium-Polypyridin-Komplexe stattgefunden hat. Jedoch lässt sich auf Grundlage der vorliegenden spektroskopischen Untersuchungen keine Aussage über die Reinheit der Substanzen treffen.

4.7 Extinktionskoeffizienten

Die Extinktionskoeffizienten der Verbindungen wurden in Acetonitril mit einer optischen Dichte zwischen 0,1 und 1,0 bestimmt. Zur Analyse wurde eine Fluoreszenzküvette (d=1cm) genutzt. Es wurden die Extinktionskoeffizienten der jeweiligen Absorptionsmaxima sowie, bei den photokatalytisch genutzten Komplexen, die Extinktionskoeffizienten bei einer Wellenlänge von 470 nm (photokatalytisch genutzte Wellenlänge) bestimmt.

4.7.1 Extinktionskoeffizienten der Ruthenium-Polypyridin-Komplexe und der dinuclearen Ruthenium-Palladium-Komplexe

Wellenlänge [nm]	ϵ [$\text{cm}^2 \cdot \text{mol}$]	R-Wert
[Ru(tbby)₂Brby](PF₆)₂ (38)		
258	34803	0,98094
288	62775	0,98824
474	13972	0,99741
[Ru(tbby)₂EAbby](PF₆)₂ (40)		
258	40480	0,99679
288	71419	0,98439
474	16156	0,99948
[Ru(EAbby)₂Terpy](PF₆)₂ (41)		
255	69545	0,9928
304	89785	0,99539
470	23808	0,99751
480	22760	0,99748
[Ru(DiEAbby)₂Terpy](PF₆)₂ (42)		
256	106079	0,9848
317	88227	0,98867
382	19279	0,99505
470	27281	0,99508
487	28861	0,99295
[Ru(EAbby)₂TerpyPd(ACN)Cl](PF₆)₂ (43)		
264	72716	0,99445
307	87564	0,99727
470	26379	0,99214
479	27509	0,99323

[Ru(EAby) ₂ TerpyPd(ACN)Cl](PF ₆) ₂ (44)		
254	119858	0,99067
320	85574	0,99739
360	20875	0,99572
384	23972	0,99762
470	26201	0,99959
487	28846	0,99962

Tabelle 31: Extinktionskoeffizienten der mononuclearen und dinuclearen Ruthenium-Komplexe

4.7.2 Extinktionskoeffizienten der photokatalytisch genutzten Emulsionspolymere

Die Lösungen zur Durchführung der photokatalytischen Experimente werden zur besseren Vergleichbarkeit auf Grundlage der gleichen optischen Dichte von 0,7 hergestellt. Deshalb ist es notwendig, die Extinktionskoeffizienten der Polymere bei der Bestrahlungswellenlänge von 470 nm zu kennen.

Die Extinktionskoeffizienten der Polymerisationsansätze wurden auf Grundlage von idealisierten Annahmen zum Anteil der Komplexe am Polymer berechnet.

Es sind sowohl die Massen des eingesetzten Methacrylsäureethylesters als auch des entsprechenden Komplexes bekannt. Wird angenommen, dass eine statistische Verteilung der Ruthenium-Polypyridin-Komplexe in der Probe vorliegt, kann daraus sowohl der prozentuale Anteil der Komponenten bezogen auf die Stoffmenge als auch die Gesamtmasse berechnet werden. Die Methacrylsäureethylester-Polymere zeigen zwischen 250 nm und 850 nm keine UV-Vis Aktivität, sodass davon ausgegangen werden kann, dass alle Absorptionsmaxima in diesem Bereich durch die Ruthenium-Polypyridin-Komplexe bewirkt werden. Deshalb kann der Anteil der Polymere vernachlässigt werden und die Extinktionskoeffizienten können auf Grundlage der Ruthenium-Polypyridin-Komplex-Konzentration berechnet werden. Diese Berechnung wird beispielhaft für das Polymerisationsprodukt aus Methacrylsäureethylester und [Ru(EAby)₂Terpy](PF₆)₂ aufgeführt.

Empirische Untersuchungen konnten zeigen, dass die optischen Dichten der Lösungen, die auf Grundlage der auf diese Art und Weise ermittelten Extinktionskoeffizienten hergestellt wurden, sehr nah (+/- 0,1) an den erstrebten optischen Dichten von 0,7 lagen.

a) Polymerisation von [Ru(EAby)₂Terpy](PF₆)₂ (41) mit Methacrylsäureethylester

Beispiel zur Berechnung des Extinktionskoeffizienten mit Hilfe der oben genannten Annahme:

Die Massen der eingesetzten Edukte sind bekannt:

$$m_{(\text{Methacrylsäureethylester})} = 13,65 \text{ g (0,119 mol)}$$

$$m_{([\text{Ru}(\text{EAby})_2\text{Terpy}](\text{PF}_6)_2)} = 194,4 \text{ mg (0,131 mmol)}$$

Daraus kann der prozentuale Anteil bezogen auf die Stoffmenge berechnet werden:

99,89% Polymer, 0,11% [Ru(EAby)₂Terpy](PF₆)₂-Polymer

Ebenso kann der prozentuale Anteil bezogen auf die Masse berechnet werden:

98,91% Polymer; 1,09% [Ru(EAby)₂Terpy](PF₆)₂-Polymer

Werden 113 mg des Polymerisationsproduktes eingewogen, kann auf Grundlage der prozentualen Anteile an der Masse im Idealfall davon ausgegangen werden, dass diese Probe aus 111,8 mg Methacrylsäureethylester-Polymer (98,91%) und 1,23 mg [Ru(EAby)₂Terpy](PF₆)₂ (1,09%) besteht.

Die Konzentration c [mol · L⁻¹] der Verdünnungsreihe kann mit Hilfe der Stoffmenge von [Ru(EAby)₂Terpy](PF₆)₂ berechnet werden.

Daraus ergeben sich folgende Extinktionskoeffizienten für dieses Polymer (und alle folgenden Polymere:

Wellenlänge [nm]	ϵ [cm ² · mol]	R-Wert
Polymerisation von [Ru(EAby) ₂ Terpy](PF ₆) ₂ (41) mit Methacrylsäureethylester		
250	82740	0,99813
269	156478	0,99639
467	35381	0,98942
470	35188	0,98955
Polymerisation von [Ru(DiEAby) ₂ Terpy](PF ₆) ₂ (42) mit Methacrylsäureethylester		
279	64651	0,9543
459	25178	0,99889
470	24966	0,99898

Polymerisation von [Ru(EAby) ₂ TerpyPd(ACN)Cl](PF ₆) ₂ (43) mit Methacrylsäureethylester		
299	146173	0,99807
470	25921	0,99884
480	25112	0,9989
Polymerisation von Ru(DiEAby) ₂ TerpyPd(ACN)Cl](PF ₆) ₂ (44) mit Methacrylsäureethylester		
250	41700	0,90581
296	46629	0,88012
470	40338	0,99303
482	41184	0,99051

Tabelle 32: Extinktionskoeffizienten der des Polymerisationsproduktes von Methacrylsäureethylester und der entsprechenden mononuclearen bzw. dinuclearen Ruthenium-Komplexe

4.8 Bestimmung der Emissions-Lebenszeiten der Ruthenium-Polypyridin-Komplexe

Zur Bestimmung der Emissions-Lebenszeiten wurden zwei unterschiedliche Methoden genutzt. Zum einen wurde single photon counting (SPC) und zum anderen wurde Laser Flash Photolysis genutzt. SPC kann nur für sehr kurze Emissions-Lebenszeiten im Bereich unter 1 μ s genutzt werden. Die dargestellten Komplexe weisen jedoch häufig längere Emissions-Lebenszeiten auf, sodass die Technik der Laser Flash Photolysis bevorzugt wurde.

Zur Messung mit Hilfe von SPC wurde ein Edinburgh Analytical Instrument single photon counter mit einer Anregungswellenlänge von 360 nm genutzt. Die Lösungen zur Analyse hatten eine optische Dichte zwischen 0,1-0,2 bei 360 nm. Die Lösungen wurden in Acetonitril in Fluoreszenzküvetten (d=1) hergestellt.

Zur Messung der Emissions-Lebenszeiten mit Hilfe von Laser Flash Photolysis wurde ein gepluster Nd:YAG Laser (Energie ca. 35 mJ pro Impuls) mit einer Wellenlänge von 355 nm genutzt. Die Substanzen wurden in Acetonitril gelöst und hatten eine optische Dichte zwischen 0,1-0,2 (bei 355nm). Zur Analyse wurde eine Fluoreszenzküvette (d=1cm) genutzt. Um die Lösungen zu entgasen wurden sie mindestens 20 Minuten, maximal bis zur Konstanz der Emissions-Lebenszeit, mit Stickstoff gespült.

Ermittelte Emissions-Lebenszeiten mit Hilfe von SPC bei 293 K in einer Lösung in Acetonitril und einer optischen Dichte der Probe zwischen 0,1-0,2 bei einer Wellenlänge von 360 nm:

Verbindung	Emissions-Lebenszeit (nicht entgast)
[Ru(tbby) ₂ Brby](PF ₆) ₂ (38)	215 ns
[Ru(tbby) ₂ EAbby]Cl ₂ (39)	208 ns
[Ru(tbby) ₂ EAbby](PF ₆) ₂ (40)	213 ns
[Ru(EAbby) ₂ Terpy](PF ₆) ₂ (41)	275 ns
[Ru(DiEAbby) ₂ Terpy](PF ₆) ₂ (42)	275 ns
[Ru(EAbby) ₂ TerpyPd(ACN)Cl](PF ₆) ₂ (43)	234 ns

Tabelle 33: Ermittelte Emissions-Lebenszeiten mit Hilfe von SPC

Ermittelte Emissions-Lebenszeiten mit Hilfe von Laser Flash Photolysis bei 293 K in einer Lösung in Acetonitril und einer optischen Dichte der Probe zwischen 0,1-0,2 bei einer Wellenlänge von 355 nm:

Verbindung	Emissions-Lebenszeit nicht entgast	Emissions-Lebenszeit entgast
[Ru(tbby) ₂ Brby]Cl ₂ (37)	165 ns	476 ns
[Ru(tbby) ₂ Brby](PF ₆) ₂ (38)	219 ns	800 ns
[Ru(tbby) ₂ EAbby]Cl ₂ (39)	224 ns	934 ns
[Ru(tbby) ₂ EAbby](PF ₆) ₂ (40)	239 ns	886 ns
[Ru(EAbby) ₂ Terpy](PF ₆) ₂ (41)	274 ns	2,09 µs
[Ru(DiEAbby) ₂ Terpy](PF ₆) ₂ (42)	280 ns	1,69 µs
[Ru(EAbby) ₂ TerpyPd(ACN)Cl](PF ₆) ₂ (43)	225 ns	1,39 µs
[Ru(DiEAbby) ₂ TerpyPd(ACN)Cl](PF ₆) ₂ (44)	272 ns	1,4 µs

Tabelle 34: Vergleich der Emissions-Lebenszeiten der dargestellten Komplexe, die mit Hilfe von Laser Flash Photolysis ermittelt wurden

Unter der Emissions-Lebenszeit der Ruthenium-Polypyridin-Komplexe wird die Photonenemission vom ³MLCT-Zustand in den ¹GS verstanden. In Bezug auf Ruthenium-Polypyridin-Komplexe sind Emissions-Lebenszeiten von wenigen ns bis zu ms bekannt^{[50], [97]}. Es wird angenommen, dass die Emissions-Lebenszeiten von Ruthenium-Polypyridin-Komplexen verlängert werden können, indem die energetische Lücke zwischen dem ³MLCT- und dem ³MC-Übergang vergrößert wird, sodass dieser Übergang unwahrscheinlicher wird^[50]. Die Photonenemission kann auf Grund von sog. Fluoreszenzlöschung (luminescent quenching) durch ³O₂ gestört werden. Dabei wird die Energie der Photonenemission genutzt,

um aus $^3\text{O}_2 \rightarrow ^1\text{O}_2$ zu generieren^[50]. Aus diesem Grund können zwei unterschiedliche Emissions-Lebenszeiten gemessen werden: Wird vor der Messung der Emissions-Lebenszeit nicht mit einem Inertgas entgast, tritt die Fluoreszenzlöschung auf und die Emissions-Lebenszeiten sind erheblich kürzer.

Durch Sakai^[43] wurde bewiesen, dass es einen direkten Zusammenhang zwischen dem photo-induzierten Elektronentransfer (PET), welcher nur vom $^3\text{MLCT}$ -Zustand abhängig ist, und der photochemischen Wasserstoffproduktion gibt. Je größer die PET-Rate, desto höher ist die photo-induzierte Wasserstoffentwicklung.

Generell liegen die Emissions-Lebenszeiten der dargestellten Ruthenium-Polypyridin-Komplexe im Bereich zwischen 200 ns und 300 ns, wenn die Lösungen nicht entgast wurden (vgl. Tabelle 33 und 34). Werden die Lösungen sorgfältig entgast, können Emissions-Lebenszeiten von bis zu 2 μs (**41**) gemessen werden. Werden die Emissions-Lebenszeiten der mononuclearen Ruthenium-Polypyridin-Komplexe mit den Emissions-Lebenszeiten der dinuclearen Ruthenium-Palladium-Komplexe verglichen, ist wie zu erwarten eine Verkürzung der Emissions-Lebenszeit erkennbar^[15].

Auf Grund der Emissions-Lebenszeiten ist in Bezug auf die photokatalytische Wasserstoffproduktion zu erwarten, dass die katalytische Aktivität die Reihenfolge (**41**) > (**42**) > (**43**)~ (**44**) zeigt.

Tabelle 35 zeigt die Emissions-Lebenszeiten ausgewählter Polymerisationsversuche, die mit Hilfe von Laser Flash Photolysis ermittelt wurden. Die experimentellen Versuchsbedingungen wurden beibehalten.

Polymerisationsversuch	Emissions-Lebenszeit nicht entgast	Emissions-Lebenszeit entgast
Polymerisation von [Ru(EAby) ₂ Terpy](PF ₆) ₂ (41) mit Methacrylsäureethylester (Konglomerat, Komplex ist ungebunden)	269 ns	1,85 µs
Polymerisation von [Ru(EAby) ₂ Terpy](PF ₆) ₂ (41) mit Methacrylsäureethylester (Annahme Komplex ist chemisch gebunden)	256 ns	1,02 µs
Polymerisation von [Ru(DiEAby) ₂ TerpyPd(ACN)Cl](PF ₆) ₂ (44) mit Methacrylsäureethylester (Konglomerat, Komplex ist ungebunden)	264 ns	1,28 µs
Polymerisation von [Ru(EAby) ₂ Terpy](PF ₆) ₂ (41) mit Methacrylsäureethylester (Annahme Komplex ist chemisch gebunden)	275 ns	959 ns

Tabelle 35: Vergleich der Emissions-Lebenszeiten ausgewählter Polymerisationsversuche und Vergleich zwischen Mischungen von Polymer und Komplex sowie einer vermuteten chemischen Bindung

Eine Veränderung in der Emissions-Lebenszeit kann auch als ein Indiz für eine chemische Modifikation der Ruthenium-Polypyridin-Komplexes gesehen werden. Deshalb wurden die Emissions-Lebenszeiten der jeweiligen Rückstände des Rührblattes, bei denen davon ausgegangen wird, dass keine Polymerisation stattgefunden hat, den Emissions-Lebenszeiten der getrockneten Polymeremulsionen, bei denen davon ausgegangen wird, dass eine Polymerisation stattgefunden hat, gegenübergestellt.

Dabei ist eine deutliche Abnahme der Emissions-Lebenszeit zu beobachten, wenn davon ausgegangen wird, dass die Ruthenium-Polypyridin-Komplexe gebunden vorliegen. Jedoch ist auch eine Abnahme der Emissions-Lebenszeit im Vergleich zwischen dem Ausgangskomplex und der unpolymerisierten Mischung aus Komplex und Polymer (Rückstand des Rührblattes) zu sehen. Allgemein kann die verkürzte Emissions-Lebenszeit der Polymeremulsion-Probe jedoch als Indikator für eine erfolgreiche Polymerisation des Ruthenium-Polypyridin-Komplexes gesehen werden, da es genau wie bei den dinuclearen

Komplexen vielfältigere Emissionsmöglichkeiten gibt. Jedoch kann auch hier keine Aussage über den Polymerisationsgrad oder die Verteilung im Polymerstrang getroffen werden.

4.9 Photokatalytische Experimente

Die photokatalytischen Experimente wurden in dieser Arbeit mit einer verkürzten standardisierten Methode der Arbeitsgruppe um Vos durchgeführt.

Dazu wurde eine selbst gebaute, Luft-gekühlte Bestrahlungsapparatur verwendet, wie sie in Kapitel 3.3.4 abgebildet ist. Zur Bestrahlung wurde ein LED-Modul bestehend aus 30 LEDs, welche gleichmäßig beidseitig auf einem Kunststoffträger von 1 cm Breite über eine Fläche von 9 cm verteilt sind, verwendet. Die Bestrahlungswellenlänge wurde zu 470 nm gewählt, da dies in der Regel nahe den Absorptionsmaxima der ³MLCT-Übergänge der Ruthenium-Polypyridin-Komplexe liegt. Die durchschnittliche Bestrahlungsstärke der LEDs wurde mit 245 W/m² ermittelt. Die Bestrahlungsdauer wurde auf sechs Stunden festgesetzt.

Die Proben wurden in GC-Probengläsern mit einem Volumen von 5 mL vorbereitet und mit einem PTFE-Deckel mit Teflon-Septum verschlossen. Dabei betrug das Volumen der Probe 2 mL und der Gasraum des Probenglases 3 mL. Alle Proben wurden unter Stickstoffatmosphäre in jeweils sechsfacher Ausführung hergestellt. Drei dieser Proben wurden anschließend für sechs Stunden bestrahlt, drei dienten als Vergleichsproben. Die optischen Dichten wurden während des Experimentes mittels UV-Vis beobachtet.

Die Probenlösung bestand aus 1,2 mL einer Stammlösung der entsprechenden Ruthenium-Polypyridin-Verbindung in Acetonitril, 0,6 mL des Opferdonors Triethylamin und 0,2 mL Wasser (10%). Acetonitril wurde vor der Verwendung über Calciumhydrid, Triethylamin wurde über Natrium getrocknet, bevor beide jeweils unter Stickstoffatmosphäre abdestilliert wurden. Das verwendete Wasser wurde in einer Stickstoffatmosphäre entgast. In der intermolekularen Photokatalyse wurden Komplex und Katalysator im Verhältnis von 1:1 eingesetzt.

Die Quantifizierung des photokatalytisch dargestellten Wasserstoffs erfolgte mittels quantitativer Gaschromatographie. Dazu wurde ein Shimadzu GC-2010 Plus Gaschromatograph mit einem BID Detektor und einer „ShinCarbon ST micropacked“ Säule, welchen einen inneren Durchmesser von 0,53 mm aufweist, genutzt.

Es wurde jeweils 1 mL des Gasraums mit Hilfe einer gasdichten Spritze injiziert. Die Quantifizierung erfolgte über einen Standard mit 10000 ppm H₂.

4.9.1 Photokatalytische Experimente zur Ermittlung der Turnover Number (TON) und Turnover Frequency (TOF) der dargestellten Photokatalysatoren

Auf Grundlage der ermittelten Emissions-Lebenszeiten wird davon ausgegangen, dass die besten photokatalytischen Ergebnisse in Bezug auf die TON und TOF mit Verbindung (**41**) erreicht werden können. Die zweitbesten Ergebnisse sind mit Verbindung (**42**) zu erwarten und etwa gleiche Ergebnisse sollten mit (**43**) und (**44**) erreicht werden.

Komplex	[Ru(EAby) ₂ Terpy] (PF ₆) ₂ (41)	[Ru(DiEAby) ₂ Terp y](PF ₆) ₂ (42)	[Ru(EAby) ₂ Terpy Pd(ACN)Cl](PF ₆) ₂ (43)	[Ru(DiEAby) ₂ Terpy Pd(ACN)Cl](PF ₆) ₂ (44)
Photokatalyse vor Polymerisation	TON: 136 TOF: 22	TON: 45 TOF: 7	TON: 37 TOF: 6	TON: 37 TOF: 6
Polymerisation	Größtenteils polymerisiert	Größtenteils polymerisiert	Teilweise polymerisiert	Teilweise polymerisiert
Photokatalyse nach Polymerisation	TON: 91 TOF: 15	TON: 9 TOF: 1,5	TON: 101 TOF: 16	TON: 51 TOF: 8

Tabelle 36: Übersicht über die Ergebnisse der photokatalytischen Experimente zur Wasserstoffproduktion

Tabelle 36 gibt einen Überblick über die ermittelten TON und TOF der photokatalytischen Experimente. Diese stimmen bezüglich der unpolymersierten Ruthenium-Polypyridin-Komplexe mit der Hypothese überein, dass längere Emissions-Lebenszeiten zu besseren photokatalytischen Ergebnissen führen. Generell wird jedoch davon ausgegangen, dass intramolekulare Photokatalysatoren besser zur photokatalytischen Produktion von Wasserstoff aus Wasser geeignet sind, da die Katalyse nicht von Diffusionsprozessen beeinflusst wird. Im vorliegenden Fall konnte dies nicht bestätigt werden. Dies kann vielfältige Gründe haben: Zum einen wäre es möglich, dass die intramolekularen Photokatalysatoren nicht in reiner Form vorliegen und deshalb das angenommene Verhältnis von Photosensibilisator zu Katalysator nicht stimmt. Zum anderen ist bereits bekannt, dass intramolekulare Photokatalysatoren, die Palladium als katalytisch aktives Metall enthalten, unter den photokatalytischen Bedingungen zerfallen, sodass die intermolekulare Photokatalyse wieder zum Tragen kommt^[41]. Eine weitere mögliche Nebenreaktion während der Photokatalyse könnte im vorliegenden Fall auch eine *in situ*-Hydrierung der Vinyl-Gruppe durch den entstandenen Wasserstoff und den Palladium-Katalysator sein. Diese Hypothese wird in Abschnitt 4.9.2 genauer betrachtet.

Die experimentellen Beobachtungen zeigen in den photokatalytischen Experimenten, die mit den dinuclearen Ruthenium-Palladium-Komplexen durchgeführt wurden, einen deutlich sichtbaren dunklen Niederschlag auf dem Boden des Probenglases. Dies kann als Indiz für Palladium-Kolloide gedeutet werden, die durch den Zerfall der intramolekularen Photokatalysatoren entstehen^[41].

In Bezug auf die polymerisierten Proben kann generell eine Steigerung der TON von den mononuclearen Ruthenium-Polypyridin-Komplexen hin zu den dinuclearen Ruthenium-Palladium-Komplexen beobachtet werden. Während der Vergleich der TON zwischen den Ausgangskomplexen bei den mononuclearen Spezies eine Verminderung der TON zu beobachten ist, ist bei den polymerisierten dinuclearen Spezies genau das Gegenteil sichtbar. Allgemein sollte aus der geringen Anzahl an Proben jedoch keine Gesetzmäßigkeit abgeleitet werden. Zusätzlich ist der Polymerisationsgrad der Polymeremulsionen nicht eindeutig geklärt. Die photokatalytischen Experimente mit den getrockneten Emulsionspolymeren sollten generell einen Überblick geben, ob die Photokatalyse mit den dargestellten Produkten stattfinden kann.

Experimentell ließ sich beobachten, dass die Löslichkeit der Ruthenium-Polypyridin-Polymere bei der Zugabe von Wasser stark abnimmt. Dies ist zunächst an einem Eintrüben der Lösung zu beobachten und kann sogar bis zum Ausfall des Polymers als Feststoff führen. An dieser Stelle wäre zu prüfen in wie weit ein Katalysatorrecycling durch Ausfällung der Polymere möglich wäre.

4.9.2 Weiterführende Experimente zur Untersuchung der Hydrierung von Doppelbindungen während der Photokatalyse

Eine bekannte Methode zur Hydrierung von C=C-Doppelbindungen ist die Nutzung von molekularem Wasserstoff und Pd/C^[68]. Dabei wird das Olefin mit Hilfe des auf Aktivkohle immobilisierten Palladium-Katalysators durch den im Lösungsmittel gelösten Wasserstoff hydriert.

Eine solche Nebenreaktion wäre auf Grund des Vorhandenseins von Doppelbindungen im unpolymersierten Ruthenium-Polypyridin-Komplex und des (durch die Photokatalyse) gebildeten Wasserstoffs denkbar. Dies hätte zur Folge, dass nicht die volle Menge des photokatalytisch produzierten Wasserstoffs detektiert werden kann und damit die ermittelten TON und TOF verfälscht werden.

Es wurden auf Grundlage dieser Annahme zwei Experimente zur Überprüfung der Hydrierung der Doppelbindungen im Ausgangskomplex $[\text{Ru}(\text{EAb})_2\text{TerpyPd}(\text{ACN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ (**43**) durchgeführt:

Es wurden jeweils die äquimolaren Mengen des Ausgangskomplexes $[\text{Ru}(\text{EAb})_2\text{TerpyPd}(\text{ACN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ (**43**) (ca. 15 mg) in zwei Rundkolben in einer Mischung aus 12 mL Acetonitril, 6 mL Triethylamin und 2 mL Wasser gelöst. Die Lösungsmittelmischung entsprach damit genau der Lösungsmittelmischung der photokatalytischen Experimente. Anschließend wurden beide Kolben mit einer Wasserstoffatmosphäre versetzt und für ca. 24 Stunden gerührt. Einer der beiden Kolben wurde während der Reaktionszeit mit einer Lampe der Wellenlänge 470 nm bestrahlt, der andere Kolben wurde im Dunkeln gerührt.

Zuletzt wurde das Lösungsmittel entfernt, um von den entstandenen Feststoffen jeweils ein ^1H -NMR-Spektrum aufzunehmen. So sollte geprüft werden zu, ob die Signale der Vinylgruppe weiterhin detektierbar sind, oder ob eine Hydrierung stattgefunden hat.

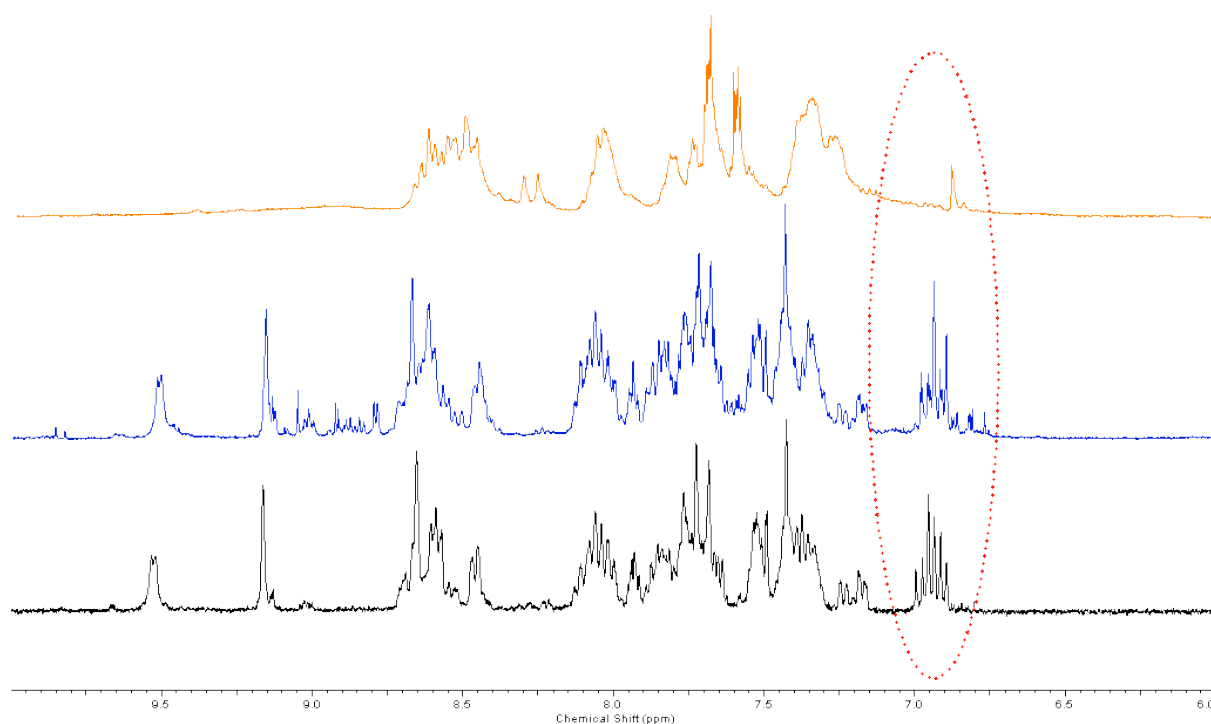
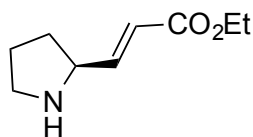


Abbildung 173: Vergleich der ^1H -NMR Spektren des Ausgangskomplexes (**43**) (schwarz) mit dem Produkt der Umsetzung mit Wasserstoff im Dunkeln (blau) und dem Produkt der Umsetzung mit Wasserstoff unter Bestrahlung (orange) (Acetonitril- d_3 , 600 MHz)

Abbildung 173 zeigt die ^1H -NMR-Spektren des Ausgangskomplexes (**43**) in schwarz, des Produktes, das in Gegenwart von Wasserstoff im Dunkeln gerührt wurde, (blau) und des Produktes, welches in Wasserstoffatmosphäre bestrahlt wurde (orange). Betrachtet man das exponierte Vinyl-Wasserstoffatom H-8 kann das Signal nach einer Bestrahlung des

Komplexes nicht mehr detektiert werden. In der Probe, welche im Dunkeln in der Wasserstoffatmosphäre gerührt wurde, kann das Signal noch deutlich detektiert werden. Alleine durch die Anwesenheit des Palladiumkatalysators und Wasserstoff, findet somit keine Hydrierungsreaktion der Vinylgruppe statt. Durch die Bestrahlung hingegen scheint eine Hydrierungsreaktion neben weiteren Nebenreaktionen stattzufinden. Im Vergleich der Spektren fällt zusätzlich auf, dass die charakteristischen Protonensignale zwischen 9 ppm und 10 ppm fehlen. Dies induziert bereits, dass durch die Bestrahlung ein Zerfall des dinuclearen Ruthenium-Palladium-Komplexes stattgefunden hat. Diese Annahme wird zusätzlich durch einen beobachtbaren schwarzen, unlöslichen Niederschlag, welcher ein Zeichen für Palladium-Kolloide ist, gestützt.

4.10 Darstellung eines polymerisierbaren Organokatalysators auf Basis von L-Prolin

46

Zur Darstellung dieses prototypischen Organokatalysators wurde eine Synthesemethode ausgehend von L-Prolin entwickelt. Weitere Arbeiten zur Polymerisierbarkeit und Anwendung wurden nicht durchgeführt, da sich die Arbeiten auf die Photokatalysatoren konzentrierten.

Die Darstellung ausgehend von L-Prolin konnte gemäß der Literaturgrundlage^{[77], [78]} hin zum Boc-L-Prolinal nachvollzogen werden. Die Ausbeuten entsprachen dabei weitestgehend den Literaturausbeuten (vgl. Kapitel 6: experimenteller Teil).

Die anschließende HWE-Reaktion wurde nach der gleichen Methode wie die Darstellung der entsprechenden 2,2'-Bipyridin-Verbindungen durchgeführt.

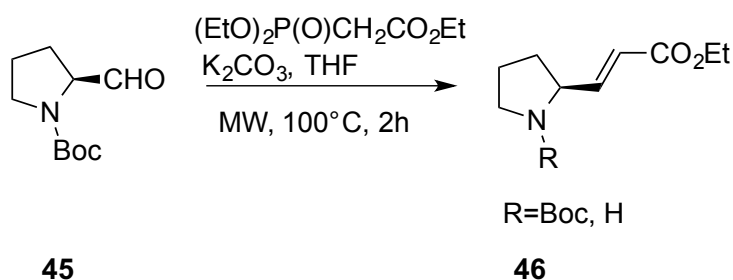

45
46

Abbildung 174: Mikrowellenreaktion zur Darstellung des Zielproduktes auf Basis des L-Prolins

Nach der Mikrowellenreaktion und den folgenden Schritten zur Aufreinigung, wurde ein Gemisch aus dem Boc-geschützten Zielprodukt **46** und dem entsprechenden ungeschützten Zielprodukt erhalten. Da diese Synthese nicht weiter verfolgt wurde, wurden keine weiteren Versuche unternommen ein reines Zielprodukt zu erhalten.

Kapitel 5: Zusammenfassung der Ergebnisse

Ausgehend von der formulierten Zielsetzung (vgl. Abschnitt 3.1) dieser Arbeit lassen sich die Ergebnisse folgendermaßen zusammenfassen:

a) Synthese polymerisierbarer Monomere

Zur Anbindung prototypischer (Photo-)Katalysatoren an Emulsionspolymere sollten jeweils ein 2,2'-Bipyridin-Derivat und ein L-Prolin-Derivat synthetisiert werden, die über eine acrylatähnliche Seitenkette verfügen.

In Bezug auf die 2,2'-Bipyridine konnte dieses Ziel erreicht werden und es wurden drei verschiedene 2,2'-Bipyridin-Derivate synthetisiert, wobei nur zwei der Derivate (**16**, **30**) zur Darstellung von Photokatalysatoren genutzt wurden.

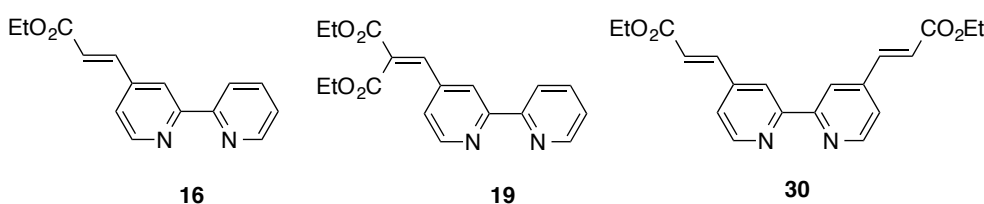


Abbildung 175: Dargestellt Zielmoleküle auf Basis des 2,2'-Bipyridins

Die ursprüngliche Syntheseidee, eine Heck-Kupplung ausgehend vom 4'-Brom-2,2'-bipyridin bzw. 4,4'-Dibrom-2,2'-bipyridin konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden. Es wird davon ausgegangen, dass eine Katalysator-Desaktivierung auf Grund von Komplexierungsreaktionen des Palladium-Katalysators mit dem 2,2'-Bipyridin-Derivat stattfindet. Diese Hypothese wäre experimentell noch zu beweisen.

Stattdessen konnte eine Verbesserung der Synthese der Schlüsselprodukte 4-Brom-2,2'-bipyridin und 4,4'-Dibrom-2,2'-bipyridin mit Hilfe von Mikrowellentechnik entwickelt werden. Im Vergleich zur Literaturgrundlage konnte eine Synthesestufe eingespart und eine deutliche Reaktionszeitverkürzung erreicht werden.

Zuletzt konnte ausgehend vom 4-Brom-2,2'-bipyridin und 4,4'-Dibrom-2,2'-bipyridin eine Eintopfsynthese zur Darstellung von 4-Formyl-2,2'-bipyridin und 4,4'-Diformyl-2,2'-bipyridin entwickelt werden. Auf dieser Grundlage konnte eine mikrowellengestützte HWE-Reaktion zur Darstellung der Zielmoleküle (**16**, **30**) ausgearbeitet werden.

Die Darstellung der entsprechenden Precursor-Moleküle, der mononuclearen Ruthenium-Polypyridin-Komplexe und der dinuclearen Ruthenium-Palladium-Komplexe verlief ohne nennenswerte Vorkommnisse. Jedoch wurden auf Grund der Monofunktionalisierung des 2,2'-

Bipyridins Isomerengemische erhalten, die bezogen auf den mononuclearen Ruthenium-Polypyridin-Komplex mit Hilfe von HPLC teilweise getrennt werden konnten, sodass ein auswertbares zweidimensionales $^1\text{H-NMR}$ aufgenommen werden konnte. Es wird angenommen, dass das Isomerengemisch der Ruthenium-Polypyridin-Komplexe, die auf Basis des monofunktionalisierten 2,2'-Bipyridin dargestellt wurden, keinen Einfluss auf die Funktionalität der Komplexe in Bezug auf die Polymerisationseigenschaften und der photokatalytischen Wasserstoffproduktion. Ein Nachweis dieser Annahme wäre in zukünftigen Arbeiten noch zu erbringen.

Bezüglich des prototypischen Organokatalysators auf Basis des L-Prolins, konnte eine Synthesemethode zum Zielprodukt entwickelt werden. Jedoch konnte das Zielprodukt nicht rein, sondern nur als Mischung erhalten werden. Letztendlich wurde der Ansatz zur Darstellung eines polymerisierbaren Organokatalysators nicht weiter verfolgt, da der Ansatz zur Darstellung von polymerisierbaren Photokatalysatoren erfolgsversprechender erschien.

b) Funktionsprüfung der prototypischen Katalysatormoleküle

Die Funktionsprüfung der prototypischen Photokatalysatormoleküle wurde in einer verkürzten Photokatalyse jeweils intermolekular als auch intramolekular durchgeführt.

Generell konnte festgestellt werden, dass die intermolekularen Photokatalysatoren bessere Ergebnisse bezogen auf die Wasserstoffproduktion aufwiesen als die intramolekularen Photokatalysatoren. Unter Beachtung der Emissions-Lebenszeiten war zu erwarten, dass Verbindung (**41**) die besten photokatalytischen Ergebnisse liefert. Dem entgegen spricht die Annahme, dass intramolekulare Photokatalysatoren häufig höhere TON und TOF haben als intermolekulare Photokatalysatoren. Dies konnte in dieser Arbeit nicht bewiesen werden. Es wird angenommen, dass mit der Photokatalyse ein Zerfall der dinuclearen Ruthenium-Palladium-Komplexe einhergeht und dass die intermolekularen Photokatalysatoren nicht in Reinform vorliegen. Gleichzeitig gibt es einen ersten Anhaltspunkt, dass während der Photokatalyse eine Hydrierungsreaktion der unpolymersierten Vinylgruppen stattfindet, sodass durch Absorption des gebildeten Wasserstoffs durch die Doppelbindungen die TON und TOF verfälscht werden. Diese Hypothese wäre experimentell noch weiter zu überprüfen.

c) Co-Polymerisation der prototypischen Katalysatormoleküle mit Acrylaten

Eine zentrale Fragestellung dieser Arbeit war, ob eine Co-Polymerisation prototypischer Photokatalysatoren mit Acrylaten durch die Emulsionspolymerisation gewährleistet werden kann. Zwar war bereits ein Verfahren zur Emulsionspolymerisation im Labormaßstab bekannt, jedoch musste dieses für den vorliegenden Zweck weiter angepasst werden.

Zunächst stellte sich die Frage nach einer passenden Monomermischung, die sowohl eine stabile Emulsion als auch eine geeignete Grundlage zur Analyse der Polymerisationsprodukte lieferte. Letztendlich wurde Ethylmethacrylat als Monomer zur Emulsionspolymerisation ausgewählt, da es die oben genannten Kriterien erfüllte. Zweitens wurde die Ansatzgröße der Emulsionspolymerisation angepasst, sodass die Emulsionspolymerisation stattfinden konnte ohne eine zu große Masse der teuren Ruthenium-Polypyridin-Katalysatoren einsetzen zu müssen. Zuletzt wurde nach einer geeigneten Methode der Applikation von Ruthenium-Polypyridin-Komplex-Lösungen während der Emulsionspolymerisation gesucht und eine Apparatur zum feinen Versprühen der Lösungen entwickelt.

Auf Grundlage der experimentellen Beobachtungen wird jedoch angenommen, dass die Löslichkeit der Ruthenium-Polypyridin-Komplexe eine große Rolle während der Polymerisation spielt. Die mononuclearen Ruthenium-Polypyridin-Komplexe wiesen eine weitaus bessere Löslichkeit im Monomer Methacrylsäureethylester auf als die dinuclearen Ruthenium-Palladium-Komplexe. Vergleicht man die analytischen Ergebnisse zur Emulsionspolymerisation der mononuclearen und dinuclearen Komplexe, ist anzunehmen, dass die mononuclearen Ruthenium-Polypyridin-Komplexe größtenteils polymerisiert sind, während die dinuclearen Ruthenium-Polypyridin-Komplexe nur teilweise polymerisiert sind. Generell gestaltet sich die Analyse der Polymere mit Hilfe der zur Verfügung stehenden Mittel schwierig und es konnte kein eindeutiger Beweis zur tatsächlichen Polymerisation der Komplexe erbracht werden. An dieser Stelle wären weitere Arbeiten nötig.

d) Funktionsprüfung der prototypischen Polymere

Zuletzt wurden die TON und TOF der Polymerisationsprodukte in photokatalytischen Experimenten ermittelt. Die Experimente wurden unter denselben photokatalytischen Bedingungen wie zuvor die Photokatalyse der mononuclearen Ruthenium-Polypyridin-Komplexe und dinuclearen Ruthenium-Palladium-Komplexe, durchgeführt.

Alle Produkte zeigten eine photokatalytische Aktivität und eine Wasserstoffproduktion konnte nachgewiesen werden.

Es zeigte sich, dass die intramolekularen Photokatalysatoren höhere TON und TOF aufweisen als die intermolekularen Photokatalysatoren. Zusätzlich konnte beobachtet werden, dass die Photokatalysatoren auf Grundlage des monofunktionalisierten 2,2'-Bipyridins in beiden Fällen (mono- und dinuclear) höhere TON und TOF aufwiesen als die Photokatalysatoren auf Grundlage des difunktionalisierten 2,2'-Bipyridins. Allgemein ist jedoch zu beachten, dass der Polymerisationsgrad der Komplexe nicht bestimmt werden konnte und somit von einem gewissen Anteil unpolymerisiertem Ausgangskomplex ausgegangen werden muss. Hier wäre

eine Verfälschung der TON und TOF auf Grund von Hydrierungsreaktionen an Doppelbindungen möglich.

Gleichzeitig konnte experimentell beobachtet werden, dass die Löslichkeit der Polymerisationsprodukte mit der Zugabe von Wasser sinkt und es zu einer Eintrübung bis hin zu einem sichtbaren Feststoff beobachtet werden kann.

An dieser Stelle könnten weitere Arbeiten in Bezug auf das Katalysatorrecycling ansetzen.

Kapitel 6: Experimenteller Teil

Der experimentelle Teil dieser Arbeit gibt einen Überblick über die Methoden, Instrumente und Chemikalien, die während der praktischen Arbeiten genutzt wurden. Zusätzlich werden alle synthetischen Methoden sowie die charakteristischen Daten der dargestellten Verbindungen aufgezählt.

6.1	Allgemeine Angaben.....	186
6.2	Lösungsmittel und Reagenzien.....	188
6.3	Synthese der Pyridine.....	189
6.4	Synthese der 2,2'-Bipyridine.....	198
6.5	Synthese des Brückenliganden.....	217
6.6	Deuterierung der 2,2'-Bipyridin-Liganden.....	218
6.7	Synthese der Ruthenium-Precursor.....	222
6.8	Synthese der Ruthenium-Polypyridin-Komplexe.....	225
6.9	Synthese der dinuclearen Ruthenium-Palladium-Komplexe.....	231
6.10	Polymerisationsversuche der mononuclearen Ruthenium-Polypyridin- und der dinuclearen Ruthenium-Palladium-Komplexe.....	233
6.11	Synthese der L-Prolin Derivate.....	236

6.1 Allgemeine Angaben

Emissionsspektroskopie:

Die Emissionsspektren wurden bei Raumtemperatur mit Hilfe eines Perkin-Elmer LS50B luminescence spectrometer mit einem Hamamatsu R928 Detektor aufgenommen. Dazu wurden Fluorezenzküvetten mit einem Durchmesser von 1cm genutzt.

Die Daten wurden durch das Programm FLWinlab und mit Hilfe von Spectragryph bearbeitet.

GC:

Zur Quantifizierung des photokatalytisch dargestellten Wasserstoffs erfolgte mittels quantitativer Gaschromatographie. Dazu wurde ein Shimadzu GC-2010 Plus Gaschromatograph mit einem BID Detektor genutzt.

GC-MS:

Alle GC-MS Spektren wurden mit einem Finnigan Mat GCQ aufgenommen und die Daten wurden mit dem Programm Xcalibur bearbeitet.

HPLC:

HPLC-Untersuchungen wurden durch Herrn Ahmed Rashed, School of Chemical Sciences, DCU, Dublin, Irland durchgeführt.

IR:

Die IR-Messungen wurden mit einem Shimadzu IR Prestige-21 FTIR Spektrometer aufgenommen und die Daten wurden mit IR Solution bearbeitet.

Laser Flash Photolysis

Zur Messung der Emissions-Lebenszeiten der mononuclearen und dinuclearen Ruthenium-Polypyridin-Komplexe wurde ein gepulster Nd:YAG Laser (Energie ca. 35 mJ pro Impuls) mit einer Wellenlänge von 355 nm genutzt.

Mikrowellentechnik:

Zur Reaktionsführung mit Hilfe von Mikrowellentechnik wurde ein MLS Ethos.Lab Mikrowellenofen mit druckresistenten Quarz-Reaktionsgefäßen entweder in einem Monrack oder einem Multirack (Q-16) und internem Temperatursensor ATC-FO genutzt.

MS:

Hochauflösende MS-Spektren wurden an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Deutschland aufgenommen. Dazu wurde ein Bruker micrOTOF-Q III genutzt.

NMR:

NMR Spektren wurden an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Deutschland und der Dublin City University, Irland aufgenommen.

In Bonn wurde dazu ein Bruker 600 MHz NMR-Spektrometer (^1H : 600 MHz, ^{13}C : 150 MHz mit CDCl_3 als internem Standard) genutzt.

In Dublin konnte ein Bruker Advance 400 MHz NMR-Spektrometer (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz mit CDCl_3 als internem Standard) und ein Bruker 600 MHz NMR-Spektrometer (^1H : 600 MHz, ^{13}C : 150 MHz mit CDCl_3 als internem Standard) genutzt werden. Die Daten wurden mit der freien Software ACD/NMR Processor Academic Edition bearbeitet und ausgewertet.

Röntgenkristallstrukturanalyse

Die Röntgenkristallstrukturanalysen wurden durch Prof. Dr. Wolfgang Imhof, Dr. Helmar Görts und Dr. Vickie McKee durchgeführt und gelöst.

Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunktbestimmung wurde mit einem Melting Point Meter MPM-HV2 durchgeführt

Single Photon Counting

Zur Messung der Emissions-Lebenszeiten der mononuclearen und dinuclearen Ruthenium-Polypyridin-Komplexe wurde ein Edinburgh Analytical Instrument single photon counter mit einer Anregungswellenlänge von 360 nm genutzt.

UV-Vis:

Die UV-Vis-Spektren wurden mit Hilfe eines Agilent Technologies 8453 photodiode array spectrometer aufgenommen und mit dem Programm Spectragryph bearbeitet.

6.2 Lösungsmittel und Reagenzien

Alle Lösungsmittel und Ausgangsstoffe wurden bei ABCR, Alfar Aesar, Carl Roth, Deutero, Fisher Scientific, Laachner, Sigma-Aldrich, TCI oder VWR gekauft.

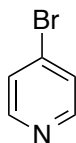
Wenn benötigt, wurden die Lösungsmittel über Natrium-Benzophenon (Diethylether, THF, Toluol, Triethylamin) bzw. Calciumhydrid (Acetonitril) getrocknet.

Stickstoff wurde als Inertgas genutzt, wenn es benötigt wurde. Die genutzten Gase wurden entweder von Linde (Helium, Wasserstoff, Stickstoff) oder Messer (flüssiger Stickstoff) geliefert.

Als stationäre Phasen zur Säulenchromatographie wurden entweder Kieselgel 60 von Machery-Nagel oder Aluminiumoxid 90 von Machery-Nagel genutzt.

6.3 Synthese der Pyridine

4-Brompyridin^[98]

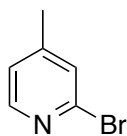


12 mL Bromwasserstoffsäure (48 %) wurden in einem Rundkolben vorgelegt und im Eisbad auf ca. 10 °C gekühlt, bevor 2 g (21,3 mmol) 4-Aminopyridin portionsweise hinzugefügt wurden. Unter weiterer Kühlung und kontinuierlichem Rühren wurden über einen Zeitraum von ca. zehn Minuten 3,2 mL (124,8 mmol) Brom hinzuge tropft. Durch Zugabe von Natriumchlorid in das Eisbad wurde die Temperatur auf 0 °C gesenkt, bevor 3,8 g (55,1 mmol) Natriumnitrit in ca. 6 mL dest. Wasser über einen Zeitraum von ca. 20 Minuten hinzu getropft wurde. Dabei veränderte die Lösung ihre Farbe von dunkelbraun zu fast schwarz. Die Reaktionslösung wurde weitere zehn Minuten gerührt, bis das Eisbad entfernt und die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Dabei fiel ein brauner Niederschlag aus. Die Lösung wurde erneut mit Hilfe eines Eisbades abgekühlt und durch die Zugabe von ca. 4-5 mL gesättigter Natriumsulfit-Lösung auf eine Temperatur von ca. 30 °C gebracht. Anschließend wurde die Lösung für ca. 10 Minuten zum Rückfluss erhitzt, bis keine deutliche Gasentwicklung mehr sichtbar war. Die abgekühlte Lösung wurde mit Hilfe konzentrierter Natronlauge auf pH 14 gebracht. Dabei entstand eine leicht orange Lösung.

Diese wurde in einen Kolben zur Wasserdampfdestillation überführt. Durch Extraktion des Destillats mit ca. 50 mL Diethylether konnte eine farblose Flüssigkeit gewonnen werden.

Ausbeute:	77% (2,6 g, 16,4 mmol)
Siedepunkt:	28-30 °C
Molare Masse:	158 g • mol ⁻¹
CAS-Nr:	1120-87-2

MS (EI) m/z (%): 160 (98) [M⁺], 158 (100) [M⁺], 157 (50) [M⁺-H⁺], 79 (25) [M⁺-Br⁺], 78 (43) [M⁺-HBr⁺]

2-Bromo-4-Methylpyridin^[99]

2 g (18,5 mmol) 2-Aminopyridin wurden unter Kühlung in einem Eisbad in ca. 18 mL 48%iger Bromwasserstoffsäure portionsweise gelöst. Durch Zugabe von Salz ins Eisbad wurde die Temperatur auf etwa 0 °C gesenkt, bevor 6 mL Brom tropfenweise zugegeben wurden. Über einen Zeitraum von etwa einer Stunde wurde eine Lösung aus 6,5 g (94 mmol) Natriumnitrit in ca. 15 mL dest. Wasser hinzuge tropft. Dabei wurde die Temperatur konstant bei 0 °C gehalten. Die Lösung wurde für weitere 30 Minuten gerührt, bevor eine Lösung aus 14 g (350 mmol) Natriumhydroxid in ca. 20 mL dest. Wasser hinzuge tropft wurde. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Temperatur nicht über 25°C anstieg.

Die klare und hellgelbe Lösung wurde vier Mal mit ca. 20-25 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Kaliumhydroxid getrocknet, bevor das Lösungsmittel im Unterdruck entfernt wurde. Das Produkt wurde durch eine Säulen chromatographie über Kieselgel mit dem Laufmittel Dichlormethan : n-Pentan 70 : 30 erhalten.

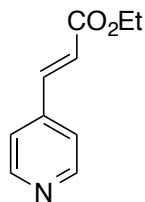
Ausbeute: 80% (2,5 g, 14,8 mmol)

Siedepunkt: 223-224 °C

Molare Masse: 172 g • mol⁻¹

CAS-Nr: 4926-28-7

MS (EI) m/z (%): 347 (4) [M⁺+C₆H₆BrN⁺], 345 (8) [M⁺+C₆H₆BrN⁺], 343 (4) [M⁺+C₆H₆BrN⁺], 265 (63) [M⁺+C₆H₅N⁺], 263 (65) [M⁺+C₆H₆N⁺], 174 (58) [M⁺], 172 (60) [M⁺], 92 (95) [M⁺-Br⁺], 65 (100) [M⁺-Br⁺, -C₂H₃].

4-Pyridinacrylsäure (verändert nach^{[67], [100]})

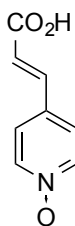
1,25 g (12 mmol) Malonsäure wurden in einer Stickstoffatmosphäre in 3 mL trockenem Pyridin gelöst, bevor über ein Septum 1,2 mL (10mmol) 4-Formylpyridin und 2 Tropfen Piperidin hinzugegeben wurden. Die Reaktionsmischung wurde für ca. 2,5 Stunden auf 100 °C erhitzt bis keine Kohlendioxidentwicklung mehr sichtbar war. Dabei fiel aus der Reaktionslösung ein weißer Niederschlag aus. Der Feststoff wurde nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur abfiltriert und mit Wasser gewaschen bevor er *in vacuo* getrocknet wurde.

Ausbeute: 45 % (0,845 g, 5,7 mmol)
Schmelzpunkt: Zersetzung bei ca. 290 °C
Molare Masse: 149 g • mol⁻¹
CAS-Nummer: 5337-79-1

MS(EI) m/z (%): 149 (15) [M⁺], 148 (100) [M⁺-H], 131 (10) [M⁺-H₂O], 120 (20) [M⁺-CO⁺, -H], 104 (30) [M⁺-COOH⁺], 78 (20) [-C₃H₃O₂⁺].

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm 6.79 (d, *J*=15.92 Hz, 1 H) 7.56 (d, *J*=16.17 Hz, 1 H) 7.63 - 7.71 (m, 2 H) 8.58 - 8.66 (m, 2 H).

Die Substanz wurde für weiterführende Synthesen bei ABCR, Deutschland gekauft.

4- Pyridinacrylsäure-N-oxid (verändert nach^{[63], [72]})

a) 0,45 g (3 mmol) 4-Pyridinacrylsäure wurden unter Kühlung in ca. 3 mL Trifluoressigsäure suspendiert, bevor 0,4 mL (3,6 mmol) 30% H₂O₂ hinzu getropft wurden. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden ca. 5 mL Dichlormethan hinzugefügt. Die organische Phase wurde anschließend drei Mal mit ca. 10 mL verdünnter Natronlauge ($c = 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) gewaschen, bevor die vereinigten wässrigen Phasen drei Mal mit ca. 10 mL Dichlormethan reextrahiert wurden. Die organische Phase wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, bevor das Lösungsmittel entfernt wurde und ein weißer Feststoff erhalten wurde.

b) 1,49 g (10 mmol) 4-Pyridinacrylsäure wurden in ca. 15 mL konz. Essigsäure suspendiert. Zu dieser Suspension wurden 1,25 mL (12 mmol) einer 30% H₂O₂ Lösung hinzu getropft. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 24 Stunden auf 70°C erwärmt.

Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Essigsäure weitestgehend im Unterdruck entfernt und der Rest mit Hilfe einer wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung basisch gemacht. Die wässrige Phase wurde drei Mal mit ca. 15 mL Dichlormethan extrahiert, welches anschließend über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und im Unterdruck entfernt wurde. Es wurde ein weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: a) 11 % (0,182 g, 1,1 mmol)

b) 40 % (0,661 g, 4 mmol)

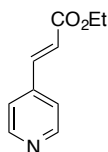
Schmelzpunkt: nicht verfügbar

Molare Masse: 165 g • mol⁻¹

CAS-Nr.: 99356-82-8

MS(EI) m/z (%): 165 (60) [M⁺]; 149 (50) [M⁺-O⁻]; 148 (100) [M⁺-OH⁻], 132 (25) [M⁺-O₂, -H], 120 (40) [M⁺-CO₂H⁻], 104 (45) [M⁺-CO₂H⁻, -OH⁻], 78 (50) [M⁺-C₃H₃O₃⁻]

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm 6.65 (d, $J=15.92$ Hz, 1 H) 7.54 (d, $J=16.17$ Hz, 1 H) 7.74 (m, $J=7.33$ Hz, 2 H) 8.17 - 8.27 (m, 2 H)

4-Pyridinacrylsäureethylester^{[65], [67], [71]}

a) Unter Kühlung in einem Eisbad und unter Stickstoffatmosphäre wurden 0,23 g (10 mmol) Natrium portionsweise in 10 mL trockenem Methanol gelöst. Anschließend wurde eine Lösung aus 0,8 mL (10 mmol) Essigsäureethylester und 1,2 mL (10 mmol) 4-Formylpyridin hinzugegeben. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit etwa 1,5 mL konzentrierter Essigsäure auf pH 5 gebracht und auf Eiswasser gegeben. Die wässrige Phase wurde drei Mal mit ca. 70 mL Diethylether extrahiert. Nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde, wurde ein gelbliches Öl erhalten, das nach ca. 24 Stunden zu einem Feststoff erstarrte.

b) 2,07 g (15 mmol) wasserfreies Kaliumcarbonat und 3,36 g (15 mmol) Triethylphosphonoacetat wurden in 10 mL trockenem THF suspendiert und bei Raumtemperatur für etwa 15 Minuten gerührt, bevor die Mischung für etwa 20 Minuten unter Rückfluss erhitzt wurde.

Sobald die vorbereitete Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurden 1,2 mL (10 mmol) 4-Formylpyridin hinzugegeben, bevor die Lösung für etwa 48 Stunden zum Rückfluss erhitzt wurde. Nachdem die Reaktionslösung abgekühlt war, wurde sie mit 20 mL einer 10%igen Kaliumcarbonat-Lösung versetzt. Anschließend wurde drei Mal mit ca. 30 mL Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde.

Der Rückstand wurde anschließend abgesaugt und mit Wasser gewaschen, bevor aus Essigsäureethylester umkristallisiert wurde.

c) 1,9 mL (8,3 mmol) 4-Brompyridin und 0,85 mL (7,8 mmol) Ethylacrylat wurden in 8,5 mL Triethylamin und 20 mL DMF gelöst und mit 0,02 g (0,09 mmol) Palladiumacetat und 0,04 g (0,15 mmol) Triphenylphosphin für ca. 14 Stunden unter Stickstoffatmosphäre zum Rückfluss erhitzt. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurden die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, der Rückstand in ca. 50 mL Essigsäureethylester aufgenommen und drei Mal mit ca. 25 mL dest. Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, bevor das Lösungsmittel entfernt wurde und das Produkt als braunes Öl zurück blieb. Die Aufreinigung erfolgte über eine Säulenchromatographie über Kieselgel mit dem Laufmittel Essigsäureethylester – n-Heptan im Verhältnis 1:1.

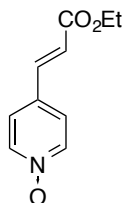
Ausbeuten:	a) 20 % (0,35 g, 2,0 mmol) b) 96 % (1,7 g, 9,6 mmol) c) 60 % (0,83 g, 4,68 mmol)
Schmelzpunkt:	68° C
Molare Masse:	177,2 g • mol ⁻¹
CAS:	24489-96-1

MS(EI) m/z (%): 178 (12) [M⁺+H], 177 (8) [M⁺], 176 (10) [M⁺-H], 148 (30) [M⁺-C₂H₅], 132 (100) [M⁺-C₂H₅O], 104 (30) [M⁺-C₃H₅O₂], 78 (22) [M⁺-C₂H₇O₂].

¹H-NMR (400 MHz, CHLOROFORM-*d*) δ ppm 1.33 (t, *J*=7.20 Hz, 3 H) 4.27 (q, *J*=7.07 Hz, 2 H) 6.58 (d, *J*=16.17 Hz, 1 H) 7.33 – 7.38 (m, 2 H), 7.58 (d, *J*=15.92 Hz, 1H) 8.61 – 8.66 (m, 2H).

Von dieser Verbindung konnte eine Röntgenkristallstrukturaufnahme erstellt werden (vgl. Kapitel 4)

4-Pyridinacrylsäureethylester-*N*-oxid^[63]



0,88 g (5 mmol) 4-Pyridinacrylsäureethylester wurden in 10 mL Dichlormethan gelöst. Dazu wurden portionsweise vorsichtig 1,48 g (6 mmol) *m*-CPBA hinzugegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung für ca. 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Unterdruck entfernt und das Produkt durch eine Säulenchromatographie mit Kieselgel gereinigt. Dabei wurde zuerst die entstandene *m*-Chlorbenzoesäure durch ein Laufmittelgemisch aus Aceton : Petrolether 60-80 im Verhältnis 20 : 80 abgetrennt, bevor das gewünschte Produkt mit einem Laufmittelgemisch aus Methanol : Dichlormethan im Verhältnis 10 : 90 rein erhalten wurde.

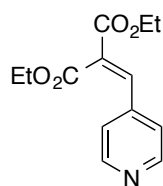
Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute:	80% (0,754 g, 4 mmol)
Schmelzpunkt:	169° C
Molare Masse:	193 g • mol ⁻¹
CAS-Nr.:	90922-52-4

MS(EI) m/z (%): 193 (80) [M⁺], 176 (8) [M⁺-OH⁺], 165 (22) [M⁺-C₂H₄⁺], 148 (100) [M⁺-C₂H₅O⁺], 132 (54) [M⁺-C₂H₅O₂⁺], 120 (45) [M⁺-C₃H₅O₂⁺], 104 (15) [M⁺-C₃H₅O₃⁺], 78 (12) [M⁺-C₂H₇O₃⁺].

¹H-NMR (400 MHz, CHLOROFORM-*d*) δ ppm 1.32 (t, *J*=7.07 Hz, 3 H) 4.26 (q, *J*=7.16 Hz, 2 H) 6.44 (d, *J*=16.17 Hz, 1 H) 7.34 - 7.40 (m, 2 H) 7.52 (d, *J*=16.17 Hz, 1 H) 8.13 - 8.20 (m, 2 H)

4-Pyridinmethylenmalonsäurediethylester^{[17], [67]}



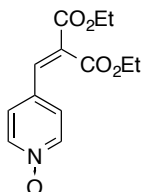
a) 2,0 mL (12 mmol) Malonsäurediethylester wurden in einer Stickstoffatmosphäre in 3 mL trockenem Pyridin gelöst, bevor über ein Septum 1,2 mL (10 mmol) 4-Formylpyridin und 2 Tropfen Piperidin hinzugegeben wurden. Die Reaktionsmischung wurde für ca. 4 Stunden auf 100 °C erhitzt bis keine Kohlendioxidentwicklung mehr sichtbar war. Anschließend wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt, bevor eine Aufreinigung durch eine Kälte-destillation erfolgte. Das Produkt wurde als leicht gelbe Flüssigkeit erhalten.

b) Zu einer Lösung aus 2 mL (10 mmol) Malonsäurediethylester und 0,07 mL (1 mmol) Piperidin in 3 mL *n*-Heptan wurden 1,2 mL (10 mmol) 4-Formylpyridin und 0,06 mL (1 mmol) Eisessig hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde für ca. 17 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurden 10 mL destilliertes Wasser und 10 mL MTBE hinzugefügt. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit je 10 mL destilliertem Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, bevor sie über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Unterdruck entfernt wurde. Das Produkt wurde als gelbliche Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute:	a) 75 % (1,868 g, 7,5 mmol) b) 94 % (2,342 g, 9,4 mmol)
Molare Masse:	249 g • mol ⁻¹
CAS-Nr.:	52601-17-9

MS (EI) m/z (%): 250 (80) [M⁺+H], 249 (20) [M⁺], 220 (82) [M⁺-C₂H₅], 204 (100) [M⁺-C₂H₅O⁺], 176 (20) [M⁺-C₄H₉O⁺], 159 (25) [M⁺-C₄H₁₀O₂⁺], 131 (20) [M⁺-C₅H₁₀O₃⁺], 103 (15) [M⁺-C₆H₁₀O₄⁺], 78 (15) [M⁺-C₈H₁₁O₄⁺].

4-Pyridinmethylenmalonsäurediethylester-N-Oxid^[63]



a) 2,49 g (10 mmol) 4-Pyridinmethylenacrylsäurediethylester wurden in 20 mL Dichlormethan gelöst. Dazu wurden vorsichtig 2,95 g (12 mmol) *m*-CBPA portionsweise hinzugegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung für ca. 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei nach ca. 2 Stunden Reaktionszeit ein weißer Feststoff ausfiel. Das Lösungsmittel wurde im Unterdruck entfernt und das Produkt durch eine Säulenchromatographie mit Kieselgel gereinigt. Dabei wurde zuerst die entstandene *m*-Chlorbenzoesäure durch ein Laufmittelgemisch aus Aceton : Petrolether 60-80 im Verhältnis 20 : 80 abgetrennt, bevor das gewünscht Produkt mit einem Laufmittelgemisch aus Methanol : Dichlormethan im Verhältnis 10 : 90 rein erhalten wurde.

Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten.

b) 2,49 g (10 mmol) 4-Pyridinmethylenacrylsäurediethylester wurden in 10 mL Eisessig gelöst und mit 1,25 mL (14 mmol) 30%iger H₂O₂ versetzt. Die Lösung wurde für 18 Stunden auf 70° C erhitzt, bevor das Lösungsmittel im Unterdruck entfernt und das Produkt durch eine Kälteedestillation gereinigt wurde.

Ausbeute: a) 80 % (2,112 g, 8 mmol)
b) 33% (0,89 g, 3,3 mmol)
Schmelzpunkt: nicht verfügbar
Molare Masse: 265 g • mol⁻¹
CAS-Nr: nicht vorhanden, neue Verbindung

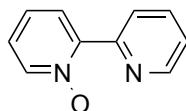
MS (EI) m/z (%): 265 (90) [M⁺], 249 (50) [M⁺-O⁻], 220 (100) [M⁺-C₂H₅O⁻], 204 (90) [M⁺-C₂H₅O₂⁻], 176 (30) [M⁺-C₄H₉O₂⁻], 159 (30) [M⁺-C₄H₁₀O₃⁻], 131 (15) [M⁺-C₅H₁₀O₄⁻], 103 (20) [M⁺-C₆H₁₀O₅⁻], 78 (12) [M⁺-C₈H₁₁O₅⁻].

¹H-NMR (400 MHz, CHLOROFORM-*d*) δ ppm 1.30 (t, *J*=7.07 Hz, 3 H) 1.29 (t, *J*=7.20 Hz, 3 H) 4.25 - 4.30 (m, 2 H) 4.30 - 4.36 (m, 2 H) 7.32 (m, *J*=7.33 Hz, 2 H) 7.51 (s, 1 H) 8.12 - 8.15 (m, 2 H)

¹³C-NMR [ppm] (CHLOROFORM-*d*, 294,3 K): 13.81, 13.95, 62.07, 62.16, 126.08, 129.92, 136.40, 139.26, 163.21, 165.54.

6.4 Synthese der 2,2'-Bipyridinliganden

2,2'-Bipyridin-*N*-oxid (Bipy-Ox) (verändert nach^[72])

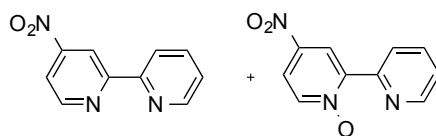


4 g (25 mmol) 2,2'-Bipyridin wurden in 20 mL Trifluoressigsäure gelöst und mit Hilfe eines Eisbades auf ca. 10° C gekühlt. Innerhalb von 15 Minuten wurden 4 mL (31 mmol) einer 30%igen H₂O₂-Lösung hinzuge tropft. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Anschließend wurden etwa 35 mL CH₂Cl₂ hinzugegeben. Die organische Phase wurde vorsichtig drei Mal mit 30 mL verdünnter NaOH (3 mol · L⁻¹) gewaschen bevor die zusammen gegebenen wässrigen Phasen drei Mal mit etwa 20 mL CH₂Cl₂ reextrahiert wurden. Die zusammen geführten organischen Phasen wurden anschließend über Natriumsulfat getrocknet, bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Bei dem Produkt handelt es sich um ein schwach gelbes Öl, das spätestens nach 24 Stunden zu einem weißen Feststoff erstarrte.

Ausbeute:	93% (4.1 g, 23.8 mmol)
Molare Masse:	172,18 g · mol ⁻¹
Schmelzpunkt:	53-54°C
CAS-Nr:	33421-43-1

MS (EI) m/z (%): 172.0 (60) [M⁺], 173.0 (20) [M⁺+H], 172.2 (100) [M⁺-H], 156.2 (10) [M⁺-O⁻], 145.4 (30) [M⁺-C₂H₂⁺], 144.2 (98) [M⁺-C₂H₂⁺+H], 143.2 (35) [M⁺-C₂H₂⁺-H].

¹H-NMR (400 MHz, CHLOROFORM-*d*) δ ppm 7.21 - 7.26 (m, 1 H) 7.28 - 7.31 (m, 1 H) 7.32 - 7.35 (m, 1 H) 7.79 (td, *J*=7.77, 1.89 Hz, 1 H) 8.12 (dd, *J*=8.08, 2.02 Hz, 1 H) 8.27 (dd, *J*=6.44, 0.88 Hz, 1 H) 8.66 - 8.70 (m, 1 H) 8.83 (dt, *J*=8.08, 0.88 Hz, 1 H)

4-Nitro-2,2'-bipyridin-*N*-oxid (*NO*₂-Bipy-Ox)a) Klassische Synthese (verändert nach^[72])

12.0 g (119 mmol) Kaliumnitrat wurden unter Kühlung in einem Eisbad in 30 mL konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Anschließend wurden 4.1 g (23.8 mmol) 2,2'-Bipyridin-*N*-oxid hinzugegeben, bevor die Lösung für ca. 72 Stunden auf 70°C erhitzt wurde.

Die Aufreinigung erfolgte analog zur Aufreinigung der Mikrowellensynthese.

b) Mikrowellensynthese

12.0 g (119 mmol) Kaliumnitrat wurden unter Kühlung in einem Eisbad in 30 mL konzentrierter Schwefelsäure gelöst, bevor 4.1 g (23.8 mmol) 2,2'-Bipyridin-*N*-oxid hinzugegeben wurden. Die Mischung wurde auf zwei Mikrowellengefäße aufgeteilt und verschlossen. Diese wurden innerhalb von 60 Minuten mit einer maximalen Einstrahlung von 1000 MW auf 130°C erhitzt. Die Temperatur wurde anschließend 60 Minuten gehalten, bevor die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt wurde.

Aufarbeitung der Ansätze:

Die abgekühlte Reaktionslösung wurde auf Eis gegeben, bevor sie mit Natriumhydroxid-Lösung (c = 25 Massenprozent) auf pH 8-10 gebracht wurde. Dabei fiel ein leicht gelber Niederschlag aus, der anschließend abfiltriert, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet wurde.

Während bei der klassischen Synthese hauptsächlich 4-Nitro-2,2'-bipyridin-*N*-oxid erhalten wurde, wurde durch die Mikrowellensynthese eine Mischung aus 4-Nitro-2,2'-bipyridin-*N*-oxid und 4-Nitro-2,2'-bipyridin erhalten. Für die nachfolgenden Synthesen war es jedoch unerheblich, ob mit Reinprodukten oder eine Mischung aus beiden Produkten gearbeitet wurde.

Ausbeute:	a) 70% (3.6 g, 16.6 mmol) (4-Nitro-2,2'-bipyridin- <i>N</i> -oxid)
	b) 2,96 g (Gemisch aus 4-Nitro-2,2'-bipyridin- <i>N</i> -oxid und 4-Nitro-2,2'-bipyridin, Verhältnis nicht bestimmbar)
Molare Masse:	217.18 g · mol ⁻¹ (4-Nitro-2,2'-bipyridin- <i>N</i> -oxid)
	201,05 g · mol ⁻¹ (4-Nitro-2,2'-bipyridin)
Schmelzpunkte:	184 °C (4-Nitro-2,2'-bipyridin- <i>N</i> -oxid)

118 °C (4-Nitro-2,2'-bipyridin)
 CAS-Nr: 14163-00-9 (4-Nitro-2,2'-bipyridin-*N*-oxid)
 14162-93-7 (4-Nitro-2,2'-bipyridin)

MS (EI) *m/z* (%): 217 (35) [M⁺], 201 (23) [M⁺-O[•]], 171 (60) [M⁺-NO₂[•]], 155 (88) [M⁺-NO₂[•], -O[•], +H]. (4-Nitro-2,2'-bipyridin-*N*-oxid)

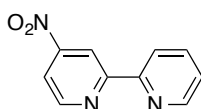
MS (EI) *m/z* (%): 202 (10) [M⁺+H], 201 (30) [M⁺], 156 (20) [M⁺-NO₂[•]], 155 (100) [M⁺-NO₂[•]-H] (4-Nitro-2,2'-bipyridin).

¹H-NMR (600 MHz, CHLOROFORM-*d*) δ ppm 7.44 (ddd, *J*=7.53, 4.89, 1.13 Hz, 1 H) 7.89 (td, *J*=7.91, 1.88 Hz, 1 H) 8.07 (dd, *J*=7.15, 3.39 Hz, 1 H) 8.37 (d, *J*=7.15 Hz, 1 H) 8.79 - 8.81 (m, 1 H) 8.88 - 8.91 (m, 1 H) 9.18 (d, *J*=3.39 Hz, 1 H) (4-Nitro-2,2'-bipyridin-*N*-oxid)

¹H-NMR (400 MHz, CHLOROFORM-*d*) δ ppm 7.42 (ddd, *J*=7.58, 4.80, 1.26 Hz, 1 H) 7.89 (td, *J*=7.83, 1.77 Hz, 1 H) 8.03 (dd, *J*=5.31, 2.02 Hz, 1 H) 8.46 - 8.50 (m, 1 H) 8.74 - 8.78 (m, 1 H) 8.96 (d, *J*=5.31 Hz, 1 H) 9.17 (d, *J*=2.27 Hz, 1 H) (4-Nitro-2,2'-bipyridin)

Von der Verbindung 4-Nitro-2,2'-bipyridin-*N*-oxid konnte eine Röntgenkristallstruktur aufgenommen werden. Diese wird in Kapitel 4 dargestellt.

4-Nitro-2,2'-bipyridin (NO₂-Bipy) (verändert nach^[101])



0,7 g (3,2 mmol) 4-Nitro-2,2'-bipyridin wurden in einer Stickstoffatmosphäre in 10 mL Chloroform gelöst. Die Lösung wurde mit Hilfe eines Eisbades gekühlt, bevor vorsichtig 2,5 mL (3,2 mmol) Phosphortribromid hinzugegeben wurden. Die Reaktionsmischung wurde drei Stunden mit Kühlung durch ein Eisbad gerührt, bevor sie mit wässriger Kaliumcarbonat-Lösung neutralisiert wurde. Dabei fiel ein weißer Niederschlag aus. Es wurde anschließend drei Mal mit etwa 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Unterdruck entfernt. Der leicht braune Feststoff wurde durch eine Säulenchromatographie mit Kieselgel und einer Laufmittelmischung aus Dichlormethan : Ethanol im Verhältnis 20:1 gereinigt. Zuletzt wurde

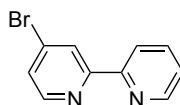
der weiße Feststoff in einer Mischung aus Ethanol und Wasser umkristallisiert, indem er zunächst in Ethanol gelöst wurde und dann Wasser bis zur Trübung hinzugegeben wurde. Der Ansatz wurde bis zur vollständigen Kristallisation im Kühlschrank aufbewahrt.

Ausbeute: 39% (0,251 g, 1,24 mmol)
Molare Masse: 201,05 g · mol⁻¹
Schmelzpunkt: 118 °C
CAS-Nr.: 14162-93-7

MS (EI) m/z (%): 202 (10) [M⁺+H], 201 (30) [M⁺], 156 (20) [M⁺- NO₂], 155 (100) [M⁺- NO₂- H].

¹H-NMR (400 MHz, CHLOROFORM-*d*) δ ppm 7.42 (ddd, *J*=7.58, 4.80, 1.26 Hz, 1 H) 7.89 (td, *J*=7.83, 1.77 Hz, 1 H) 8.03 (dd, *J*=5.31, 2.02 Hz, 1 H) 8.46 - 8.50 (m, 1 H) 8.74 - 8.78 (m, 1 H) 8.96 (d, *J*=5.31 Hz, 1 H) 9.17 (d, *J*=2.27 Hz, 1 H).

4-Brom-2,2'-bipyridin(Br-Bipy) (verändert nach^[72])



1,7 g (7,8 mmol, max. mögliche Stoffmenge, wenn gesamte Probe aus 4-Nitro-2,2'-bipyridin-*N*-oxid besteht, es wurde jedoch eine Mischung eingesetzt, bei der die Quantität der einzelnen Komponenten nicht bestimmt werden konnte) der Mischung aus 4-Nitro-2,2'-bipyridin-*N*-oxid und 4-Nitro-2,2'-bipyridin wurden in 20 mL Eisessig gelöst. Zu dieser Lösung wurden 3 mL (40.5 mmol) Acetylbromid hinzu gefügt wodurch die Lösung sofort gelb wurde. Das Mikrowellengefäß wurde verschlossen und innerhalb von zehn Minuten mit einem maximalen Energieeintrag von 1000 MW auf 130 °C erhitzt. Diese Temperatur wurde für zwei Stunden gehalten, bevor die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung auf Eis gegeben.

a) Aufarbeitungsmöglichkeit 1:

Die Reaktionslösung wurde mit Natronlauge (c = 25 Massenprozent) auf pH 10-11 gebracht. Dabei fiel ein sehr feiner beiger Niederschlag aus. Die wässrige Phase wurde drei Mal mit etwa 40 mL Dichlormethan extrahiert. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck

entfernt wurde, blieb ein leicht braunes Öl zurück, das nach einiger Zeit zu einem beigen Feststoff erstarrte.

Das Rohprodukt wurde durch eine Kälteedestillation gereinigt.

b) Aufarbeitungsmöglichkeit 2:

Die Reaktionslösung wurde mit konzentrierter K_2CO_3 -Lösung leicht basisch gemacht. Dabei fiel ein weißer Niederschlag aus, der abfiltriert werden konnte. Dieser wurde mit wenig Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

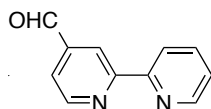
Das Rohprodukt wurde durch eine Kälteedestillation gereinigt.

Ausbeute:	a) 80% (1.5 g, 6.4 mmol) b) 75% (1.42 g, 6.1 mmol)
Molare Masse:	233.98 g · mol ⁻¹
Schmelzpunkt:	53-55°C
CAS-Nr:	14162-95-9

MS (EI) m/z (%): 234 (85) [M⁺], 235 (83) [M⁺], 155 (100) [M⁺-Br⁻].

¹H-NMR (600 MHz, CHLOROFORM-*d*) δ ppm 7.35 (ddd, *J*=7.53, 4.89, 1.13 Hz, 1 H) 7.49 (dd, *J*=5.27, 1.88 Hz, 1 H) 7.84 (td, *J*=7.72, 1.88 Hz, 1 H) 8.40 (dt, *J*=8.09, 0.85 Hz, 1 H) 8.49 (d, *J*=5.65 Hz, 1 H) 8.63 (d, *J*=1.88 Hz, 1 H) 8.69 (dq, *J*=4.80, 0.78 Hz, 1 H)

4-Formyl-2,2'-bipyridin



1.8 g (7.7 mmol) 4-Brom-2,2'-bipyridin wurden in einer Stickstoffatmosphäre in 20 mL getrocknetem Diethylether und 20 mL getrocknetem Toluol gelöst. Die Lösungsmittel wurden anschließend bei einer Temperatur von -78 °C entgast, bevor 4 mL einer 2,5 M Butyllithium-Lösung langsam hinzugegeben wurde. Die dunkelrote Lösung wurde dann ca. 90 Minuten bei einer Temperatur von -78 °C gerührt. Anschließend wurden 8 mL getrocknetes Dimethylformamid hinzugegeben und die dunkelrote Lösung wurde für weitere 90 Minuten bei -78 °C gerührt. Um die Reaktion zu beenden wurden etwa 50 mL verdünnte Salzsäure (*c* = 2

mol \cdot L⁻¹) hinzugetrofft und die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur gebracht.

Die organische Phase wurde abgetrennt und verworfen. Die wässrige Phase wurde mit verdünnter Natronlauge (c = 3 mol \cdot L⁻¹) neutralisiert, wobei ein feiner weißer Niederschlag ausfiel. Die Wasserphase wurde drei Mal mit etwa 20 mL Dichlormethan extrahiert, bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Als Rohprodukt wurde ein leicht braunes Öl erhalten, das nach einiger Zeit zu einem beigen Feststoff erstarrte.

Ausbeute: 78% (1.1 g, 6.0 mmol)

Molare Masse: 184,06 g \cdot mol⁻¹

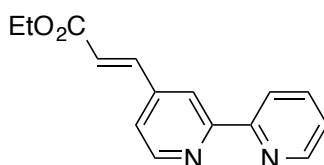
Schmelzpunkt: 85-86°C

CAS:Nr: 146581-82-0

MS (EI) m/z (%): 184 (80) [M⁺], 185 (10) [M⁺+H], 156 (100) [M⁺-CO⁺].

¹H-NMR (400 MHz, CHLOROFORM-*d*) δ ppm 7.38 (dd, *J*=6.95, 5.43 Hz, 1 H) 7.71 - 7.75 (m, 1 H) 7.87 (td, *J*=7.71, 1.52 Hz, 1 H) 8.45 (d, *J*=8.08 Hz, 1 H) 8.73 (d, *J*=4.55 Hz, 1 H) 8.84 (s, 1 H) 8.91 (d, *J*=4.80 Hz, 1 H) 10.19 (s, 1 H)

(*E*)-3-(2,2'-Bipyridin-4-yl)acrylsäureethylester (EA-Bipy)(verändert nach^[71])



Vorbereitungen:

1,3 g (9,24 mmol) wasserfreies Kaliumcarbonat und 2,1 g (9,3 mmol) Triethylphosphonoacetat wurden in 10 mL trockenem THF suspendiert und für etwa 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, bevor die Mischung für etwa 20 Minuten zum Rückfluss erhitzt wurde.

a) Klassische Synthese

Nachdem die vorbereitete Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurden 1,1 g (6,0 mmol) 4-Formyl-2,2'-bipyridin in 2 mL trockenem THF hinzugegeben, bevor die Lösung für etwa 48 Stunden zum Rückfluss erhitzt wurde.

b) Mikrowellensynthese

Nachdem die vorbereitete Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde sie in ein Mikrowellengefäß überführt, 1,1 g (6,0 mmol) 4-Formyl-2,2'-bipyridin in 2 mL getrocknetem THF wurden hinzugefügt und das Mikrowellengefäß wurde verschlossen. Das Gemisch wurde innerhalb von 10 Minuten mit einem maximalen Energieeintrag von 1000 MW auf 110°C erhitzt. Diese Temperatur wurde für zwei Stunden gehalten, bevor das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt wurde.

Aufarbeitung der Ansätze:

Nachdem die Reaktionslösung abgekühlt war, wurde sie mit 20 mL einer 10%igen Kaliumcarbonat-Lösung versetzt. Anschließend wurde drei Mal mit ca. 30 mL Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde.

Das überschüssige Triethylphosphonoacetat wurde durch eine Vakuumdestillation entfernt und das so erhaltene Rohprodukt wurde durch eine Säulenchromatographie mit Kieselgel und dem Laufmittel Diethylether : Petrolether 40-60 im Verhältnis 1:1 aufgereinigt. Das weiße Produkt wurde zuletzt durch Umkristallisation in Ethanol/Wasser als kristalliner Feststoff erhalten. Dazu wurde das Produkt nach der Säulenchromatographie zunächst in wenig Ethanol gelöst. Zu dieser Lösung wurde vorsichtig bis zur Trübung destilliertes Wasser hinzugefügt und der Ansatz wurde im Kühlschrank auskristallisiert.

Ausbeute: 50% (0,78 g, 3.08 mmol)
Molare Masse: 254,29 g · mol⁻¹
Schmelzpunkt: 51-52 °C
CAS-Nr: nicht verfügbar, neue Verbindung

MS (EI) m/z (%): 254 (30) [M⁺], 225 (10) [M⁺ - C₂H₅•], 210 (60) [M⁺ - C₂H₄O•], 182 (100) [M⁺ - CO₂C₂H₅•, +H]

¹H-NMR (600 MHz, CHLOROFORM-*d*) δ ppm 1.34 (t, *J*=7.15 Hz, 3 H) 4.28 (q, *J*=7.15 Hz, 2 H) 6.72 (d, *J*=15.96 Hz, 1 H) 7.30 - 7.34 (m, 1 H) 7.36 (dd, *J*=4.95, 1.65 Hz, 1 H) 7.69 (d, *J*=16.14 Hz, 1 H) 7.82 (d, *J*=1.65 Hz, 1 H) 8.40 (d, *J*=8.07 Hz, 1 H) 8.53 (s, 1 H) 8.67 - 8.71 (m, 2 H)

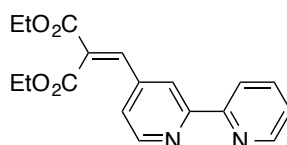
¹³C-NMR [ppm] (CHLOROFORM-*d*, 298 K): 14.19, 60.83, 119.13, 121.14, 121.75, 122.95, 123.99, 136.94, 141.84, 142.63, 149.16, 149.85, 155.64, 156.97, 166.07.

Elementaranalyse (berechnete Werte in Klammern)

C: 70,21 (70,85); H: 5,60 (5,55); N: 10,91 (11,02)

Bei dieser Verbindung konnte eine Röntgenkristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Die Daten sind in Kapitel 4 zu finden.

2-(2,2'-Bipyridin-4-ylmethyl)-malonsäurediethylester (ADEE-Bipy)^[17]



Zu einer Lösung aus 0,5 mL (2,5 mmol) Malonsäurediethylester und einem Tropfen Piperidin in 10 mL n-Heptan wurden 0,46 g (2,5 mmol) 4-Formyl-2,2'-bipyridin und ein Tropfen Eisessig hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde für ca. 17 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurden 10 mL destilliertes Wasser und 10 mL MTBE hinzugefügt. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit je 10 mL destilliertem Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, bevor sie über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Unterdruck entfernt wurde. Das Produkt wurde zunächst als braunes Öl erhalten. Dieses wurde durch eine Säulenchromatographie über Aluminiumoxid mit einem Laufmittelgemisch aus Diethylether : Toluol im Verhältnis 1 : 2 aufgereinigt, bevor der weiße Feststoff in einem Gemisch aus Ethanol und Wasser umkristallisiert wurde. Dazu wurde der weiße Feststoff in wenig Ethanol gelöst. Die Lösung wurde vorsichtig bis zur Trübung mit Wasser versetzt und das Produkt wurde im Kühlschrank auskristallisiert.

Ausbeute:	14% (0,116 g, 0,35 mmol)
Molare Masse:	326 g · mol ⁻¹
Schmelzpunkt:	nicht verfügbar
CAS-Nr.:	nicht verfügbar, neue Verbindung

MS (EI) m/z (%): 327 (1) [M⁺+H], 297 (65) [M⁺- C₂H₅⁺], 282 (62) [M⁺- C₂H₅O⁺], 269 (65) [M⁺- C₄H₁₀⁺-H], 253 (80) [M⁺- C₃H₅O₂⁺], 235 (30) [M⁺- C₄H₁₀O₂⁺+2H], 225 (100) [M⁺- C₅H₁₀O₂⁺-H], 210 (100) [M⁺- C₅H₁₀O₃⁺-2H], 182 (95) [M⁺- C₆H₁₀O₄⁺+2H], 156 (15) [M⁺- C₈H₁₁O₄⁺-H].

¹H-NMR (400 MHz, CHLOROFORM-d) δ ppm 1.32 (t, J=7.07 Hz, 3 H) 1.36 (t, J=7.20 Hz, 3 H)

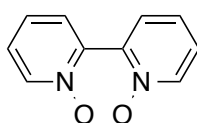
4.34 (q, $J=1.00$ Hz, 2 H) 4.39 (q, $J=1.00$ Hz, 2 H) 7.31 - 7.36 (m, 2 H) 7.76 (s, 1 H) 7.83 (td, $J=7.77, 1.89$ Hz, 1 H) 8.40 (dt, $J=7.89, 0.98$ Hz, 1 H) 8.48 - 8.51 (m, 1 H) 8.66 - 8.69 (m, 1 H) 8.71 (d, $J=5.31$ Hz, 1 H)

^{13}C -NMR [ppm] (CHLOROFORM- d , 294,3 K): 13.79, 14.06, 62.01, 120.61, 121.03, 122.42, 124.03, 130.47, 136.90, 139.33, 141.27, 149.21, 129.71, 155.30, 156.98, 163.36, 165.58.

Elementaranalyse (berechnete Werte in Klammern)

C: 67,94 (66,25); H: 5,65 (5,56); N: 8,85 (8,58)

2,2'-Bipyridin- N,N' -dioxid (Bipy-di-Ox)(verändert nach^[87])



a) Klassische Synthese

2 g (12,8 mmol) 2,2'-Bipyridin wurden in ca. 15 mL konzentrierter Essigsäure gelöst, bevor 5 mL einer 30%igen Wasserstoffperoxid-Lösung (49 mmol) hinzuge tropft wurden. Die Reaktionslösung wurde dann für ca. 19 Stunden auf 70 °C erwärmt. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde sie mit ca. 170 mL kaltem Aceton versetzt. Dabei fiel sofort ein weißer Niederschlag aus. Bevor dieser abfiltriert wurde, wurde die Mischung für ca. eine Stunde in einem Eisbad gekühlt. Das Produkt wurde mit Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet.

b) Mirowellensynthese:

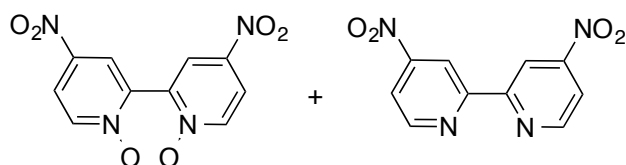
2 g (12,8 mmol) 2,2'-Bipyridin wurden in einem Mikrowellengefäß in ca. 15 mL konzentrierter Essigsäure suspendiert, bevor 5 mL einer 30%igen Wasserstoffperoxid-Lösung (49 mmol) hinzuge tropft wurden. Das Mikrowellengefäß wurde verschlossen und mit einem Temperatur- sowie Drucksensor versehen.

Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 20 Minuten mit einer maximalen Einstrahlung von 1000 MW auf 100°C erhitzt. Diese Temperatur wurde für eine Stunde und vierzig Minuten konstant gehalten, bevor auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit ca. 170 mL kaltem Aceton versetzt, woraufhin sofort ein weißer Niederschlag ausfiel. Das Gemisch wurde noch für ca. eine Stunde im Eisbad gekühlt, bevor der Niederschlag abgesaugt und mit Aceton gewaschen wurde. Das Produkt wurde an der Luft getrocknet.

Ausbeute: a) 96% (2,3 g, 12,4 mmol)
 b) 97% (2,386 g, 12,7 mmol)
 Molare Masse: 188,18 g • mol⁻¹
 Schmelzpunkt: nicht bestimmbar
 CAS-Nr: 7275-43-6
 MS (ESI) m/z (%): 189.0636 (100) [M⁺+H], 190.0656 (10) [M⁺+2H]

¹H-NMR (400 MHz, CHLOROFORM-*d*) δ ppm 6.53 - 6.59 (m, 2 H) 6.67 (ddd, *J*=7.71, 6.44, 2.27 Hz, 2 H) 6.78 (dd, *J*=7.71, 2.15 Hz, 2 H) 7.49 (d, *J*=6.57 Hz, 2 H)

4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin-*N,N'*-dioxid (*Di-NO*₂-*Bipy-di-ox*)^{[87], [88]}



a) klassische Synthese 1

0,5 g (2,6 mmol) 2,2'-Bipyridin-*N,N'*-dioxid wurden in einer Mischung aus 3,3 g (32,6 mmol) Kaliumnitrat und 10 mL konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Die Reaktionsmischung wurde für 72 Stunden auf ca. 70°C erhitzt.

Nachdem die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde sie schnell auf 20 mL Wasser gegeben. Dieses wurde vorher mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Die leicht gelbe Reaktionslösung veränderte ihre Farbe zunächst zu blau. Während sich die Mischung unter kontinuierlichen Rühren auf Raumtemperatur erwärmte, konnte eine Farbänderung zu grün und leicht gelb beobachtet werden. Nachdem die Reaktionsmischung Raumtemperatur erreicht hatte, wurde sie erneut mit flüssigem Stickstoff versetzt und eingefroren. Während der erneuten Erwärmungsphase fiel ein gelber, leicht kristalliner Niederschlag aus, der anschließend abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen wurde.

b) klassische Synthese 2

1 g (5,3 mmol) 2,2'-Bipyridin-*N,N'*-dioxid wurde vorsichtig in einer Mischung aus 0,4 mL Oleum und 4,2 mL konzentrierter Schwefelsäure gelöst und in einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Dazu wurden vorsichtig 2,2 mL rauchende Salpetersäure hinzuge tropft, bevor die Mischung über Nacht auf ca. 100 °C erhitzt wurde. Die Reaktionsmischung wurde in einem Eisbad auf 0 °C

gekühlt und anschließend auf ca. 20 g Eis gegeben. Dies wurde sofort mit flüssigem Stickstoff versetzt. Die Reaktionsmischung wurde unter starkem Rühren auf Raumtemperatur gebracht, wobei ein gelber, feinkristalliner Niederschlag ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen.

c) Mikrowellensynthese

0,5 g (2,6 mmol) 2,2'-Bipyridin-*N,N'*-dioxid wurden in einem Mikrowellengefäß in einer Mischung aus 3,3 g (32,6 mmol) Kaliumnitrat und ca. 10 mL konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Das Mikrowellengefäß wurde verschlossen und mit einem Temperatursensor versehen.

Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 10 Minuten mit einer maximalen Energie von 1000 MW auf 130 °C erhitzt. Diese Temperatur wurde für zwei Stunden konstant gehalten, bevor auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Die Reaktionsmischung wurde anschließend schnell auf 20 mL Wasser gegeben, welches vorher mit flüssigem Stickstoff eingefroren wurde. Unter kontinuierlichem Rühren wurde auf Raumtemperatur erwärmt, bevor erneut flüssiger Stickstoff zur Kühlung genutzt wurde. Während der erneuten Erwärmungsphase fiel sehr wenig gelber, leicht kristalliner Niederschlag aus, der anschließend abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen wurde.

Ausbeute: a) 34 % (0,246 g, 0,88 mmol)
 b) 40 % (0,6 g, 2,16 mmol)
 c) 10 % (0,075 g, 0,26 mmol)

Molare Masse: 278 g • mol⁻¹ (4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin-*N,N'*-dioxid)

Molare Masse: 246 g • mol⁻¹ (4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin)

Schmelzpunkt: nicht bestimmbar (4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin-*N,N'*-dioxid)

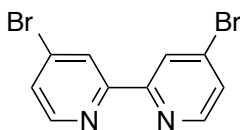
Schmelzpunkt: 180-190 °C (4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin)

CAS-Nr.: 51595-55-2 (4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin-*N,N'*-dioxid)

CAS-Nr.: 18511-72-3 (4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin)

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) d ppm 8.38 (dd, *J*=7.33, 3.28 Hz, 2 H) 8.60 (d, *J*=7.07 Hz, 2 H) 8.70 (d, *J*=3.28 Hz, 2 H). (4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin-*N,N'*-dioxid)

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) d ppm 8.36 (dd, *J*=5.31, 2.27 Hz, 2 H) 8.53 (dd, *J*=2.15, 0.63 Hz, 2 H) 9.08 (dd, *J*=5.31, 0.76 Hz, 2 H). (4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin)

4,4'-Dibrom-2,2'-bipyridin (*Di-Br-Bipy*) (verändert nach^[72])

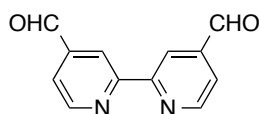
0,9 g (3,2 mmol, max. mögliche Stoffmenge, wenn gesamte Probe aus 4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin-*N,N'*-dioxid besteht, es wurde jedoch eine Mischung eingesetzt, bei der die Quantität der einzelnen Komponenten nicht bestimmt werden konnte) der Mischung aus 4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin-*N,N'*-dioxid und 4,4'-Dinitro-2,2'-bipyridin wurden in 20 mL Eisessig gelöst. Zu dieser Lösung wurden 3 mL (40,5 mmol) Acetylbromid hinzu gefügt, wodurch die Lösung sofort gelb wurde. Das Mikrowellengefäß wurde verschlossen und innerhalb von zehn Minuten mit einem maximalen Energieeintrag von 1000 MW auf 130 °C erhitzt. Diese Temperatur wurde für zwei Stunden gehalten, bevor die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung auf Eis gegeben.

Die Reaktionslösung wurde mit konzentrierter K_2CO_3 -Lösung leicht basisch gemacht. Dabei fiel ein bräunlicher Niederschlag aus, der abfiltriert werden konnte. Dieser wurde mit wenig Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet, bevor er in Dichlormethan aufgenommen und abfiltriert wurde. Das Lösungsmittel wurde entfernt, bevor das beige Produkt durch eine Kälteedestillation gereinigt wurde.

Ausbeute: 81% (0,825 g, 2,6 mmol)
 Molare Masse: 313,98 g · mol⁻¹
 Schmelzpunkt: 141-142 °C
 CAS-Nr: 18511-71-2

MS (EI) m/z (%): 316 (45) [M⁺], 314 (100) [M⁺], 312 (52) [M⁺], 235 (90) [M⁺-Br⁻], 233 (88) [M⁺-Br⁻], 154 (20) [M⁺-2 Br⁻],

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm 7.81 (dd, *J*=5.18, 1.89 Hz, 2 H) 8.52 (d, *J*=1.77 Hz, 2 H) 8.61 (d, *J*=5.31 Hz, 2 H)

4,4'-Diformyl-2,2'-bipyridin

0,9 g (2,9 mmol) 4,4'-Diformyl-2,2'-bipyridin wurden in einer Stickstoffatmosphäre in 25 mL getrocknetem Diethylether und 25 mL getrocknetem Toluol gelöst. Die Lösungsmittel wurden anschließend bei einer Temperatur von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ entgast, bevor 5 mL einer 2,5 M Butyllithium-Lösung langsam hinzugegeben wurde. Die dunkelrote Lösung wurde dann ca. 90 Minuten bei einer Temperatur von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wurden 8 mL getrocknetes Dimethylformamid hinzugegeben und die dunkelrote Lösung wurde für weitere 90 Minuten bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Um die Reaktion zu beenden wurden etwa 50 mL verdünnte Salzsäure ($c = 2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) hinzugegeben und die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur gebracht. Die organische Phase wurde abgetrennt und verworfen. Die wässrige Phase wurde mit verdünnter Natronlauge ($c = 3\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) neutralisiert, wobei ein feiner weißer Niederschlag ausfiel. Die Wasserphase wurde drei Mal mit etwa 20 mL Dichlormethan extrahiert, bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Als Rohprodukt wurde ein leicht braunes Öl erhalten, das nach einiger Zeit zu einem beigen Feststoff erstarrte.

Ausbeute: 35% (0,215 g, 1,01 mmol)
 Molare Masse: $212,20\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 Schmelzpunkt: $194\text{-}196\text{ }^{\circ}\text{C}$
 CAS-Nr: 99970-84-0

MS (EI) m/z (%): 212 (100) [M^+], 184 (85) [$\text{M}^+ - \text{CO}^{\cdot}$], 183 (30) [$\text{M}^+ - \text{CHO}^{\cdot}$], 155 (30) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{O}_2\text{H}^{\cdot}$].

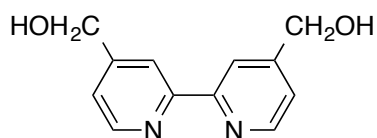
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CHLOROFORM-*d*) δ ppm 7.80 (dd, $J=4.80, 1.52\text{ Hz}$, 2 H) 8.90 (dd, $J=1.52, 1.01\text{ Hz}$, 2 H) 8.97 (d, $J=5.05\text{ Hz}$, 2 H) 10.22 (s, 2 H)

Ursprünglich geplante Reduktion des Estern zum Aldehyd^[70]:

0,4 mL (4,2 mmol) Morpholin wurden in Stickstoffatmosphäre in 10 mL trockenem THF gelöst und auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Dazu wurden vorsichtig 4 mL DIBALH (1,0M in Hexan, 4,0 mmol) getropft, bevor die Reaktionsmischung für etwa drei Stunden bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt wurde. 0,544 g (2,0 mmol) 4,4'-Dimethylester-2,2'-bipyridin wurden in 3 mL trockenem THF gelöst und vorsichtig zur Reaktionsmischung getropft. Dabei veränderte die Lösung ihre Farbe von farblos zu dunkelrot.

Zuletzt wurden 2 mL (1,0M in Hexan, 2,0 mmol) DIBALH hinzugegeben und weitere 10 Minuten gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von ca. 20 mL 1 M HCl gestoppt und das Produkt wurde mit Diethylether extrahiert. Nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde, wurde ein weißer Feststoff erhalten.

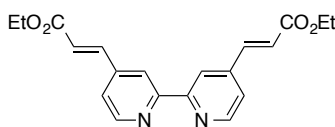
Entgegen der Erwartungen handelte es sich bei dem isolierten Produkt um den zweiwertigen Alkohol 4,4'-Dimethanol-2,2'-bipyridin.



Ausbeute:	nicht bestimmbar
Molare Masse:	216 g · mol ⁻¹
Schmelzpunkt:	170 °C
CAS-Nr:	109073-77-0

MS (EI) m/z (%): 216 (2) [M⁺], 215 (15) [M⁺-H], 214 (100) [M⁺-2H], 185 (3) [M⁺-CH₂OH⁺], 154 (8) [M⁺- 2 CH₂OH⁺].

(2E,2'E)-3,3'-(2,2'-bipyridin-4,4'-diyl)diacrylsäurediethylester (Di-EA-Bipy) (verändert nach^[71])



Vorbereitungen:

1,7 g (12,3 mmol) wasserfreies Kaliumcarbonat und 2,5 g (11,1 mmol) Triethylphosphonoacetat wurden in 10 mL trockenem THF suspendiert und für etwa 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, bevor die Mischung für etwa 20 Minuten zum Rückfluss erhitzt wurde.

Mikrowellensynthese

Nachdem die vorbereitete Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde sie in ein Mikrowellengefäß überführt, 1,0 g (4,7 mmol) 4,4'-Diformyl-2,2'-bipyridin in 2 mL getrocknetem THF wurden hinzugefügt und das Mikrowellengefäß wurde verschlossen. Das Gemisch wurde innerhalb von 10 Minuten mit einem maximalen Energieeintrag von 1000 MW auf 110°C erhitzt. Diese Temperatur wurde für zwei Stunden gehalten, bevor das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt wurde.

Nachdem die Reaktionslösung abgekühlt war, wurde sie mit 20 mL einer 10%igen Kaliumcarbonat-Lösung versetzt. Anschließend wurde drei Mal mit ca. 30 mL Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde.

Das überschüssige Triethylphosphonoacetat wurde durch eine Vakuumdestillation entfernt und das so erhaltene Rohprodukt wurde durch eine Säulenchromatographie mit Kieselgel und dem Laufmittel Diethylether : Petrolether 40-60 im Verhältnis 1:1 aufgereinigt. Das weiße Produkt wurde zuletzt durch Umkristallisation in Ethanol/Wasser als kristalliner Feststoff erhalten. Dazu wurde das Produkt nach der Säulenchromatographie zunächst in wenig Ethanol gelöst. Zu dieser Lösung wurde vorsichtig bis zur Trübung destilliertes Wasser hinzugefügt und der Ansatz wurde im Kühlschrank auskristallisiert.

Ausbeute:	40% (0,66 g, 1,88 mmol)
Molare Masse:	352,38 g · mol ⁻¹
Schmelzpunkt:	nicht verfügbar
CAS-Nr:	1842392-94-2

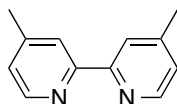
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ ppm 1.29 (t, $J=7.20$ Hz, 6 H) 4.23 (q, $J=7.07$ Hz, 4 H) 6.98 (s, 1 H) 6.94 (s, 1 H) 7.78 (s, 1 H) 7.74 (s, 1 H) 7.84 (dd, $J=5.18, 1.64$ Hz, 2 H) 8.56 (s, 2 H) 8.77 (d, $J=5.05$ Hz, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ [ppm] ($\text{CHLOROFORM-}d$, 294,3 K): 14.23, 60.95, 119.29, 122.17, 123.14, 141.77, 142.81, 149.95, 156.39, 166.11.

Elementaranalyse (berechnete Werte in Klammern)

C: 67,30 (68,17); H: 5,66 (5,72); N: 8,03 (7,95)

4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (verändert nach^[64])



Es wurden 0,12g (0,5 mmol) Nickel(II)chlorid Hexahydrat in ca. 10 mL Dimethylformamid gelöst. Die Lösung wurde unter Rühren auf 40 °C erhitzt, bevor 1,72 g (10mmol) 2-Brompicolin hinzuge tropft und 0,43g (10 mmol) Lithiumchlorid sowie 0,78g (12mmol) aktivierter Zinkstaub hinzugefügt wurden. Anschließend wurde die Lösung auf 50 °C erhitzt, ein kleiner Iodkristall und zwei Tropfen konzentrierte Essigsäure wurden hinzugefügt. Nach der Zugabe des Iodkristalls färbte sich die Lösung zunächst braun. Verbunden mit einem selbstständigen Temperaturanstieg auf 70°C färbte sich die Lösung schwarz. Die Reaktionslösung wurde anschließend bei 60°C Ölbadtemperatur über Nacht gerührt. Dabei veränderte sie ihre Farbe von schwarz nach grau.

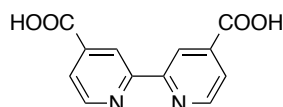
Nachdem die Reaktionslösung abgekühlt war, wurde das Lösungsmittel im Unterdruck weitestgehend entfernt. Der grau-schwarze Sumpf wurde in ca. 150 mL konzentrierter Ammoniaklösung gelöst, sodass eine schwarze, klare Lösung entstand. Diese wurde vier Mal mit ca. 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, bevor das Lösungsmittel im Unterdruck entfernt wurde. Das braune Rohprodukt wurde zuletzt durch eine Säulen chromatographie über Aluminiumoxid als stationäre Phase mit einem Laufmittelgemisch aus Petrolether 40-60 : Essigsäureethylester im Verhältnis 5:1 als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 80% (0,741 g, 4 mmol)
 Molare Masse: 184,24 g · mol⁻¹
 Schmelzpunkt: 171-172 °C
 CAS-Nr: 1134-35-6

MS (EI) m/z (%): 184 (100) [M⁺], 183 (90) [M⁺-H], 169 (10) [M⁺-CH₃], 156 (8) [M⁺-C₂H₄], 154 (5) [M⁺-C₂H₆].

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm 2.41 (s, 6 H) 7.27 (dd, *J*=5.05, 1.01 Hz, 2 H) 8.23 (s, 2 H) 8.52 (d, *J*=4.80 Hz, 2 H).

4,4'-Dicarboxy-2,2'-bipyridin^{[69], [86]}



a) klassische Durchführung:

0,55 g (3mmol) 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin wurden in ca. 10 mL Wasser suspendiert und mit Hilfe eines Eisbades gekühlt. Zu dieser Suspension wurden vorsichtig 10 mL konzentrierte Schwefelsäure getropft. Anschließend wurde portionsweise 1,2 g (7,5 mmol) Kaliumpermanganat eingetragen und ca. 15 Minuten in der Kälte gerührt, bevor ein weiteres Mal 1,2 g (7,5 mmol) Kaliumpermanganat eingetragen wurden. Anschließend wurde die Reaktionslösung langsam über Nacht auf 160°C erwärmt. Die farblose Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit ca. 25 mL destilliertem Wasser versetzt. Dabei fiel ein weißer Niederschlag aus. Die Reaktionslösung wurde vor dem Absaugen ca. 15 Minuten im Eisbad gekühlt. Das Produkt wurde mit viel Wasser gewaschen und getrocknet.

Durch eine Neutralisation der wässrigen Phase mit verdünnter Natriumhydroxid-Lösung oder wässriger Kaliumcarbonat-Lösung konnte kein weiteres Produkt isoliert werden.

b) Mikrowellensynthese

0,27 g (1,5 mmol) 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin wurden in ca. 6 mL destilliertem Wasser suspendiert und in einem Eisbad gekühlt, bevor vorsichtig 6 mL konzentrierte Schwefelsäure hinzuge tropft wurden. Anschließend wurden portionsweise 0,6 g (3,75 mmol) Kaliumpermanganat eingetragen und für ca. 15 Minuten gerührt. Sodann wurden erneut 0,6 g (3,75 mmol) Kaliumpermanganat eingetragen und das Mikrowellengefäß wurde verschlossen. Die Reaktionslösung wurde mit einer maximalen Energie von 1000 MW innerhalb von 20 Minuten auf 160 °C erhitzt und diese Temperatur wurde drei Stunden konstant gehalten.

Nachdem die Reaktionslösungen abgekühlt waren, wurden sie mit ca. 20 mL destilliertem Wasser versetzt und für ca. 20 Minuten im Eisbad gekühlt. Es bildete sich ein weißer Niederschlag, der abgesaugt wurde und mit viel destilliertem Wasser gewaschen wurde.

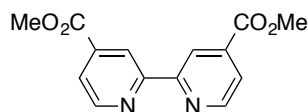
Durch eine Neutralisation der wässrigen Phase mit wässriger Natriumhydroxid-Lösung oder wässriger Kaliumcarbonat-Lösung konnte kein weiteres Produkt isoliert werden.

Ausbeute: a) 31,5% (0,23 g, 0,95 mmol)
 b) 10% (0,036 g, 0,15 mmol)
 Molare Masse: 244,20 g · mol⁻¹
 Schmelzpunkt: > 360 °C
 CAS-Nr: 6813-38-3

MS (ESI) m/z (%): 245.0560 (100) [M⁺+H], 245.0560 (10) [M⁺+2H],

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm 7.92 (dd, *J*=4.93, 1.64 Hz, 2 H) 8.84 - 8.86 (m, 2 H) 8.93 (dd, *J*=4.93, 0.63 Hz, 2 H).

4,4'-Dicarboxydimethylester-2,2'-bipyridin (verändert nach^[67])



1 g (4,1 mmol) 4,4'-Dicarboxy-2,2'-bipyridin wurden in ca. 30 mL trockenem Methanol suspendiert und vorsichtig mit 1,2 mL konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Dabei entstand zunächst eine klare Lösung, die nach einiger Zeit rosa wurde. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde sie auf Eis gegeben und mit wässriger Natriumhydroxid-Lösung basisch gemacht. Die wässrige Phase wurde drei Mal mit ca. 50 mL Dichlormethan extrahiert und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde, wurde ein weißer Feststoff erhalten.

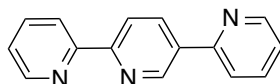
Ausbeute: 70 % (0,78 g, 2,87 mmol)
 Molare Masse: 272,26 g · mol⁻¹
 Schmelzpunkt: 210-211 °C
 CAS-Nr: 71071-46-0

MS (EI) m/z (%): 271 (4) [M⁺-H⁺], 241 (8) [M⁺-CH₃O⁻], 214 (100) [M⁺-CO₂CH₂], 183 (12) [M⁺-C₃O₃H₅], 154 (15) [M⁺-C₄O₄H₆].

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm 3.96 (s, 6 H) 7.96 (dd, *J*=4.93, 1.64 Hz, 2 H) 8.87 (dd, *J*=1.52, 0.76 Hz, 2 H) 8.96 (dd, *J*=4.93, 0.88 Hz, 2 H).

6.5 Synthese des Brückenliganden

2,2':5',2''-Terpyridin (Terpy)^[73]



0,193 g (0,17 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium und 1,29g (5,4 mmol) 2,5-Dibrompyridin wurden unter Stickstoffatmosphäre in einen Zweihalsrundkolben eingewogen. Über ein Septum wurden anschließend 25 mL (10,8 mmol) 2-Pyridylzinkbromid-Lösung in THF hinzugegeben. Die braune Lösung wurde über Nacht (ca. 18 Stunden) im Dunkeln und unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Die Reaktionslösung wurde anschließend auf ca. 60 mL einer gesättigten EDTA/Natriumcarbonat-Lösung gegeben und drei Mal mit ca. 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, bevor das Lösungsmittel entfernt wurde. Als Rohprodukt wurde ein braunes Öl erhalten, welches über eine Säulenchromatographie mit Aluminiumoxid als stationäre Phase gereinigt wurde. Als Laufmittelmischung wurde zunächst n-Hexan : Essigsäureethylester im Verhältnis 9:1 verwendet, um die Nebenprodukte abzutrennen. Das Produkt konnte durch die Umstellung auf die Laufmittelmischung n-Hexan : Essigsäureethylester im Verhältnis 3 : 1 als weißer, kristalliner Feststoff erhalten werden.

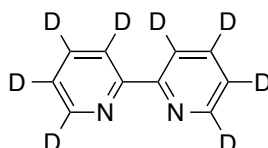
Ausbeute:	80% (1,01 g, 4,3 mmol)
Molare Masse:	233,26 g · mol ⁻¹
Schmelzpunkt:	156 °C
CAS-Nr:	96716-26-6

MS (EI) m/z (%): 233 (100) [M⁺], 232 (40) [M⁺-H], 205 (10) [M⁺-C₂H₄], 155 (20) [M⁺-C₅H₄N].

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm 7.44 (ddd, *J*=7.45, 4.80, 0.88 Hz, 1 H) 7.48 (ddd, *J*=7.33, 4.80, 1.01 Hz, 1 H) 7.96 (qd, *J*=7.75, 1.77 Hz, 2 H) 8.14 (d, *J*=7.83 Hz, 1 H) 8.45 (d, *J*=7.83 Hz, 1 H) 8.51 (d, *J*=8.34 Hz, 1 H) 8.61 (dd, *J*=8.34, 2.27 Hz, 1 H) 8.69 - 8.77 (m, 2 H) 9.39 (d, *J*=1.77 Hz, 1 H).

6.6 Deuterierung der Liganden

[D₈]-2,2'-Bipyridin^[85]



3g (19,2 mmol) 2,2'-Bipyridin und 50 mg 10% Pd/C wurden in 20 mL D₂O suspendiert und für drei Tage bei 200°C in einem Autoklaven erhitzt. Nachdem die Reaktionsmischung abgekühlt war, wurde sie gefiltert und der Katalysator wurde zwei Mal mit etwa 50 mL Diethylether gewaschen. Die organische und die wässrige Phase wurden getrocknet, bevor der Feststoff erneut mit 50 mg 10% Pd/C versetzt und in 20 ml D₂O suspendiert wurde und für weitere drei Tage im Autoklaven auf 200°C erhitzt wurde. Die Reinigung vom Katalysator und die Extraktion erfolgten analog.

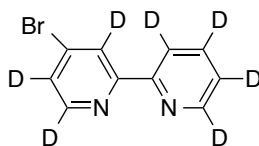
Ausbeute: 63% (1,98 g, 12.09 mmol), (Deuterierungsgrad 52%)
 Molare Masse: 164.23 g · mol⁻¹
 Schmelzpunkt: 70-73 °C
 CAS-Nr: 32190-42-4

Vergleich der äquimolaren NMR-Spektren:

Vor Deuterierung: ¹H-NMR (400 MHz, CHLOROFORM-*d*₆) δ ppm 7.31 (ddd, *J*=7.45, 4.80, 1.14 Hz, 25 H), 7.28 (td, *J*=7.71, 1.77 Hz, 25H), 8.39 (td, *J*=7.89, 1.11 Hz, 25H), 8.65-8.71 (m, 25H)

Nach 6 Tagen (2x3Tage): ¹H-NMR (400 MHz, CHLOROFORM-*d*₆) δ ppm 7.31 (d, *J*=7.33 Hz, 15 H), 7.79-7.85 (m, 17H), 8.37-8.41 (m, 16H)

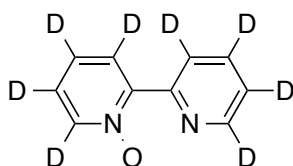
Isotopenmuster MS (EI) *m/z* (%): 156 (20) [M⁺], 157 (50) [M⁺], 158 (100) [M⁺], 159 (80) [M⁺], 160 (35) [M⁺], 161 (15) [M⁺], 162 (8) [M⁺].

[D₇]-4-Brom-2,2'-bipyridin^[85]

a) 1,048 g (4,5 mmol) 4-Brom-2,2'-bipyridin wurden in 15 mL einer 1M NaOD/D₂O Lösung suspendiert und in einem Autoklaven für sechs Tage auf 200°C erhitzt. Die 1 M NaOD/D₂O Lösung wurde hergestellt, indem portionsweise 0,345 g elementares Natrium in 15 mL D₂O gegeben wurden.

b) 1, 048 g (4,5 mmol) 4-Brom-2,2'-bipyridin und 30 mg 10% Pd/C wurden in 15 mL D₂O suspendiert und für drei Tage bei 200°C in einem Autklaven erhitzt. Nachdem die Reaktionsmischung abgekühlt war, wurde sie gefiltert und der Katalysator wurde zwei Mal mit etwa 50 mL Diethylether gewaschen. Die organische und die wässrige Phase wurden getrocknet. Es konnte kein Feststoff erhalten werden.

Ausbeute:	Produkt konnte nicht nachgewiesen werden
Molare Masse:	242,13 g · mol ⁻¹
CAS-Nr:	nicht verfügbar, neue Verbindung

[D₈]-2,2'-Bipyridin-N-oxid

3 g (18,2 mmol) D₈-2,2'-Bipyridin wurden in 15 mL Trifluoressigsäure gelöst und mit Hilfe eines Eisbades auf ca. 10° C gekühlt. Innerhalb von 15 Minuten wurden 3 mL (23,2 mmol) einer 30%igen H₂O₂-Lösung hinzuge tropft. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für etwa drei Tage im Dunkeln gerührt. Anschließend wurden etwa 35 mL CH₂Cl₂ hinzugegeben. Die organische Phase wurde vorsichtig drei Mal mit 30 mL verdünnter NaOH (3 mol · L⁻¹) gewaschen bevor die zusammen gegebenen wässrigen Phasen drei Mal mit etwa 20 mL CH₂Cl₂ reextrahiert wurden. Die zusammen geführten organischen Phasen wurden

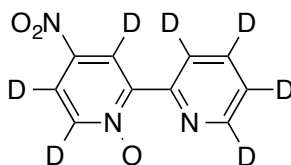
anschließend über Natriumsulfat getrocknet, bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde.

Bei dem Produkt handelt es sich um ein schwach gelbes Öl, das spätestens nach 24 Stunden zu einem weißen Feststoff erstarrte.

Ausbeute: 76,4 % (2,504 g, 13,9 mmol), (Deuterierungsgrad unbekannt)
 Molare Masse: 180 g · mol⁻¹
 Schmelzpunkt: nicht verfügbar
 CAS-Nr: nicht verfügbar

Isotopenmuster MS (EI) m/z (%): 172 (20) [M⁺], 173 (75) [M⁺], 174 (100) [M⁺], 175 (70) [M⁺], 176 (35) [M⁺], 177 (15) [M⁺], 178 (5) [M⁺], 179 (2) [M⁺].

[D₇]-4-Nitro-2,2'-Bipyridin-N-oxid



6.0 g (59,5 mmol) Kaliumnitrat wurden unter Kühlung in einem Eisbad in 15 mL konzentrierter Schwefelsäure gelöst, bevor 1,8 g (10 mmol) D₈-2,2'-Bipyridin-N-oxid hinzugegeben wurden. Die Mischung wurde in ein Mikrowellengefäß gefüllt und verschlossen. Diese wurden innerhalb von 60 Minuten mit einer maximalen Einstrahlung von 1000 MW auf 130°C erhitzt. Die Temperatur wurde anschließend 60 Minuten gehalten, bevor die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt wurde.

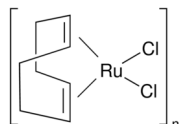
Die abgekühlte Reaktionslösung wurde auf Eis gegeben, bevor sie mit Natriumhydroxid-Lösung (c = 25 Massenprozent) auf pH 8-10 gebracht wurde. Dabei fiel ein leicht gelber Niederschlag aus, der anschließend abfiltriert, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet wurde.

Das gewünschte Produkt konnte nicht nachgewiesen werden und es zeigte sich kein Isotopenmuster im Massenspektrum.

Ausbeute:	0,6 g (Gemisch aus 4-Nitro-2,2'-bipyridin- <i>N</i> -oxid und 4-Nitro-2,2'-bipyridin, Verhältnis nicht bestimmbar)
Molare Masse:	224 g · mol ⁻¹ (D ₇ - 4-Nitro-2,2'-bipyridin- <i>N</i> -oxid) 208 g · mol ⁻¹ (D ₇ - 4-Nitro-2,2'-bipyridin)
Schmelzpunkte:	nicht verfügbar (D ₇ - 4-Nitro-2,2'-bipyridin- <i>N</i> -oxid) nicht verfügbar (D ₇ - 4-Nitro-2,2'-bipyridin)
CAS-Nr:	nicht verfügbar (D ₇ - 4-Nitro-2,2'-bipyridin- <i>N</i> -oxid) nicht verfügbar (D ₇ - 4-Nitro-2,2'-bipyridin)

6.7 Synthese der Ruthenium-Precursor

Dichloro-(1,5-cyclooctadien)-ruthenium(II) $\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}_2$ ^[74]



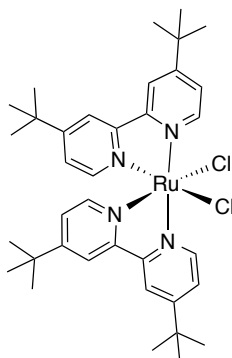
a) klassische Synthese

1 g (4 mmol) Ruthenium(III)chlorid Trihydrat und 6 mL (49 mmol) 1,5-Cyclooctadien wurden in 100 mL Ethanol gelöst. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für ca. 45 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Es schied sich ein brauner Feststoff ab, der nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur abgesaugt und mit Diethylether gewaschen wurde. Das braune, feinpulvrige Produkt wurde im Vakuum getrocknet.

b) Mikrowellensynthese

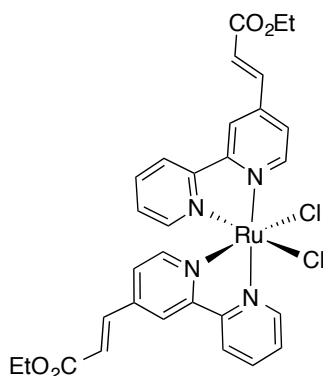
Pro Mikrowellengefäß wurden 0,3 g (1,1 mmol) Ruthenium(III)chlorid Trihydrat und 3 mL (24,5 mmol) 1,5-Cyclooctadien in ca. 20 mL Ethanol gelöst. Die Mikrowellengefäße wurden verschlossen und mit einem internen Temperatursensor versehen, bevor sie innerhalb von 10 Minuten mit einer maximalen Einstrahlung von 1000 MW auf 100 °C geheizt wurden. Die Temperatur wurde drei Stunden konstant gehalten. Nachdem die Reaktionslösung abgekühlt war, konnte das Produkt als brauner, feinpulvriger Feststoff abfiltriert werden. Zuletzt wurde das Produkt mit Diethylether gewaschen, bevor es im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute:	a) 90 % (1,009 g, 3,6 mmol)
	b) 93 % (0,286 g, 1,02 mmol)
Molare Masse:	280,16 g · mol ⁻¹
Schmelzpunkt:	Nicht verfügbar
CAS-Nr:	50982-12-2

$Ru(tbby)Cl_2$ ^[75]

1 g (3,6 mmol) Dichloro-(1,5-cyclooctadien)-ruthenium(II) und 1,9 g (7,1 mmol) 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin wurden in 40 mL DMF gelöst. Die Reaktionsmischung wurde unter kontinuierlichem Rühren für ca. 72 Stunden auf 150 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der violette Feststoff wurde mit Hilfe einer Säulenchromatographie über Aluminiumoxid als stationäre Phase gereinigt. Als mobile Phase wurde ein Laufmittelgemisch aus Dichlormethan : Essigsäureethylester im Verhältnis 60 : 40 genutzt. Das Produkt wurde als violetter, kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 77 % (1,92 g, 2,7 mmol)
 Molare Masse: 708,32 g · mol⁻¹
 Schmelzpunkt: Nicht verfügbar
 CAS-Nr: 115528-30-8

 $Ru(EAby)_2Cl_2$ ^[76]

0,151 g (0,58 mmol) Ruthenium(III)chlorid Trihydrat wurden in 15 mL Ethanol gelöst und ca. 30 Minuten in einer Stickstoffatmosphäre zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden 0,294

g (1,16 mmol) (2*E*,2'*E*)-3,3'-(2,2'-Bipyridin-4,4'-diyl)diacrylsäurediethylester portionsweise über einen Zeitraum von 45 Minuten hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde für weitere 24 Stunden zum Rückfluss erhitzt, bevor das Lösungsmittel entfernt wurde. Das violett-schwarze Rohprodukt wurde mit Diethylether gewaschen und abgesaugt, bevor es im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 93 % (0,366g, 0,54 mmol)
 Molare Masse: 680,55 g · mol⁻¹
 Schmelzpunkt: Nicht verfügbar
 CAS-Nr: Nicht verfügbar, neue Verbindung

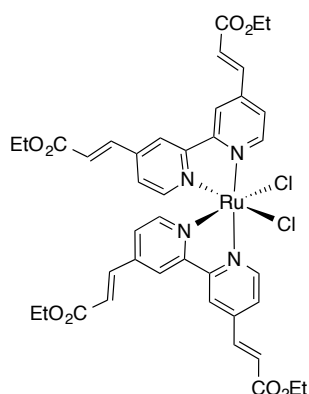
Das ¹H-NMR-Spektrum dieser Verbindung wurde im Kapitel 4 abgebildet. Auf Grund der Bildung des Vorhandenseins von Ru²⁺ und Ru³⁺-Spezies ist eine Integration des Spektrums nicht sinnvoll möglich.

Elementaranalyse (berechnete Werte in Klammern)

C: 45,11 (52,95); H: 3,78 (4,15); N: 7,16 (8,23); Cl: 14,02 (10,42)

Die Differenz zwischen den gemessen und berechneten Werten ist durch das Vorhandensein von Ru²⁺- und Ru³⁺-Spezies zu erklären. Ru³⁺-Spezies haben drei Chlorid-Gegenionen.

Ru(DiEAb)₂Cl₂^[76]



0,151 g (0,58 mmol) Ruthenium(III)chlorid Trihydrat wurden in 15 mL Ethanol gelöst und ca. 30 Minuten in einer Stickstoffatmosphäre zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden 0,408 g (1,16 mmol) (2*E*,2'*E*)-Propionsäure-(2,2'-bipyridine-4,4'-diyl)diethylester portionsweise über einen Zeitraum von 45 Minuten hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde für weitere 24 Stunden zum Rückfluss erhitzt, bevor das Lösungsmittel entfernt wurde. Das violett-schwarze

Rohprodukt wurde mit Diethylether gewaschen und abgesaugt, bevor es im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 86% (0,428g, 0,49 mmol)
 Molare Masse: 876,75 g · mol⁻¹
 Schmelzpunkt: Nicht verfügbar
 CAS-Nr: Nicht verfügbar, neue Verbindung

Das ¹H-NMR-Spektrum dieser Verbindung wurde im Kapitel 4 abgebildet. Auf Grund der Bildung des Vorhandenseins von Ru²⁺ und Ru³⁺-Spezies ist eine Integration des Spektrums nicht sinnvoll möglich.

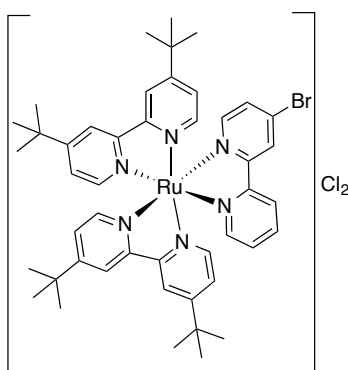
Elementaranalyse (berechnete Werte in Klammern)

C: 53,09 (54,80); H: 4,59 (4,60); N: 6,19 (6,39); Cl: 9,02 (8,09)

Die Differenz zwischen den gemessen und berechneten Werten ist durch das Vorhandensein von Ru²⁺- und Ru³⁺-Spezies zu erklären. Ru³⁺-Spezies haben drei Chlorid-Gegenionen.

6.8 Synthese der Ruthenium-Polypyridin-Komplexe

[Ru(tbby)₂brby]Cl₂^[76]



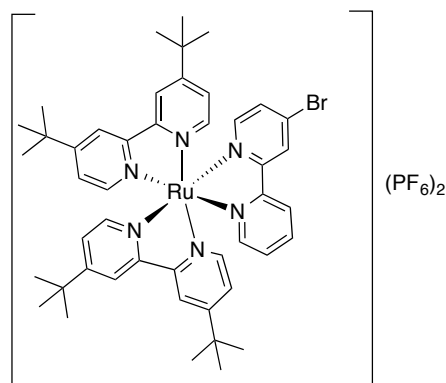
0,311 g (0,44 mmol) *cis*-Ru(tbby)₂Cl₂ und 0,103 g (0,44 mmol) 4-Brom-2,2'-bipyridin wurden in einer Mischung aus 20 mL Ethanol und 5 mL destilliertem Wasser gelöst und für ca. 20 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde das Lösungsmittel im Unterdruck entfernt. Das rote Produkt wurde mit Diethylether gewaschen und abgesaugt, bevor es im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute:	90% (0,369g, 0,39 mmol)
Molare Masse:	942,86 g · mol ⁻¹ (872 g · mol ⁻¹ ohne Anionen)
Schmelzpunkt:	Nicht verfügbar
CAS-Nr:	1107639-93-9 (mit PF ₆ -Anion)

MS (ESI) m/z (%): 436,135 (100) [M⁺], 437,134 (97) [M⁺] (Isotopenmuster stimmt mit dem berechneten Isotopenmuster überein).

¹H-NMR (600 MHz, CHLOROFORM-*d*) δ ppm 1.42 - 1.45 (m, 37 H) 7.48 (dd, *J*=6.05, 2.02 Hz, 1 H) 7.50 (dd, *J*=6.05, 2.02 Hz, 1 H) 7.55 (dd, *J*=6.14, 1.93 Hz, 1 H) 7.59 (dd, *J*=6.05, 1.83 Hz, 1 H) 7.64 (d, *J*=6.05 Hz, 1 H) 7.67 (d, *J*=6.05 Hz, 1 H) 7.71 (s, 1 H) 7.76 (d, *J*=6.05 Hz, 1 H) 7.77 - 7.79 (m, 2 H) 7.81 (dd, *J*=6.14, 1.93 Hz, 1 H) 7.85 (d, *J*=6.24 Hz, 1 H) 8.18 (s, 1 H) 8.38 - 8.42 (m, 4 H) 8.85 (d, *J*=8.25 Hz, 1 H) 8.92 (d, *J*=1.83 Hz, 1 H).

[Ru(*tbby*)₂*brby*](PF₆)₂^[76]



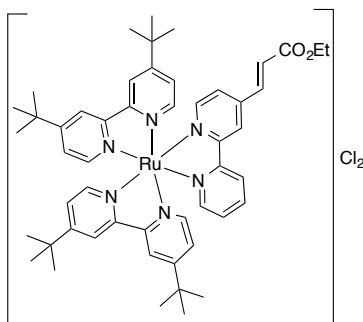
Die Darstellung von [Ru(*tbby*)₂*brby*](PF₆)₂ erfolgte analog wie die Darstellung von [Ru(*tbby*)₂*brby*]Cl₂ mit dem Unterschied, dass das Lösungsmittel etwa zu zwei Drittel im Unterdruck entfernt wurde, bevor der Rest mit einer wässrigen Lösung aus 0,180 g (1,1 mmol) NH₄PF₆ versetzt wurde. Es fiel ein deutlich roter Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Wasser, wenig Ethanol und zuletzt mit Diethylether gewaschen wurde. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute:	90% (0,454 g, 0,39 mmol)
Molare Masse:	1162,89 g · mol ⁻¹ (872 g · mol ⁻¹ ohne Anionen)
Schmelzpunkt:	Nicht verfügbar
CAS-Nr:	1107639-93-9

MS (ESI) m/z (%): 436,135 (100) $[M^+]$, 437,134 (97) $[M^+]$ (Isotopenmuster stimmt mit dem berechneten Isotopenmuster überein).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CHLOROFORM- d) δ ppm 1.42 - 1.45 (m, 37 H) 7.48 (dd, $J=6.05$, 2.02 Hz, 1 H) 7.50 (dd, $J=6.05$, 2.02 Hz, 1 H) 7.55 (dd, $J=6.14$, 1.93 Hz, 1 H) 7.59 (dd, $J=6.05$, 1.83 Hz, 1 H) 7.64 (d, $J=6.05$ Hz, 1 H) 7.67 (d, $J=6.05$ Hz, 1 H) 7.71 (s, 1 H) 7.76 (d, $J=6.05$ Hz, 1 H) 7.77 - 7.79 (m, 2 H) 7.81 (dd, $J=6.14$, 1.93 Hz, 1 H) 7.85 (d, $J=6.24$ Hz, 1 H) 8.18 (s, 1 H) 8.38 - 8.42 (m, 4 H) 8.85 (d, $J=8.25$ Hz, 1 H) 8.92 (d, $J=1.83$ Hz, 1 H).

$[\text{Ru}(\text{tbby})_2\text{EAby}]\text{Cl}_2$ [76]



a) klassische Synthese:

0,355 g (0,5 mmol) *cis*- $\text{Ru}(\text{tbby})_2\text{Cl}_2$ und 0,127 g (0,5 mmol) EA-Bipy wurden in einer Mischung aus 20 mL Ethanol und 5 mL destilliertem Wasser gelöst und für ca. 20 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde das Lösungsmittel im Unterdruck entfernt. Das rote Produkt wurde mit Diethylether gewaschen und abgesaugt, bevor es im Vakuum getrocknet wurde.

b) Mikrowellensynthese:

0,355 g (0,5 mmol) *cis*- $\text{Ru}(\text{tbby})_2\text{Cl}_2$ und 0,127 g (0,5 mmol) EA-Bipy wurden in einer Mischung aus 12 mL Ethanol und 3 mL destilliertem Wasser gelöst. Die Reaktionsmischung wurde in einem Mikrowellengefäß mit interner Temperaturkontrolle innerhalb von zehn Minuten mit einer maximalen Energieeinstrahlung von 1000 MW auf 100 °C erhitzt. Diese Temperatur

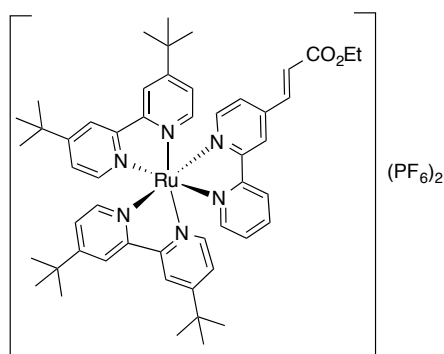
wurde 90 Minuten konstant gehalten, bevor auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Das Lösungsmittel wurde im Unterdruck entfernt, bevor das rote Produkt mit Diethylether gewaschen und abgesaugt wurde, um es im Vakuum zu trocknen.

Ausbeute: a) 91% (0,438 g, 0,455 mmol)
 b) 90 % (0,432 g, 0,45 mmol)
 Molare Masse: 963,07 g · mol⁻¹ (892,17 g · mol⁻¹ ohne Anionen)
 Schmelzpunkt: Nicht verfügbar
 CAS-Nr: nicht verfügbar, neue Verbindung

MS (ESI) m/z (%): 446,199 (100) [M⁺] (Isotopenmuster stimmt mit dem berechneten Isotopenmuster überein).

¹H-NMR (600 MHz, CHLOROFORM-*d*) δ ppm 1.27 (t, *J*=7.15 Hz, 4 H) 1.39 - 1.44 (m, 47 H) 4.21 (d, *J*=7.15 Hz, 2 H) 7.11 (d, *J*=15.96 Hz, 1 H) 7.41 - 7.45 (m, 3 H) 7.57 (dd, *J*=6.05, 1.83 Hz, 1 H) 7.54 (dd, *J*=6.05, 2.02 Hz, 1 H) 7.58 - 7.62 (m, 3 H) 7.63 - 7.65 (m, 1 H) 7.65 - 7.68 (m, 3 H) 7.69 - 7.73 (m, 3 H) 7.87 (d, *J*=6.05 Hz, 1 H) 8.15 (t, *J*=7.43 Hz, 1 H) 8.40 (d, *J*=1.65 Hz, 1 H) 8.41 - 8.43 (m, 3 H) 9.08 (s, 1 H) 9.17 (d, *J*=8.07 Hz, 1 H).

[Ru(*tbby*)₂EAb_y](PF₆)₂^[76]



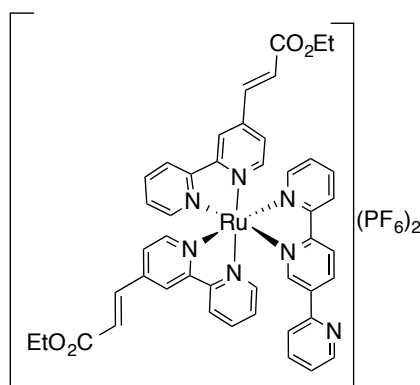
Die Darstellung von [Ru(*tbby*)₂EAb_y](PF₆)₂ erfolgte analog wie die Darstellung von [Ru(*tbby*)₂EAb_y]Cl₂ mit dem Unterschied, dass das Lösungsmittel etwa zu zwei Drittel im Unterdruck entfernt wurde, bevor der Rest mit einer wässrigen Lösung aus 0,180 g (1,1 mmol) NH₄PF₆ versetzt wurde. Es fiel ein deutlich roter Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Wasser, wenig Ethanol und zuletzt mit Diethylether gewaschen wurde. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 90% (0,638 g, 0,45 mmol)
 Molare Masse: 1182,10 g · mol⁻¹ (892,17 g · mol⁻¹ ohne Anionen)
 Schmelzpunkt: Nicht verfügbar
 CAS-Nr: nicht verfügbar, neue Verbindung

MS (ESI) m/z (%): 446,199 (100) [M⁺] (Isotopenmuster stimmt mit dem berechneten Isotopenmuster überein).

¹H-NMR (600 MHz, CHLOROFORM-*d*) δ ppm 1.27 (t, *J*=7.15 Hz, 4 H) 1.39 - 1.44 (m, 47 H) 4.21 (d, *J*=7.15 Hz, 2 H) 7.11 (d, *J*=15.96 Hz, 1 H) 7.41 - 7.45 (m, 3 H) 7.57 (dd, *J*=6.05, 1.83 Hz, 1 H) 7.54 (dd, *J*=6.05, 2.02 Hz, 1 H) 7.58 - 7.62 (m, 3 H) 7.63 - 7.65 (m, 1 H) 7.65 - 7.68 (m, 3 H) 7.69 - 7.73 (m, 3 H) 7.87 (d, *J*=6.05 Hz, 1 H) 8.15 (t, *J*=7.43 Hz, 1 H) 8.40 (d, *J*=1.65 Hz, 1 H) 8.41 - 8.43 (m, 3 H) 9.08 (s, 1 H) 9.17 (d, *J*=8.07 Hz, 1 H).

[Ru(EAby)₂Terpy](PF₆)₂^[76]



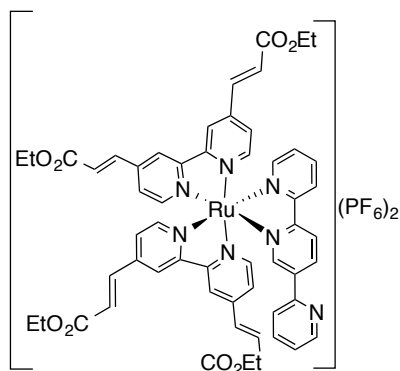
0,24 g (0,35 mmol) *cis*-Ru(EAby)₂Cl₂ wurden in 12 mL Ethanol gelöst, bevor 0,082 g (0,36 mmol) 2,2':5',2''-Terpyridin (Terpy) gelöst in einer Mischung aus 4 mL destilliertem Wasser und 4 mL Ethanol hinzugegeben wurden. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde Lösungsmittel auf etwa ein Drittel seines ursprünglichen Volumens reduziert und das Produkt wurde durch die Zugabe einer wässrigen Ammoniumhexafluorophosphat Lösung (0,142 g, 0,87 mmol in 3 mL destilliertem Wasser) ausgefällt. Das Rohprodukt wurde abgesaugt, mit wenig kaltem Ethanol und mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zuletzt wurde das Rohprodukt in einer Mischung aus Aceton und Wasser (3:1) umkristallisiert und als roter Feststoff erhalten.

Ausbeute:	80 % (0,277 g, 0,28 mmol)
Molare Masse:	988,89 g · mol ⁻¹ (843,92 g · mol ⁻¹ ohne Anionen)
Schmelzpunkt:	Nicht verfügbar
CAS-Nr:	nicht verfügbar, neue Verbindung

Das ¹H-NMR dieser Verbindung ist in Kapitel 4 abgebildet. Eine sinnvolle Integration ist auf Grund der Bildung von Isomeren nicht möglich. Es konnte jedoch das ¹H-NMR einer mit Hilfe von HPLC gereinigten Phase ausgewertet werden.

¹H-NMR (600 MHz, ACETONITRILE-*d*₃) δ ppm 1.28 - 1.31 (m, 9 H) 4.22 - 4.28 (m, 4 H) 6.90 - 6.97 (m, 2 H) 7.36 (ddd, *J*=7.53, 4.89, 1.13 Hz, 1 H) 7.41 - 7.48 (m, 3 H) 7.51 - 7.56 (m, 2 H) 7.67 - 7.71 (m, 2 H) 7.71 - 7.75 (m, 2 H) 7.78 (d, *J*=6.02 Hz, 2 H) 7.81 - 7.85 (m, 2 H) 7.86 (d, *J*=6.02 Hz, 1 H) 8.07 - 8.12 (m, 2 H) 8.13 (td, *J*=7.91, 1.13 Hz, 1 H) 8.28 (s, 1 H) 8.51 - 8.54 (m, 1 H) 8.58 (d, *J*=8.28 Hz, 1 H) 8.61 - 8.64 (m, 2 H) 8.64 - 8.66 (m, 2 H) 8.72 (s, 1 H) 8.69 (s, 1 H).

[Ru(DiEAb)₂Terpy](PF₆)₂^[76]



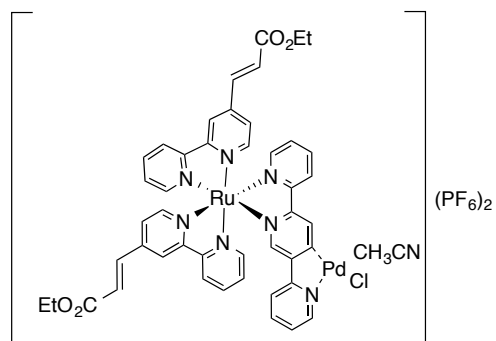
0,306 g (0,35 mmol) *cis*-Ru(DiEAb)₂Cl₂ wurden in 12 mL Ethanol gelöst, bevor 0,082 g (0,36 mmol) 2,2':5',2''-Terpyridin (Terpy) gelöst in einer Mischung aus 4 mL destilliertem Wasser und 4 mL Ethanol hinzugegeben wurden. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde Lösungsmittel auf etwa ein Drittel seines ursprünglichen Volumens reduziert und das Produkt wurde durch die Zugabe einer wässrigen Ammoniumhexafluorophosphat Lösung (0,142 g, 0,87 mmol in 3 mL destilliertem Wasser) ausgefällt. Das Rohprodukt wurde abgesaugt, mit wenig kaltem Ethanol und mit Diethylether gewaschen und im Vakuum

getrocknet. Zuletzt wurde das Rohprodukt in einer Mischung aus Aceton und Wasser (3:1) umkristallisiert und als roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 81% (0,375 g, 0,28 mmol)
Molare Masse: 1329,09 g · mol⁻¹ (1039,12 g · mol⁻¹ ohne Anionen)
Schmelzpunkt: Nicht verfügbar
CAS-Nr: nicht verfügbar, neue Verbindung

¹H-NMR (400 MHz, ACETONITRILE-*d*₃) δ ppm 1.28 - 1.35 (m, 13 H) 4.22 - 4.31 (m, 8 H) 6.93 - 7.10 (m, 4 H) 7.43 (s, 1 H) 7.50 - 7.59 (m, 4 H) 7.67 - 7.72 (m, 4 H) 7.72 - 7.75 (m, 2 H) 7.75 - 7.79 (m, 2 H) 7.79 - 7.83 (m, 1 H) 7.83 - 7.87 (m, 1 H) 8.09 (d, *J*=1.26 Hz, 1 H) 8.30 (d, *J*=1.52 Hz, 1 H) 8.50 - 8.52 (m, 1 H) 8.53 - 8.60 (m, 2 H) 8.63 (d, *J*=2.02 Hz, 1 H) 8.73 - 8.78 (m, 4 H)

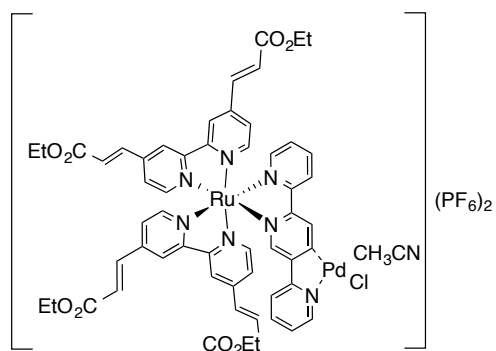
6.9 Synthese der Ruthenium-Palladium-Komplexe



Es wurden 0,292 g (0,22 mmol) $[\text{Ru}(\text{EAb}y)_2\text{Terpy}](\text{PF}_6)_2$ in ca. 10 mL Methanol gelöst und vorsichtig zu einer Lösung aus 0,054 g (0,2 mmol) $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ in ca. 10 mL Methanol getropft. Die Reaktionsmischung wurde für ca. 48 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde das Produkt ausgefällt, indem ca. 40 mL *n*-Hexan hinzu gegeben wurden. Das Produkt konnte abfiltriert werden und wurde anschließend mit Diethylether gewaschen. Zuletzt wurde der rote Feststoff aus einer Mischung aus Aceton/Acetonitril im Verhältnis 1:1 umkristallisiert und als dunkelroter Feststoff erhalten.

Ausbeute:	83% (0,240 g, 0,18 mmol)
Molare Masse:	1314,77 g · mol ⁻¹ (1024,84 g · mol ⁻¹ ohne Anionen)
Schmelzpunkt:	Nicht verfügbar
CAS-Nr:	nicht verfügbar, neue Verbindung

¹H-NMR und UV-Vis dieser Verbindung ist in Kapitel 4 abgebildet.

[Ru(DiEAby)₂TerpyPd(ACN)Cl](PF₆)₂^[15]

Es wurden 0,217 g (0,22 mmol) [Ru(DiEAby)₂Terpy](PF₆)₂ in ca. 10 mL Methanol gelöst und vorsichtig zu einer Lösung aus 0,054 g (0,2 mmol) (NH₄)₂PdCl₄ in ca. 10 mL Methanol getropft. Die Reaktionsmischung wurde für ca. 48 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde das Produkt ausgefällt, indem ca. 40 mL *n*-Hexan hinzu gegeben wurden. Das Produkt konnte abfiltriert werden und wurde anschließend mit Diethylether gewaschen. Zuletzt wurde der rote Feststoff aus einer Mischung aus Aceton/Acetonitril im Verhältnis 1:1 umkristallisiert und als dunkelroter Feststoff erhalten.

Ausbeute:	81% (0,227 g, 0,15 mmol)
Molare Masse:	1510,10 g · mol ⁻¹ (1221,04 g · mol ⁻¹ ohne Anionen)
Schmelzpunkt:	Nicht verfügbar
CAS-Nr:	nicht verfügbar, neue Verbindung

¹H-NMR und UV-Vis dieser Verbindung ist in Kapitel 4 abgebildet.

6.10 Polymerisation der Komplexe

Emulsionspolymerisation (Ansatzgröße 100 mL):

Es wurden 0,3g Kaliumperoxodisulfat, 0,4g Laurylethersulfat, 0,4g Disponil und 0,15g konz. Ammoniaklösung abgewogen und in ca. 30 mL dest. Wasser gelöst (Magnetrührer). Für die Monomermischung wurden die entsprechenden Monomere abgewogen und gemischt. Beide Lösungen (wässrige Lösung mit Initiator und Emulgatoren und Monomermischung) wurden in 50 mL Spitzen aufgesogen.

Im Reaktionsgefäß werden ca. 38 mL dest. Wasser vorgelegt. Nach dem Heizen des Reaktionsgefäßes auf ca. 85°C Ölbadtemperatur und Spülung mit Stickstoff wurde die Reaktion gestartet. Über eine Zeitspanne von vier Stunden wurden beide Lösung gleichmäßig in das Reaktionsgefäß dosiert. Gerührt wurde mit einem KPG-Rührer (Propellerrührer) mit ca. 600 Umdrehungen pro Minute. Nach Beendigung der Dosierung wurde das Reaktionsgefäß eine Stunde weiter bei ca. 85°C Ölbadtemperatur gehalten. Das Produkt sollte unter Rühren im Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur abkühlen.

Polymerisation von $[\text{Ru}(\text{tbby})_2\text{EAby}]\text{Cl}_2$ mit verschiedenen Acrylaten

a) Polymerisation von $[\text{Ru}(\text{tbby})_2\text{EAby}]\text{Cl}_2$ mit einer Monomermischung aus Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester und Acrylsäure

Zur Emulsionspolymerisation von $[\text{Ru}(\text{tbby})_2\text{EAby}]\text{Cl}_2$ mit einer Monomermischung aus Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester und Acrylsäure wurden 13,5 g (0,135 mol) Methacrylsäuremethylester, 13,5 g (0,118 mol) Methacrylsäureethylester und 3 g (0,042 mol) Acrylsäure gemischt. Für die wässrige Phase wurden 0,3 g Kaliumperoxodisulfat, 0,4 g Laurylethersulfat, 0,4 g Disponil und 0,15 g konz. Ammoniaklösung in ca. 30 mL dest. Wasser gelöst. Im Reaktionsgefäß wurden ca. 38 mL Wasser vorgelegt und in einer Stickstoffatmosphäre auf 85°C geheizt. Anschließend wurden die wässrige Phase und die Monomermischung gleichmäßig mit Hilfe von Perfursorpumpen über einen Zeitraum von vier Stunden hinzugetropft. Etwa nach dreieinhalb Stunden wurde begonnen eine Lösung aus 125 mg (0,13 mmol) $[\text{Ru}(\text{tbby})_2\text{EAby}]\text{Cl}_2$ in 1 mL Wasser hinzuzutropfen.

Nach Beendigung der Dosierung wurde das Reaktionsgefäß eine Stunde weiter bei ca. 85°C Ölbadtemperatur gehalten. Das Produkt sollte unter Rühren im Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur abkühlen.

b) Polymerisation von $[\text{Ru}(\text{tbby})_2\text{EAby}]\text{Cl}_2$ mit Methacrylsäureethylester

Zur Emulsionspolymerisation von $[\text{Ru}(\text{tbby})_2\text{EAby}]\text{Cl}_2$ mit Methacrylsäureethylester wurden 30 g (0,263 mol) Methacrylsäureethylester abgewogen. Für die wässrige Phase wurden 0,3 g Kaliumperoxodisulfat, 0,4 g Laurylethersulfat, 0,4 g Disponil und 0,15 g konz. Ammoniaklösung in ca. 30 mL dest. Wasser gelöst. Im Reaktionsgefäß wurden ca. 38 mL Wasser vorgelegt und in einer Stickstoffatmosphäre auf 85°C geheizt. Anschließend wurden die wässrige Phase und die Monomermischung gleichmäßig mit Hilfe von Perfursorpumpen über einen Zeitraum von vier Stunden hinzugegossen.

- a) Etwa nach dreieinhalb Stunden wurde begonnen eine Lösung aus 125 mg (0,13 mmol) $[\text{Ru}(\text{tbby})_2\text{EAby}]\text{Cl}_2$ in 1 mL Wasser hinzuzutropfen.
- b) Etwa nach dreieinhalb Stunden wurde begonnen eine Lösung aus 125 mg (0,13 mmol) $[\text{Ru}(\text{tbby})_2\text{EAby}]\text{Cl}_2$ in 1 mL Wasser über den selbst gebauten Zerstäuber zur Polymerisation hinzuzufügen.

Nach Beendigung der Dosierung wurde das Reaktionsgefäß eine Stunde weiter bei ca. 85°C Ölbadtemperatur gehalten. Das Produkt sollte unter Rühren im Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur abkühlen.

Polymerisation von $[\text{Ru}(\text{EAby})_2\text{Terpy}](\text{PF}_6)_2$ mit Methacrylsäureethylester

Zur Emulsionspolymerisation von $[\text{Ru}(\text{EAby})_2\text{Terpy}](\text{PF}_6)_2$ mit Methacrylsäureethylester wurden 15 g (0,131 mol) Methacrylsäureethylester abgewogen. Für die wässrige Phase wurden 0,15 g Kaliumperoxodisulfat, 0,2 g Laurylethersulfat und 0,2 g Disponil in ca. 15 mL dest. Wasser gelöst. Im Reaktionsgefäß wurden ca. 18 mL Wasser vorgelegt und in einer Stickstoffatmosphäre auf 85°C geheizt. Anschließend wurden die wässrige Phase und die Monomermischung gleichmäßig mit Hilfe von Perfursorpumpen über einen Zeitraum von vier Stunden hinzugegossen.

Nach etwa drei Stunden Reaktionszeit wurde mit Hilfe des selbst gebauten Zerstäubers eine Lösung aus 149,4 mg (0,15 mmol) $[\text{Ru}(\text{EAby})_2\text{Terpy}](\text{PF}_6)_2$ in 4 mL Wasser portionsweise hinzu gegeben. Nach Beendigung der Dosierung wurde das Reaktionsgefäß eine Stunde weiter bei ca. 85°C Ölbadtemperatur gehalten. Das Produkt sollte unter Rühren im Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur abkühlen.

Polymerisation von $[\text{Ru}(\text{DiEAby})_2\text{Terpy}](\text{PF}_6)_2$ mit Methacrylsäureethylester

Zur Emulsionspolymerisation von $[\text{Ru}(\text{DiEAby})_2\text{Terpy}](\text{PF}_6)_2$ mit Methacrylsäureethylester wurden 15 g (0,131 mol) Methacrylsäureethylester abgewogen und mit einer Lösung aus 122,4 mg (0,09 mmol) $[\text{Ru}(\text{DiEAby})_2\text{Terpy}](\text{PF}_6)_2$ vermischt. Diese Suspension wurde für ca. 30 Minuten im Ultraschallbad behandelt, um eine sehr feine Suspension zu erhalten. Für die wässrige Phase wurden 0,15 g Kaliumperoxodisulfat, 0,2 g Laurylethersulfat und 0,2 g Disponil in ca. 15 mL dest. Wasser gelöst. Im Reaktionsgefäß wurden ca. 18 mL Wasser vorgelegt und in einer Stickstoffatmosphäre auf 85°C geheizt. Anschließend wurden die wässrige Phase und die Monomermischung gleichmäßig mit Hilfe von PerfurSORPumpen über einen Zeitraum von vier Stunden hinzugegossen.

Nach Beendigung der Dosierung wurde das Reaktionsgefäß eine Stunde weiter bei ca. 85°C Ölbadtemperatur gehalten, bevor die Apparatur etwa 30 Minuten mit Ultraschall behandelt wurde. Das Produkt sollte unter Rühren im Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur abkühlen.

Polymerisation von $[\text{Ru}(\text{EAby})_2\text{TerpyPd}(\text{ACN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ mit Methacrylsäureethylester

Zur Emulsionspolymerisation von $[\text{Ru}(\text{EAby})_2\text{TerpyPd}(\text{ACN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ mit Methacrylsäureethylester wurden 15 g (0,131 mol) Methacrylsäureethylester abgewogen. Für die wässrige Phase wurden 0,15 g Kaliumperoxodisulfat, 0,2 g Laurylethersulfat und 0,2 g Disponil in ca. 15 mL dest. Wasser gelöst. Im Reaktionsgefäß wurden ca. 18 mL Wasser vorgelegt und in einer Stickstoffatmosphäre auf 85°C geheizt. Anschließend wurden die wässrige Phase und die Monomermischung gleichmäßig mit Hilfe von PerfurSORPumpen über einen Zeitraum von vier Stunden hinzugegossen.

Nach etwa drei Stunden Reaktionszeit wurde mit Hilfe des selbst gebauten Zerstäubers eine Lösung aus 178,5 mg (0,13 mmol) $[\text{Ru}(\text{EAby})_2\text{TerpyPd}(\text{ACN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ in 4 mL Wasser und 1 mL Acetonitril portionsweise hinzu gegeben. Nach Beendigung der Dosierung wurde das Reaktionsgefäß eine Stunde weiter bei ca. 85°C Ölbadtemperatur gehalten. Das Produkt sollte unter Rühren im Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur abkühlen.

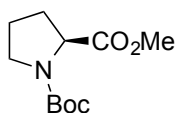
Polymerisation von $[\text{Ru}(\text{DiEAby})_2\text{TerpyPd}(\text{ACN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ mit Methacrylsäureethylester

Zur Emulsionspolymerisation von $[\text{Ru}(\text{DiEAby})_2\text{TerpyPd}(\text{ACN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ mit Methacrylsäureethylester wurden 15 g (0,131 mol) Methacrylsäureethylester abgewogen und mit einer Lösung aus 199,1 mg (0,13 mmol) $[\text{Ru}(\text{DiEAby})_2\text{TerpyPd}(\text{ACN})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ vermischt.

Diese Suspension wurde für ca. 30 Minuten im Ultraschallbad behandelt, um eine sehr feine Suspension zu erhalten. Für die wässrige Phase wurden 0,15 g Kaliumperoxodisulfat, 0,2 g Laurylersulfat und 0,2 g Disponil in ca. 15 mL dest. Wasser gelöst. Im Reaktionsgefäß wurden ca. 18 mL Wasser vorgelegt und in einer Stickstoffatmosphäre auf 85°C geheizt. Anschließend wurden die wässrige Phase und die Monomermischung gleichmäßig mit Hilfe von Perforationspumpen über einen Zeitraum von vier Stunden hinzugegeben. Nach Beendigung der Dosierung wurde das Reaktionsgefäß eine Stunde weiter bei ca. 85°C Ölbadtemperatur gehalten, bevor die Apparatur etwa 30 Minuten mit Ultraschall behandelt wurde. Das Produkt sollte unter Rühren im Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur abkühlen.

6.11 Synthese der L-Prolin Derivate

Boc-L-Prolinmethylester^[77]



5 g (43,5 mmol) L-Prolin wurden in Stickstoffatmosphäre in etwa 30 mL trockenem Methanol gelöst und auf 0°C gekühlt. Es wurden anschließend vorsichtig 3,5 mL (47,8 mmol) Thionylchlorid über einen Zeitraum von 20 Minuten hinzu gegeben. Nachdem das Reaktionsgemisch für etwa eine Stunde zum Rückfluss erhitzt wurde, wurde das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde als gleich in Stickstoffatmosphäre in ca. 60 mL *tert*-Butanol gelöst und mit ca. 15 mL (11 mmol) Triethylamin versetzt. Über einen Zeitraum von ca. 30 Minuten wurde eine Lösung aus Di-*tert*-butyl-dicarbonat in ca. 10 mL *tert*-Butanol hinzu gegeben und die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Isolation des Produktes wurde zunächst der weiße Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel wurde im Unterdruck entfernt. Der ölige Rückstand wurde in Ether aufgenommen und zuerst zwei Mal mit ca. 50 mL 1M HCl, einmal mit ca. 50 mL einer gesättigten Natriumdicarbonat-Lösung und einmal mit 50 mL einer Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Zuletzt wurde das organische Lösungsmittel entfernt und das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten.

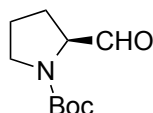
Ausbeute: 80% (8 g, 35 mmol)

Molare Masse: 229,27 g · mol⁻¹

CAS-Nr: 59936-29-7

MS (EI) m/z (%): 229 (30) [M⁺], 174 (25) [M⁺-C₄H₇], 128 (30) [M⁺-O₂CH₃]

Boc-L-Prolinal^[78]



Bei einer Temperatur von -78°C wurden vorsichtig 31,7 mL (38 mmol, 1,2 M) DIBALH in Toluol zu einer Lösung aus 3,7 g (16,5 mmol) Boc-L-Prolin-Methylester in Diethylether (15 mL) getropft. Die Reaktionslösung wurde für etwa 3h bei -78°C gerührt, bevor ca. 10 mL Wasser hinzugegeben wurden. Nachdem die Reaktionsmischung Raumtemperatur erreicht hatte, wurde der weiße Feststoff abgesaugt und mit MTBE gewaschen. Die vereinten organischen Phasen wurden getrocknet und das Lösungsmittel wurde entfernt, um das Rohprodukt zu erhalten, welches ohne weitere Reinigungsschritte verwendet wurde.

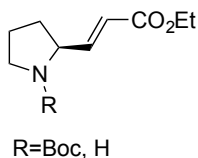
Ausbeute: 70% (2,3 g, 11,5 mmol)

Molare Masse: 199,25 g · mol⁻¹

CAS-Nr: 69610-41-9

MS (EI) m/z (%): 199 (20) [M⁺], 169 (20) [M⁺-CHO⁺-H]

(*E*)-1-*tert*-Butyl-oxycarbonyl-2-(3-ethoxy-3oxoprop-1-enyl)-pyrrolidin



Vorbereitungen:

1,7 g (12,3 mmol) wasserfreies Kaliumcarbonat und 2,5 g (11,1 mmol) Triethylphosphonoacetat wurden in 10 mL trockenem THF suspendiert und für etwa 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, bevor die Mischung für etwa 20 Minuten zum Rückfluss erhitzt wurde.

Mikrowellensynthese

Nachdem die vorbereitete Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde sie in ein Mikrowellengefäß überführt, 2,2 g (11 mmol) 4,4'-Diformyl-2,2'-bipyridin in 2 mL getrocknetem THF wurden hinzugefügt und das Mikrowellengefäß wurde verschlossen. Das Gemisch wurde innerhalb von 10 Minuten mit einem maximalen Energieeintrag von 1000 MW auf 110°C erhitzt. Diese Temperatur wurde für zwei Stunden gehalten, bevor das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt wurde.

Nachdem die Reaktionslösung abgekühlt war, wurde sie mit 20 mL einer 10%igen Kaliumcarbonat-Lösung versetzt. Anschließend wurde drei Mal mit ca. 30 mL Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde.

Das überschüssige Triethylphosphonoacetat wurde durch eine Vakuumdestillation entfernt.

Als Reaktionsprodukt wurde eine Mischung des Boc-geschützten Produktes und des ungeschützten Produktes erhalten.

Ausbeute:	nicht bestimmbar
Molare Masse:	199,25 g · mol ⁻¹ (Boc-geschützt) 169,22 g · mol ⁻¹ (ohne Schutzgruppe)
CAS-Nr:	320776-34-9 (ohne Schutzgruppe)

Ungeschütztes Produkt:

MS (EI) m/z (%): 169 (30) [M⁺], 168 (60) [M⁺-H], 140 (100) [M⁺-C₂H₅]

Geschütztes Produkt:

MS (EI) m/z (%): 269 (5) [M⁺], 169 (30) [M⁺-C₄H₇], 168 (60) [M⁺-C₄H₈], 140 (100) [M⁺-C₂H₅,-C₄H₇]

Kapitel 7: Kurzfassung und Ausblick

Die vorliegende Doktorarbeit hatte zum Ziel zu prüfen, ob Emulsionspolymere auf Acrylatbasis als neuartige Photokatalysatoren bzw. Katalysatoren genutzt werden können.

Die grundsätzliche Annahme bestand darin, dass durch die Nutzung von Emulsionspolymeren als Photokatalysatoren eine neue Art der chemischen Katalyse erreicht werden kann, die die Vorteile der heterogenen und homogenen Katalyse vereint und die jeweiligen Nachteile minimiert

Dazu wurden zunächst prototypische Photokatalysatoren auf Ruthenium-Polypyridin-Basis zur photochemischen Produktion von Wasserstoff aus Wasser synthetisiert. Diese Moleküle verfügen über mindestens einen Acrylat-Substituenten, der in einer radikalischen Polymerisationsreaktion mit den entsprechenden Monomeren auf Acrylatbasis polymerisieren sollte.

Die prototypischen Photokatalysatoren zeigten mäßige Erfolge (TON: 37-136, 6h, 10% H₂O, 470 nm) in Bezug auf die photokatalytische Wasserstoffproduktion, sodass an dieser Stelle eine Verbesserung der entsprechenden katalytischen Systeme erfolgen sollte.

Dies könnte zum Beispiel durch die Verwendung eines anderen katalytischen Zentrums erfolgen. Häufig werden Steigerungen der TON und TOF durch die Verwendung von Platin als katalytisches Zentrum erreicht. Aber auch eine Anpassung der entsprechenden photokatalytischen Bedingungen kann zu einer Veränderung der TON und TOF führen. So kann beispielsweise der Anteil des Wassers an der photokatalytischen Reaktion oder der Opferdonor verändert werden.

Die Polymerisationsreaktion konnte für zwei intermolekulare Photokatalysatoren und zwei intramolekulare Photokatalysatoren durchgeführt werden. Dabei fiel auf, dass die intermolekularen Photokatalysatoren besser polymerisieren als die intramolekularen Photokatalysatoren. Es wird angenommen, dass dies mit der Löslichkeit der Substanzen im Monomer Ethylmethacrylat zusammen hängt.

Zur besseren Polymerisation der entsprechenden mononuclearen und dinuclearen Ruthenium-Polypyridin-Komplexe könnte die Polarität durch eine weitere Funktionalisierung der Moleküle so verändert werden, dass eine bessere Löslichkeit der Komplexe im Monomer vorliegt. Eine Alternative wäre die Verwendung anderer Monomere zur Polymerisation. Dabei wäre jedoch weiterhin die Polymerisationsmethode zu beachten, sodass weiterhin eine Emulsionspolymerisation vorliegt.

Die photokatalytisch funktionalisierten Emulsionspolymere zeigten eine ähnliche photokatalytische Aktivität (TON: 9-101, 6h, 10% H₂O, 470 nm) wie die jeweiligen Ausgangsstoffe selbst. Es konnte jedoch bewiesen werden, dass Emulsionspolymere als Photokatalysatoren genutzt werden können.

Während der experimentellen Arbeiten fiel auf, dass die Löslichkeit der Photokatalysatoren auf Emulsionspolymerbasis in Acetonitril durch die Zugabe von Wasser herabgesetzt werden kann. Somit könnte theoretisch ein Katalysatorrecycling stattfinden.

Anhang

Kristallographische Daten

Posterbeitrag

Veröffentlichung Monatshefte der Chemie

Verbesserte Reaktionsführung durch Mikrowellensynthese

M. Ed. Katharina Heintz, Prof. Dr. W. Imhof
Universität Koblenz Landau - Campus Koblenz



Mikrowellensynthese in der Chemie:

Die zufällige Entdeckung der erheizenden Wirkung elektromagnetischer Strahlung auf Lebensmittel 1945 gab den Anstoß zur Entwicklung von Mikrowellen. Zunächst hauptsächlich im Haushalt genutzt, wurden ab den 1980er Jahren erste chemische Experimente in umgebauten Haushaltsmikrowellen durchgeführt. Zwar gestaltete sich die Reproduzierbarkeit der Experimente anfangs schwierig, jedoch war der Umsatz der Reaktionen deutlich verbessert. Durch die Entwicklung spezieller Mikrowellengeräte für den Laboreinsatz ist der Einsatz von mikrowellen-gestützter Reaktionsführung in den letzten zehn Jahren deutlich angestiegen. Mikrowellensynthesen bieten im Gegensatz zur konventionellen Reaktionsführung deutliche Vorteile: Neben einem besseren Stoffumsatz, sprechen sicherer Umgang, leichte Reaktionskontrolle durch Sensorik und deutlich kürzere Reaktionszeiten für den Einsatz von Mikrowellen in der Synthesechemie.

Beispiel einer verbesserten Syntheseroute durch Mikrowellensynthese:

Zur Darstellung des Produktes 4-Bromo-2,2'-Bipyridin (5) ist nach konventionellen Methoden eine vier-stufige Synthese durchzuführen. Der Zeitaufwand zur Darstellung des gewünschten Produktes beträgt etwa eine Woche:

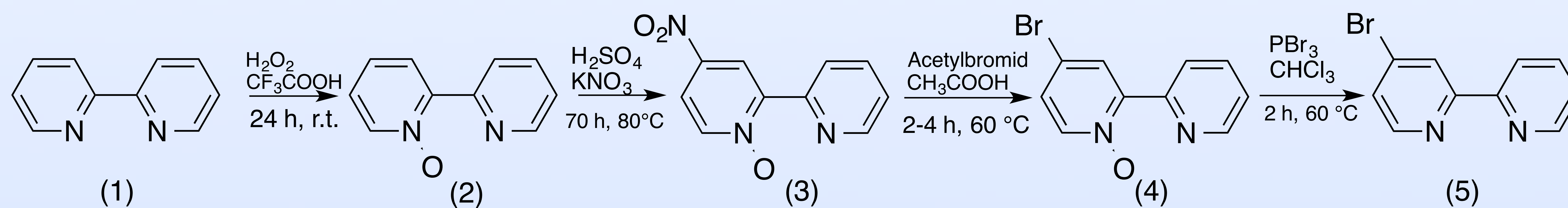


Abbildung 1: Synthese von 4-Bromo-2,2'-Bipyridin, konventionelle Methode (modifiziert nach [1])

Mikrowellensynthese
Acetyl bromid, Essigsäure, 2,5 h, 130°C

Durch Mikrowellensynthese wird ein Reaktionsschritt gespart und nur die Hälfte der Reaktionszeit benötigt. Zudem sind die Ausbeuten mit ca. 80% sehr gut.

praktische Durchführung der Synthese:

Mikrowellensystem Ethos.lab der Firma MLS mit Monorack und internem Glasfaseroptik-Temperatursensor

1. Probenvorbereitung und Befüllung des Mikrowellenreaktors:

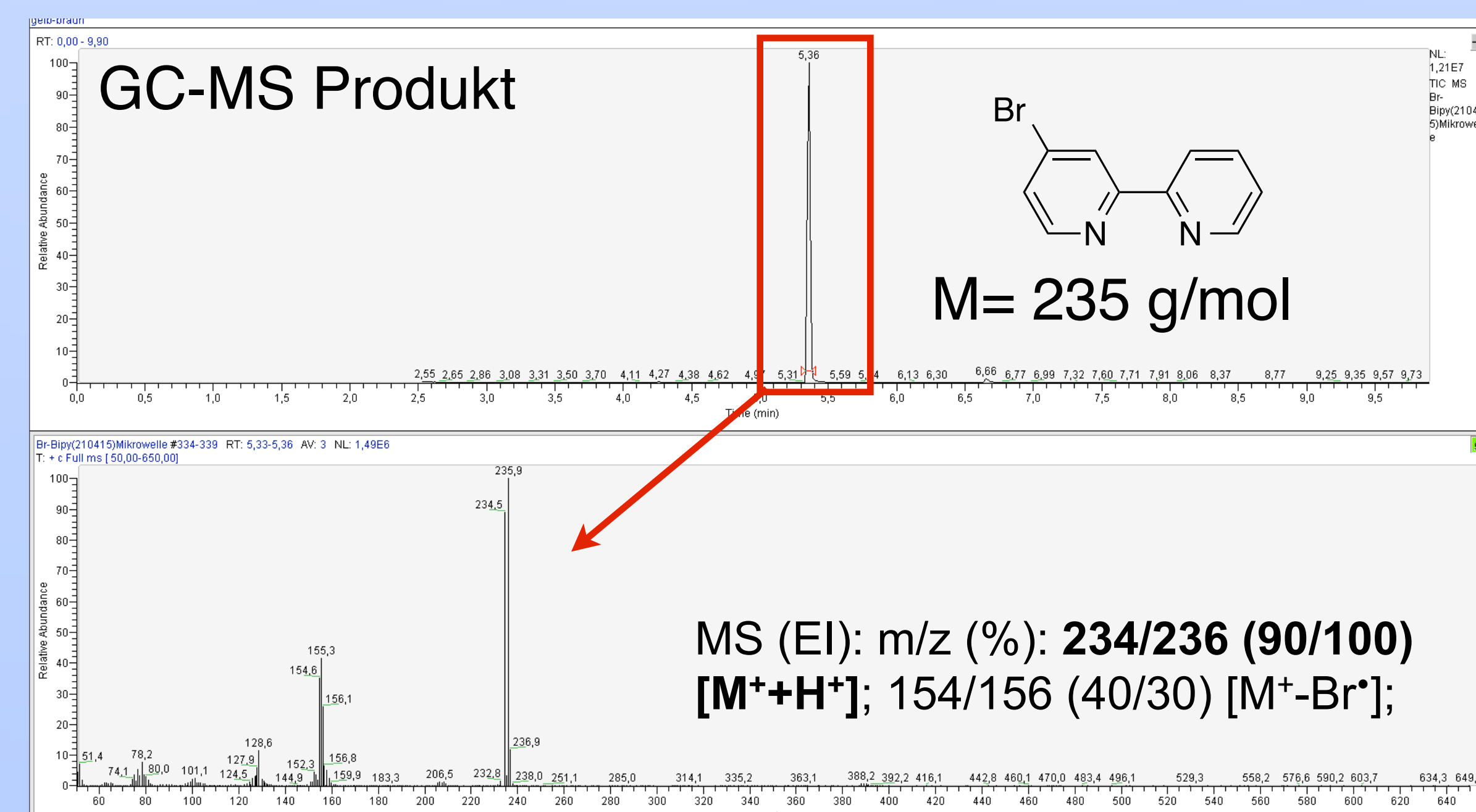
1. Probenvorbereitung und Befüllung des Mikrowellenreaktors:

- Edukt
- in Essigsäure lösen
- & Acetyl bromid
- verschließen
- in der Mikrowelle platzieren
- Temperaturgesteuertes Programm

Reaktionsmischung nach der Synthese

Aufarbeitung:
Neutralisation,
Extraktion,
Sublimation

reines Produkt



Fazit und Ausblick:

- Reaktionsführung im Vergleich zur konventionellen Synthese deutlich beschleunigt (Dauer ca. 3 Tage)
- Einsparung eines Reaktionsschrittes
- gute Ausbeuten, leichte Handhabung

Ziel:

Anpassung weiterer Syntheseschritte, wie z.B. Nitrierung zu 4-Nitro-2,2'-Bipyridin (3).

Quellen:

- [1]: M. ZALAS, B. GIERCZYK, M. CEGLOWSKI, G. SCHROEDER; Chemical Papers, 2012, 66(8), 733-740.
- [2]: J. PODLECH (Hrsg.), Arbeitsmethoden in der organischen Chemie, 2005, 256-257.
- [3]: C. O. KAPPE, A. STADLER, D. DALLINGER, Microwaves in organic and medicinal Chemistry, 2005.
- [4]: MLS Mikrowellentechnik: <http://www.mls-mikrowellen.de/> (Stand: 05.05.15).

Bildquellen:

eigene Aufnahmen, vom 21.04.2015.

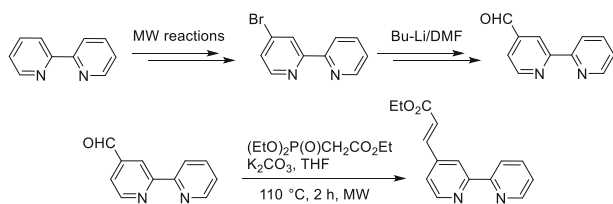
Microwave assisted synthesis of 3-(2,2'-bipyridine-4-yl)-2-propenoic acid ethyl ester

Katharina Heintz¹ · Wolfgang Imhof¹  · Helmar Görls²

Received: 13 October 2016 / Accepted: 30 December 2016 / Published online: 19 April 2017
© Springer-Verlag Wien 2017

Abstract 3-(2,2'-Bipyridine-4-yl)-2-propenoic acid ethyl ester which may be used for the introduction of metal coordination sites in polyacrylates is synthesized by an improved synthetic route to the key intermediate 4-bromo-2,2'-bipyridine working under microwave conditions, which leads to drastic shortening of reaction times, as well as to the reduction of reaction steps. In addition, a synthetic procedure to formyl-bipyridines that is not based on reductive or oxidative reaction conditions could be applied. Starting from the formyl-bipyridine derivative the title compound may be effectively generated using modified Horner–Wadsworth–Emmons reaction conditions to yield the new ligand.

Graphical abstract



Keywords Bromination · Microwave assisted synthesis · Ligands · Wittig reaction · Crystal structure

Introduction

Polyacrylates are known for their variable properties and their numerous industrial applications [1]. According to material development it is of general interest to create even more applications for polyacrylates by functionalization of side chains. Therefore, a new synthetic route was designed that allows to prepare 2,2'-bipyridines with acrylate related side chains, thus creating a substituent with a polymerizable double bond. 2,2'-Bipyridines modified this way might be used as co-monomers in the synthesis of polyacrylates as a potential pathway to integrate coordination sites for transition metals into the surfaces of polymer nanoparticles.

The synthetic route was drastically improved concerning reaction periods and reaction rates by application of laboratory microwave technology [2]. Additionally, a new synthesis of 4-formyl-2,2'-bipyridine (**6**) was developed on the basis of a metal-halogen-exchange reaction. In the last step a Horner–Wadsworth–Emmons reaction (HWE reaction) was applied to 2,2'-bipyridinecarbaldehyde under microwave irradiation. The title compound **7** as well as the intermediate 4-nitro-2-(pyridin-2-yl)pyridine 1-oxide (**3**) were also characterized by X-ray diffraction.

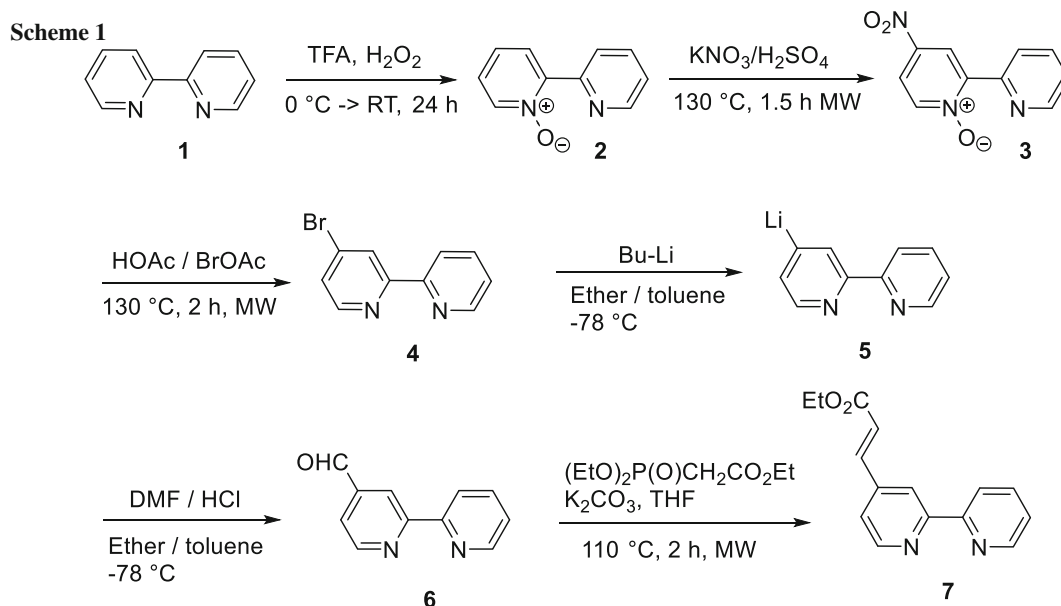
Results and discussion

Scheme 1 shows the complete synthetic pathway producing the title compound **7**. The synthesis of the intermediate 4-bromo-2,2'-bipyridine (**4**) is a known synthesis and for example published in [3]. This synthesis is characterized by long-lasting reaction times, harmful side products as, e.g. nitrous or bromine fumes and moderate reproducibility. In general, the reduction of reaction times may be achieved by an increase of temperature. Nevertheless, in this case the

✉ Wolfgang Imhof
Imhof@uni-koblenz.de

¹ Institute of Integrated Natural Sciences, University Koblenz-Landau, Universitätsstr. 1, 56070 Koblenz, Germany

² Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, Friedrich-Schiller University Jena, Humboldtstr. 8, 07743 Jena, Germany



yield of the desired product **4** decreases and the amount of unrequested side products increases. A significant improvement of reaction conditions may be obtained by microwave technology [2]. The application of closed microwave vessels prevents the emission of harmful side products. At the same time a definite temperature increase can be performed so that reaction times decrease.

The common nitration of 2,2'-bipyridine-*N*-oxide (**2**) to produce 4-nitro-2-(pyridin-2-yl)pyridine 1-oxide (**3**) takes about 72 h [3]. In contrast, microwave assisted synthesis only takes about 2 h (cf. Experimental Part). The yields are comparable if the same work-up procedure is applied.

Moreover, microwave assisted synthesis in this case leads to the omission of one reaction step which can be seen as another positive side effect. According to literature procedures bromination of **3** leads to the intermediate formation of 4-bromo-2,2'-bipyridine-*N*-oxide which then has to be reduced by phosphorus tribromide to synthesize 4-bromo-2,2'-bipyridine (**4**) with an overall yield of 62% [3]. Under microwave conditions bromination and reduction take place simultaneously, therefore, allowing the one-pot synthesis of **4** directly from **3** in 75% yield.

Synthesis of **6** is achieved by a one-pot reaction at $-78\text{ }^\circ\text{C}$ first exchanging the bromo substituent in (**4**) against lithium followed by the reaction with DMF which then is stopped by the addition of hydrochloric acid.

Microwave assisted synthesis positively affects the HWE reaction as well. The commonly applied synthetic conditions in a round flask lasts at least about 48 h [4]. Completion of the same reaction assisted by microwave irradiation requires about 2 h.

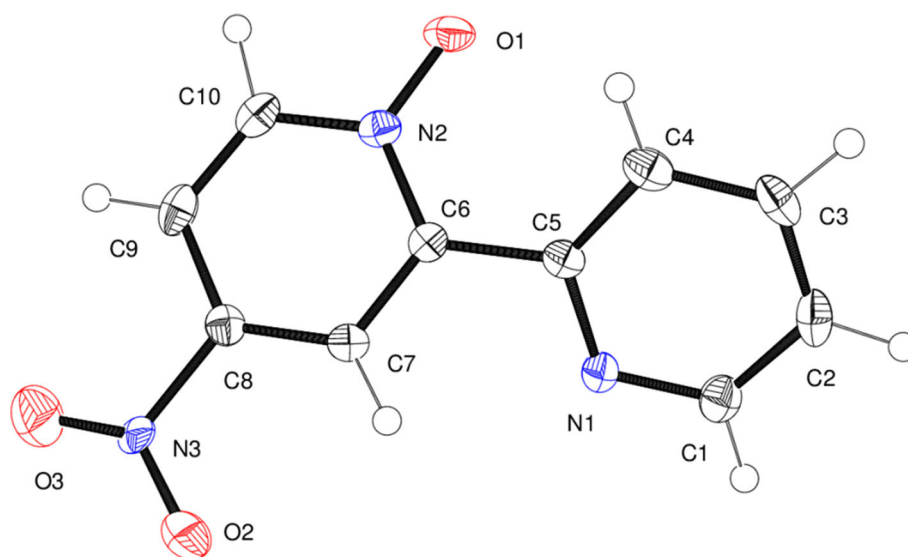
Molecular structures of 4-nitro-2-(pyridin-2-yl)pyridine-1-oxide (**3**) and 3-(2,2'-bipyridine-4-yl)-2-propenoic acid ethyl ester (**7**) in the solid state were analyzed by single-crystal X-ray diffraction. Crystal data and structure refinement parameters for **3** and **7** are collected in Table 1.

The molecular structure of **3** is depicted in Fig. 1, the crystal structure showing the supramolecular hydrogen bond network is presented in Fig. 2. The most significant bond lengths and angles are shown in Table 2. The pyridine subunits in **3** are arranged in an *s-trans* configuration with respect to the central carbon-carbon bond. A CSD search for crystallographically characterized non-coordinated 2,2'-bipyridine derivatives with a R-value below 5% gave only four hits, in which the arrangement of the pyridine subunits is *s-cis* [5–8], whereas in 134 hits the same *s-trans* configuration was reported that we also observed for **3** and **7** [9]. The nitrogen atom *trans* to the nitro substituent is oxidized and there is a weak intramolecular interaction between the hydrogen atom at C4 and O1. The nitro group is perfectly coplanar with the respective pyridine ring, whereas the pyridine rings enclose a dihedral angle of $29.98(4)^\circ$.

The crystal structure of **3** is determined by weak non-classical hydrogen bond interactions of the C–H–O type with oxygen atoms of the nitro substituents, as well as of the pyridine-*N*-oxide function acting as hydrogen bond acceptor sites [10]. Due to the dihedral angle between the pyridine rings of the bipyridine core an infinite waved layer is formed in the *bc* plane of the unit cell (Fig. 2). These layers are again linked by additional hydrogen bonds to produce a 3D supramolecular structure.

Table 1 Selected bond lengths/pm and angles/° of **3**

N1–C1	133.3(3)	N1–C5	135.8(3)
C5–C6	148.4(3)	N2–C6	138.0(3)
N2–C10	137.0(3)	N2–O1	129.6(3)
C6–N2–O1	120.8(2)	C10–N2–O1	118.6(2)
C6–N2–C10	120.6(2)		
Hydrogen bonds			
H9–O1	222.2	C9–H9–O1	152.8
H7–O1	245.7	C7–H7–O1	126.2
H1–O2	265.5	C1–H1–O2	137.5
H3–O2	247.0	C3–H3–O2	168.6

Fig. 1 Molecular structure of 4-nitro-2-(pyridin-2-yl)pyridine 1-oxide (**3**)

The molecular structure of **7** is presented in Fig. 3, which shows one of the independent molecules present in the asymmetric unit of **7**. Selected bond lengths and angles of the respective molecule are summarized in Table 3. The crystal structure showing the supramolecular hydrogen bonding system is depicted in Fig. 4.

Both molecules of **7** in the asymmetric unit show a *s-trans* conformation of the bipyridine system with respect to the central carbon–carbon bond. In addition, the carbon–carbon double bond in the substituent in both molecules exhibits a *trans*-conformation. Bond lengths and angles in both crystallographically independent molecules are almost identical. The only significant difference concerning both molecules of **7** in the asymmetric unit is the dihedral angle between the two pyridine subunits, which is 7.2(8)° and 1.9(8)°, respectively.

From Fig. 4 it gets obvious that the two molecules in the asymmetric unit are connected into dimers by non-classical C–H–O hydrogen bonds of the oxygen atom connected to the ethyl group of the ester towards an aromatic C–H function [10]. These dimers are then linked to produce

infinite chains by bifurcated hydrogen bonds between the carbonyl oxygen atom and one aromatic and one olefinic hydrogen atom.

Conclusions

A synthetic procedure yielding 3-(2,2'-bipyridine-4-yl)-2-propenoic acid ethyl ester which may be used for the introduction of metal coordination sites in polyacrylates is presented herein. The reaction sequence proceeds via an improved synthetic route to the key intermediate 4-bromo-4,4'-bipyridine (**4**) working under microwave conditions which leads to drastic shortening of reaction times as well as to the reduction of reaction steps. In addition, a synthetic procedure to formyl-bipyridines that is not based on reductive or oxidative reaction conditions could be applied. Starting from the respective formyl-bipyridine derivative, the title compound may be effectively generated using modified HWE reaction conditions to yield the new ligands.

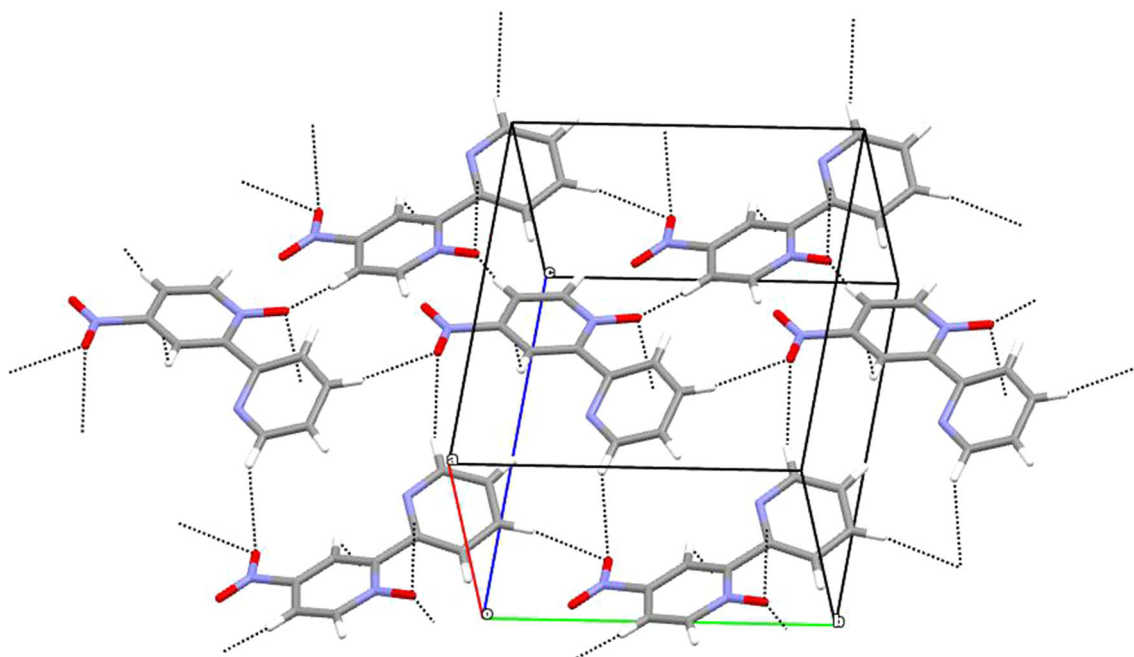


Fig. 2 Supramolecular structure of 4-nitro-2-(pyridin-2-yl)pyridine 1-oxide (**3**)

Experimental

Reagents and solvents were purchased from Aldrich, Carl Roth, and Laachner and used without further purification. Diethyl ether, THF, and toluene were dried over sodium/benzophenone. Silica gel 60 from Machery-Nagel was used for column chromatography. Nitrogen was used as inert gas if needed.

For microwave assisted reactions a MLS Ethos Lab microwave oven with pressure vessels in a monorack and internal ATC-FO sensor was used.

Melting points were determined with a Melting Point Meter MPM-HV2, GC-MS spectra were recorded with a Finnigan Mat GCQ. IR spectra were recorded with a Shimadzu IR Prestige-21 FTIR spectrometer, UV-Vis data were obtained with a WTW photolab 6600 UV-Vis spectrometer. NMR data were recorded on a Bruker DRX 400 spectrometer (^1H : 400.13 MHz; ^{13}C : 100.62 MHz; CDCl_3 as internal standard).

Intensity data were collected on a Nonius KappaCCD diffractometer, using graphite-monochromated Mo- K_α radiation. Data were corrected for Lorentz and polarization effects; absorption was taken into account on a semi-empirical basis using multiple scans [11–13]. The structure was solved by direct methods (SHELXS) and refined by full-matrix least squares techniques against Fo^2 (SHELXL-97) [14]. The hydrogen atoms of compound **3** were located by difference Fourier synthesis and refined isotropically.

All other hydrogen atoms were included at calculated positions with fixed thermal parameters. The crystal of **7** was a non-merohedral twin. The twin law was determined by PLATON to (0.179 -0.081 0.740) (-1.179 -0.919 -0.740) (1.179 -0.081 -0.260). The contribution of the main component was refined to 0.774(5) [15]. Molecular illustrations were drawn using the programs ORTEP-3 for Windows and Mercury [16, 17].

Crystallographic data deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre under CCDC-1446087 for **3** and CCDC-1446088 for **7** contain the supplementary crystallographic data excluding structure factors; this data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html> (or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223-336-033; or deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Compounds **2**, **3**, **4**, and **6** have already been reported in the literature [3, 18]. We report here modified procedures to obtain the respective compounds which are identified by comparison of their melting points with those reported earlier and additionally by MS.

2,2'-Bipyridine-*N*-oxide (**2**) (modified literature procedure [3])

2,2'-Bipyridine (**1**, 4.0 g, 25 mmol) was dissolved in 20.0 cm^3 trifluoroacetic acid and cooled to 10 $^\circ\text{C}$ in an ice bath. Over a period of 15 min 4.0 cm^3 of 30% H_2O_2

Table 2 Crystal data and structure refinement for **3** and **7**

Identification code	3	7
Empirical formula	C ₁₀ H ₇ N ₃ O ₃	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₂
Formula weight	217.19	254.28
Temperature/K	133 (2)	133 (2)
Wavelength/Å	0.71073	0.71073
Crystal system	Orthorhombic	Triclinic
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P $\bar{1}$
Unit cell dimensions		
<i>a</i> /Å	6.9940 (1)	9.6491 (4)
<i>b</i> /Å	10.4261 (2)	12.1557 (5)
<i>c</i> /Å	12.8786 (3)	12.9902 (5)
α /°	90	103.317 (2)
β /°	90	105.541 (2)
γ /°	90	110.931 (2)
Volume/Å ³ , <i>Z</i>	939.11 (3), 4	1277.90 (9), 4
Density (calc.)/Mg m ⁻³	1.536	1.322
Absorption coefficient/mm ⁻¹	0.117	0.089
Crystal size/mm ³	0.06 × 0.06 × 0.05	0.12 × 0.01 × 0.09
θ range for data collection/°	2.51–27.46	3.03–26.37
Limiting indices	–9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 –11 ≤ <i>k</i> ≤ 13 –16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 11 –15 ≤ <i>k</i> ≤ 14 –15 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Reflections collected	6511	11599
Independent reflections	2144 (<i>R</i> _{int} = 0.0641)	5157 (<i>R</i> _{int} = 0.0656)
Completeness	100.0%	98.6%
Absorption correction	none	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	–	0.7456 and 0.6512
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data/restraints/parameters	2144/0/174	5157/0/346
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.080	1.097
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0509 <i>wR</i> 2 = 0.1134	<i>R</i> 1 = 0.0992 <i>wR</i> 2 = 0.2002
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> = 0.0571 <i>wR</i> 2 = 0.1177	<i>R</i> = 0.1533 <i>wR</i> 2 = 0.2292
Largest diff. peak and hole/eÅ ⁻³	0.376, –0.270	0.348, –0.370

(31 mmol) were added dropwise. The solution was allowed to warm to room temperature and was stirred overnight. The solution was then mixed with 35 cm³ CH₂Cl₂ and was carefully washed three times with 30 cm³ of 3 N NaOH. The aqueous phase was extracted with 20 cm³ of CH₂Cl₂. The combined organic layers were dried over sodium sulfate, filtered, and evaporated. The product was obtained as a pale yellow oil which solidified at room temperature after about 24 h. Yield: 93% (4.1 g, 23.8 mmol); m.p.: 53–54 °C; MS (EI): *m/z* (%) = 172.0 (60) [M⁺], 173.0 (20) [M⁺+H⁺], 172.2 (100) [M⁺-H⁺], 156.2 (10) [M⁺-O], 145.4 (30) [M⁺-C₂H₂], 144.2 (98) [M⁺-C₂H₂ + H⁺], 143.2 (35) [M⁺-C₂H₂-H⁺].

4-Nitro-2,2'-bipyridine-*N*-oxide (**3**)

(a) Classical synthesis [3]

Potassium nitrate (12.0 g, 119 mmol) was dissolved under cooling in 30 cm³ concentrated sulfuric acid, 4.1 g of **2** (23.8 mmol) were added and the solution was heated to 70 °C for 72 h. For the purification procedure, see below. Yield: 70% (3.6 g, 16.6 mmol); m.p.: 183 °C; MS (EI): *m/z* (%) = 216.9 (35) [M⁺], 201.0 (23) [M⁺-O], 171.1 (60) [M⁺-NO₂], 155.2 (88) [M⁺-NO₂, -O, +H⁺].

b) Microwave assisted synthesis

Potassium nitrate (6.0 g, 59.5 mmol) was dissolved under cooling in 15 cm³ concentrated sulfuric acid, 2.0 g of **2**

Fig. 3 Molecular structure of 3-(2,2'-bipyridine-4-yl)-2-propenoic acid ethyl ester (**7**)

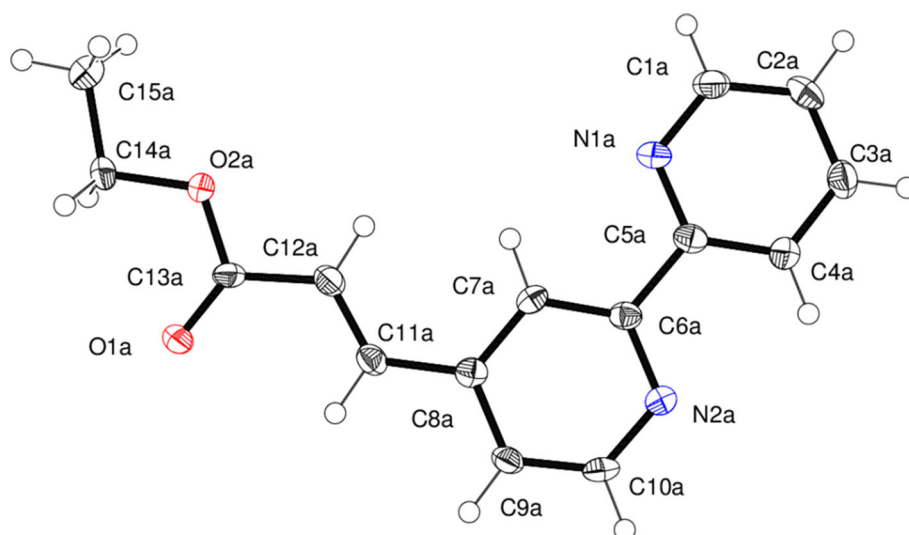


Table 3 Selected bond lengths/pm and angles/ $^{\circ}$ of **7**

N1a-C1a	133.9(5)	N1a-C5a	133.5(5)
C5a-C6a	148.2(5)	N2a-C6a	134.9(5)
N2a-C10a	134.1(5)	C8a-C11a	147.0(6)
C11a-C12a	131.5(6)	C12a-C13a	147.5(6)
C7a-C8a-C9a	117.4(4)	C7a-C8a-C11a	122.4(4)
C9a-C8a-C11a	120.1(4)	C8a-C11a-C12a	125.9(4)
C11a-C12a-C13a	121.7(4)		
Hydrogen bonds			
H2aa-O2b	263.2	C2a-H2aa-O2b	168.9
H11b-O1a	248.9	C11b-H11b-O1a	152.7
H9ba-O1a	250.2	C9b-H9ba-O1a	149.6

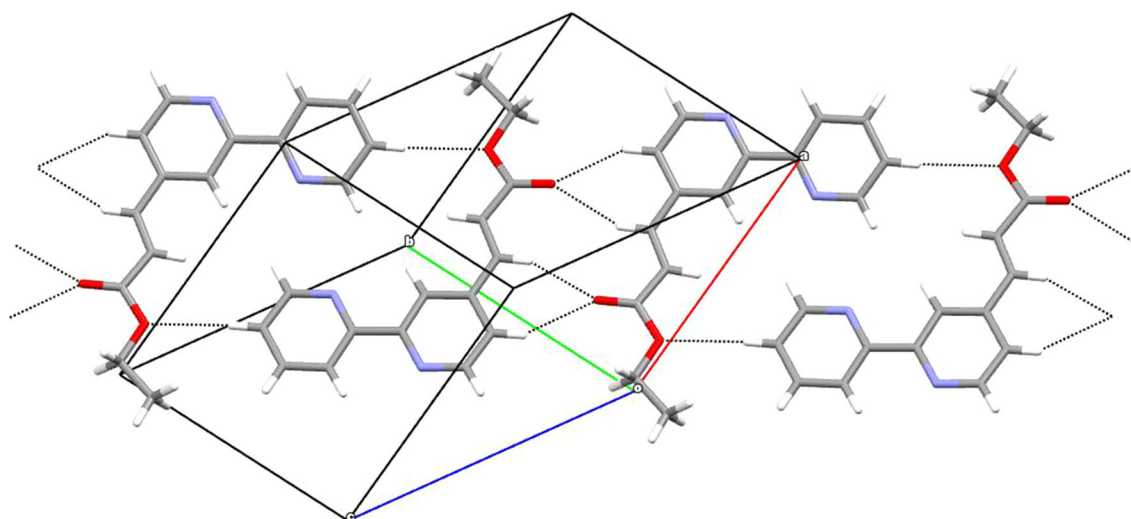


Fig. 4 Supramolecular structure of 3-(2,2'-bipyridine-4-yl)-2-propenoic acid ethyl ester (**7**)

(11.6 mmol) was added. The microwave vessel was sealed and heated to 130 $^{\circ}\text{C}$ in a way that during a period of 30 min 130 $^{\circ}\text{C}$ had to be reached using a maximum power

of 1000 W. The reaction temperature then was maintained for 90 min after which the vessel was allowed to cool down to room temperature. For the purification procedure,

see below. Yield: 70% (1.75 g, 8.1 mmol); m.p.: 183 °C; MS see above.

Purification procedure: the cooled solution was poured onto ice and basified to pH 8–10 with sodium hydroxide solution (6 N). The precipitate was filtered, washed with cold water, and dried. It was used in the next reaction step without further purification.

4-Bromo-2,2'-bipyridine (4)

Compound **3** (1.7 g, 8.1 mmol) was dissolved in 20.0 cm³ glacial acetic acid. To this solution 3.0 cm³ acetyl bromide (40.5 mmol) were added. The solution immediately turned yellow. The microwave vessel was sealed and heated to 130 °C in a way that during a period of 10 min 130 °C had to be reached using a maximum power of 1000 W. The reaction temperature then was maintained for 2 h after which the vessel was allowed to cool down to room temperature. After cooling, the solution was poured onto ice and basified to pH 10–11 with sodium hydroxide solution (6 N). The aqueous phase was extracted three times with CH₂Cl₂ (40 cm³ each). The solvent was evaporated under reduced pressure. The obtained light brown oil solidified at room temperature overnight. The crude product was further purified by distillation under reduced pressure to obtain a white solid. Yield: 75% (1.6 g, 6.8 mmol); m.p.: 53–55 °C; MS (EI): *m/z* (%) = 234.3 (85) [M⁺], 235.9 (83) [M⁺], 155.1 (100) [M⁺-Br].

2,2'-Bipyridine-4-carbaldehyde (6)

Compound **4** (1.8 g, 7.7 mmol) was dissolved in 20 cm³ anhydrous diethyl ether and 20 cm³ anhydrous toluene under a nitrogen atmosphere at -78 °C. Butyl lithium in hexane (4.0 cm³, 2.5 M) was added dropwise. The solution was stirred at -78 °C for 90 min before 8.0 cm³ anhydrous dimethyl formamide were added. The resulting solution was then stirred for another 90 min at the same temperature. To stop the reaction 50 cm³ of 2 N hydrochloric acid were added at -78 °C and the solution was allowed to reach room temperature. The organic phase was separated and the aqueous phase was neutralized with diluted sodium hydroxide solution. A smooth white precipitate was formed. The aqueous phase was extracted three times with CH₂Cl₂. The solvent was evaporated under reduced pressure and a light brown oil that solidified to a light brown solid was obtained. Yield: 80% (1.1 g, 6.16 mmol); m.p.: 85–56 °C [18]; MS (EI): *m/z* (%) = 184.1 (80) [M⁺], 185.0 (10) [M⁺+H⁺], 156.2 (100) [M⁺-CO⁺].

(E)-3-(2,2'-Bipyridine-4-yl)-2-propenoic acid ethyl ester (7, C₁₅H₁₄N₂O₂)

Dry potassium carbonate (1.3 g, 9.24 mmol) and 2.1 g triethyl phosphonoacetate were suspended in 10 cm³ of

anhydrous THF and stirred at room temperature for 15 min before the suspension was refluxed for 20 min.

(a) Classical synthesis [4]

After cooling to room temperature 1.1 g of **6** (6.16 mmol) in 2.0 cm³ anhydrous THF were added and the solution then refluxed for 48 h.

(b) Microwave assisted synthesis

After cooling the suspension to room temperature, it was transferred into a microwave vessel and 1.1 g of **6** (6.16 mmol) in 2.0 cm³ anhydrous THF were added. The vessel was sealed and heated to 110 °C in a way that during a period of 10 min 110 °C had to be reached using a maximum power of 1000 W. The reaction temperature then was maintained for 2 h after which the vessel was allowed to cool down to room temperature.

Purification procedure: After cooling 20.0 cm³ of a 10% potassium carbonate solution was added. The mixture was extracted three times with 30 cm³ ethyl acetate. The organic phase was dried over sodium sulfate and the solvent was evaporated under reduced pressure. The remaining triethyl phosphonoacetate was removed by distillation in vacuo. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using a diethyl ether: light petroleum (40–60) 1: 1 mixture as the eluent. The white crystalline product was then recrystallized from ethanol/water by first dissolving the crude product in ethanol and then adding water until the solution misted. For crystallization the solution was placed in the refrigerator. Yield: 50% (0.78 g, 3.08 mmol, for both synthetic procedures); m.p.: 51–52 °C; IR: $\bar{\nu}$ = 1711 vs, 1645 m, 1582 m, 1547 m, 1458 w, 1400 w, 1365 w, 1323 w, 1306 s, 1271 m, 1242 w, 1189 s, 1177 vs, 1034 m, 997 s, 845 s, 789 vs, 743 s, 600 m, 571 m, 492 m cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%) = 254.1 (30) [M⁺], 225.2 (10) [M⁺-C₂H₅], 210.2 (60) [M⁺-C₂H₄O], 182.4 (100) [M⁺-CO₂C₂H₅+H⁺]; ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz, 298 K): δ = 1.34 (CH₃, 3H, t, *J* = 7.1 Hz), 4.28 (CH₂, 2H, q, *J* = 7.1 Hz), 6.72 (=CH, 1H, d, *J* = 15.9 Hz), 7.33 (=CH_{ar}, 1H, ddd, *J* = 1.1 Hz, 4.7 Hz, 7.7 Hz), 7.36 (=CH_{ar}, 1H, dd, *J* = 1.6 Hz, 4.9 Hz), 7.68 (=CH, 1H, d, *J* = 15.9 Hz), 7.81 (=CH_{ar}, 1H, ddd, *J* = 1.9 Hz, 7.7 Hz, 8.1 Hz), 8.40 (=CH_{ar}, 1H, d, *J* = 8.1 Hz), 8.53 (=CH_{ar}, 1H, s), 8.66–8.70 (=CH_{ar}, 2H, m) ppm; ¹³C NMR (CDCl₃, 150.92 MHz, 298 K): δ = 14.2 (CH₃), 60.8 (CH₂), 119.1 (=CH_{ar}), 121.1 (=CH_{ar}), 121.7 (=CH_{ar}), 123.0 (=CH), 124.0 (=CH_{ar}), 136.9 (=CH_{ar}), 141.8 (=CH), 142.6 (=C_{ar}), 149.2 (=CH_{ar}), 149.8 (=CH_{ar}), 155.5 (=CH), 157.0 (=CH), 166.1 (C=O) ppm.

Acknowledgements K.H. gratefully acknowledges a Ph.D. Grant from "Stiftung der Deutschen Wirtschaft".

References

1. Koltzenburg S, Maskos M, Nuyken O (2014) *Polymere; Synthese*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Eigenschaften und Anwendungen
2. Kappe C, Stadler A, Dallinger D (2012) *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany
3. Zalas M, Gierczyk B, Ceglowski M, Schroeder G (2012) *Chem Papers* 66:733
4. Contreras J-M, Parrot I, Sippl W, Rival YM, Wermuth CG (2001) *J Med Chem* 44:2707
5. Dhau J, Singh SA, Kasetti Y, Bhatia S, Bharatam PV, Brandão P, Félix V, Singh KN (2013) *Tetrahedron* 69:10284
6. Devic T, Avarvari N, Patrick B (2004) *Chem Eur J* 10:3697
7. Schwab PFH, Noll BC, Josef M (2002) *J Org Chem* 67:5476
8. Frohn HJ, Hirschberg ME, Westphal U, Flörke U, Boese R, Bläser D (2009) *Z Anorg Allg Chem* 635:2249
9. Cambridge Structural ConQuest Database (2015) Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road. England, Cambridge
10. Desiraju GR, Steiner T (2001) *The Weak Hydrogen Bond*. Oxford Science Publications
11. COLLECT, Data Collection Software (1998) Nonius B.V., Netherlands
12. Otwinowski Z, Minor W (1997) Processing of X-Ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode. In: Carter CW, Sweet RM (eds.), *Methods in Enzymology, Macromolecular Crystallography, Part A*, vol 276, p 307
13. SADABS 2.10 (2002) Bruker-AXS Inc., Madison, WI, USA
14. Sheldrick GM (2008) *Acta Cryst A* 46:112
15. Spek AL (2009) *Acta Cryst D* 65:148
16. Farrugia LJ (1997) *J Appl Cryst* 30:565
17. Macrae CF, Edgington PR, McCabe P, Pidcock E, Shields GP, Taylor R, Towler M, van de Streek J (2006) *J Appl Cryst* 39:453
18. Constable E, Figgmeier E, Housecraft C, Olsson J, Zimmermann, Y (2004) *Dalton Trans* 1918

Literaturverzeichnis

Literaturverzeichnis

- [1] Curie Labouisse, E.: *Madame Curie : A Biography*, **1937**, Part 2, p. 116.
- [2] Rothenberg, G.: *Catalysis, Concepts and Green Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 77 ff. & S. 127 ff.
- [3] Baumstark, R. und Schwartz, M.: *Dispersionen für Bautenfarben, Acrylatsysteme in Theorie und Praxis*, Vincentz, Hannover, **2001**, S. 12.
- [4] Lagaly, G., Schulz, O., Zimehl, R.: *Dispersionen und Emulsionen, Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe, einschließlich der Tonminerale*, Steinkopff, Darmstadt, **1997**, S. 6.
- [5] Brahm, M.: *Polymerchemie kompakt, Grundlagen – Struktur der Makromoleküle – technisch wichtige Polymere und reaktivsysteme*, Hirzel Verlag, Stuttgart, **2016**, S. 158.
- [6] Schubert, H. (Hrsg.): *Emulgiertechnik, Grundlagen, Verfahren und Anwendungen*, Behr's Verlag, Hamburg, **2010**, S. 2 ff.
- [7] Heintz, K.: *Stabilität von Emulsionspolymeren*, Masterarbeit Universität Koblenz-Landau, Campus Koblenz, **2013**.
- [8] Hapke, M., Brandt, L., Lützen, A.: *Versatile tools in the construction of substituted 2,2'-bipyridines – cross coupling reactions with tin, Zinc and boron compounds*, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 2782.
- [9] Newkome, G., Patri, A., Holder, E., Schubert, U.: *Synthesis of 2,2'-Bipyridines: Versatile Building Blocks for Sexy Architectures and Functional Nanomaterials*, *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**, 235.
- [10] Vos, J., Kelly, J.: *Ruthenium polypyridyl chemistry; from basic research to applications and back again*, *Dalton Trans.*, **2006**, 4869.
- [11] Rau, S., Walther, D., Vos, J.: *Inspired by nature: light driven organometallic catalysis by heteronuclear Ru(II) complexes*, *Dalton Trans.*, **2007**, 915.
- [12] Schulz, M., Karnahl, M., Schwalbe, M., Vos, J.: *The role of the bridging ligand in photocatalytic supramolecular assemblies for the reduction of protons and carbon dioxide*, *Coordination Chemistry Reviews*, **2012**, 1682-1705.
- [13] Kowacs, T., Pan Q., Lang, P., O'Reilly, L., Rau, S., Browne, W., Pryce, M., Huijser, A., Vos, J.: *Supramolecular bimetallic assemblies for photocatalytic hydrogen production from water*, *Faraday Discuss.*, **2015**, 143.
- [14] Quashning, V.: *Regenerative Energiesysteme, Technologie – Berechnung – Simulation*, Hanser Verlag, München, **2011**, S. 347 ff..

- [15] Bindra, G., Schulz, M., Paul, A., Groarke, R., Soman, S., Inglis, J., Browne, W., Pfeffer, M., Rau, S., MacLean, B., Pryce, M., Vos, J.: The role of bridging ligand in hydrogen generation by photocatalytic Ru/Pd assemblies, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 13050-13059.
- [16] Berkessel, A., Gröger, H.: *Asymmetric Organocatalysis: From Biomimetic Concepts to Applications in Asymmetric Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [17] Mukherjee, S., Yang, J., Hoffmann, S., List, B.: *Asymmetric Enamine Catalysis*, *Chem. Rev.*, **2007**, 5471.
- [18] Diester, D. (Hrsg.): *Wässrige Polymerdispersionen. Synthese, Eigenschaften, Anwendung*, **1999**, Wiley-VCH, Weinheim.
- [19] Tieke, B.: *Makromolekulare Chemie, Eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [20] Nomura, M.; Tobita, H. & Susuki, K.: *Emulsion Polymerization: Kinetic and Mechanistic Aspects*, Springer Verlag, Berlin, **2005**.
- [21] Bruns, A: *Die deutsche Energiewende – ein Beispiel für eine fundamentale Transition*, *Geographische Rundschau*, 11, **2016**, 4-11.
- [22] Bürke, T, Wengenmayr, R. (Hrsg.): *Erneuerbare Energie, Alternative Energiekonzepte für die Zukunft*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [23] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie: *Erneuerbare Energien Gesetz 2014*: <https://www.bmwi.de/DE/Themen/Energie/Erneuerbare-Energien/eeg-2014.html> (Aufgerufen am: 05.12.2016).
- [24] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie: *Erneuerbare Energien auf einen Blick*: <http://www.bmwi.de/DE/Themen/Energie/Erneuerbare-Energien/erneuerbare-energien-auf-einen-blick.html> (Aufgerufen am: 05.12.2016).
- [25] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie: *Erneuerbare Energien in Zahlen, Nationale und internationale Entwicklung im Jahr 2015*, Berlin, **2016**, S. 6.
- [26] Kaltschmitt, M., Streicher, W.; Wiese, A. (Hrsg.): *Erneuerbare Energien, Systemtechnik, Wirtschaftlichkeit, Umweltaspekte*, Springer Vieweg Berlin, **2012**, S. 523 ff.
- [27] O'Regan, B., Grätzel, M.: A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature*, **1991**, 353, S. 737-740.
- [28] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie: *Speichertechnologien* <https://www.bmwi.de/DE/Themen/Energie/Speicher/speichertechnologien.html> (Stand: 14.12.16)
- [29] Teenhaus, R.: Ad-hoc-Ausschuss beim Bundesminister für Forschung und Technologie (BMFT), Solare Wasserstoffenergiewirtschaft, Gutachten und Wissenschaftliche Beiträge, Bonn, **1988**.
- [30] Tributsch, H.: Rückkehr zur Sonne, Wasserstoff – die Energie unserer Zukunft, Safari-Verlag, Berlin, **1979**, S. 237.

- [31] Balzani, V., Credi, A., Venturi, M.: Photochemical Conversion of Solar Energy, *ChemSusChem*, **2008**, *1*, 26-58.
- [32] Barber, J.: Photosynthetic energy conversion: natural and Artificial, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 185-196.
- [33] Armaroli, N., Balzani, V.: Solar Electricity and Solar Fuels: Status and Perspectives in the Context of the Energy Transition, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 32-57.
- [34] Andreiadis, E., Chavarot-Kerlidou, M., Fontecave, M., Artero, V.: Artificial Photosynthesis: From Molecular Catalysts for Light-driven Water Splitting to Photochemical Cells, *Photochemistry and Photobiology*, **2011**, *87*, 946-964.
- [35] Acar, C., Dincer, I., Naterer, G.: Review of photocatalytic water-splitting methods for sustainable hydrogen production, *Int. J. Energy Res.*, **2016**, *40*, 1449-1473.
- [36] Vos, J., Kelly, J.: Ruthenium polypyridyl chemistry; from basic research to applications and back again, *Dalton Trans.*, **2006**, 4869-4883.
- [37] Kirch, M., Lehn, J.-M., Sauvage, J.-P.: Hydrogen Generation by Visible Light Irradiation of Aqueous Solutions of Metal Complexes. An Approach to the Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, *Helv. Chim. Acta*, **1979**, *62*, 1345-1384.
- [38] Kiwi, J., Grätzel, M.: Hydrogen evolution from water induced by visible light mediated by redox catalysis, *Nature*, **1979**, *281*, 657-658.
- [39] Halpin, Y., Pryce, M., Rau, S., Dini, D., Vos, J.: Recent progress in the development of bimetallic photocatalysts for hydrogen generation, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 1643-1654.
- [40] Rau, S., Schäfer, B., Gleich, D., Anders, E., Rudolph, M., Friedrich, M., Görls, H., Henry, W., Vos, J.: A Supramolecular Photocatalyst for the Production of Hydrogen and the Selective Hydrogenation of Tolane, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 6215-6218.
- [41] Pfeffer, M., Schäfer, B., Smolentsev, G., Uhlig, J., Nazarenko, E., Guthmüller, J., Kuhnt, C., Wächtler, M., Dietzek, B., Sundström, V., Rau, S.: Palladium versus Platinum: The Metal in the Catalytic Center of a Molecular Photocatalyst Determines the Mechanism of the Hydrogen Production with Visible Light, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 5044-5048.
- [42] Ozawa, H., Haga, M., Sakai, K.: A Photo-Hydrogen-Envolving Molecular Device Driving Visible-Light-Induced EDTA-Reduction of Water into Molecular Hydrogen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 4926-4927.
- [43] Sunseesh, C., Balan, B., Ozawa, H., Nakamura, Y., Katayama, T., Muramatsu, M., Nagasawa, Y., Miyasaka, H., Sakai, K.: Mechanistic studies of photoinduced intramolecular and intermolecular processes in RuPt-centred photo-hydrogen-envolving molecular devices, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 1607-1616.
- [44] Elvington, M., Brown, J., Arachchige, S., Brewer, K.: Photocatalytic Hydrogen Production from Water Employing A Ru, Rh, Ru Molecular Device for Photoinitiated Electron Collection, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 10644-10645.

- [45] Ozawa, H., Yokoyama, Y., Haga, M. Sakai, K.: Syntheses, characterization, and photohydrogen-evolving properties of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) derivatives tethered to a cis-Pt(II)Cl₂ unit: insights into the structure-activity relationship: *Dalton Trans.*, **2007**, 1197-1206.
- [46] Sakai, K., Ozawa, H.: Homogeneous catalysis of platinum(II) complexes in photocatalytic hydrogen production from water, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*, 2753-2766.
- [47] Bindra, G., Schulz, M., Paul, A., Soman, S., Groarke, R., Inglis, J., Pryce, M., Browne, W., Rau, S., Maclean, B., Vos, J.: The effect of peripheral bipyridine ligands on the photocatalytic hydrogen production activity of Ru/Pd catalysts, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 10812-10814.
- [48] Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B. (Autoren): *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8. Überarbeitete Auflage, **2011**.
- [49] Photonics Wiki:
http://photonicswiki.org/index.php?title=Fluorescent/Phosphorescent_Dopants#cite_note-4
(07.02.17)
- [50] Lemercier, G., Bonne, A., Four, M., Lawson-Daku, L.: ³MLCT excited states in Ru(II) complexes: Reactivity and related two-photon absorption applications in the near-infrared spectral range, *C.R. Chimie*, **2008**, *11*, 709-715.
- [51] Abrahamsson, M.: Tuning of the Excited State Properties of Ruthenium (II) Polypyridyl Complexes, *Dissertation Uppsala Universitet*, **2006**, S. 28.
- [52] Dixon, I., Lebon, E., Sutra, P., Igau, A.: Luminescent ruthenium-polypyridine complexes & phosphorus ligands: anything but a simple story, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1621-1634.
- [53] Tinker, L., McDaniel, N., Bernhard, S.: Progress towards solar-powered homogeneous water photolysis, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 3328-3337.
- [54] Boudart, M.: Turnover rates in Heterogeneous Catalysis, *Chem Rev.*, **1995**, *95*, 661-666.
- [55] Pan, Q., Freitag, L., Kowacs, T., Falgenhauer, J., Korterik, J., Schlettwein, D., Browne, W., Pryce M., Rau, S., González, L., Vos, J., Huijser, A.: Peripheral ligands as electron storage reservoirs and their role in enhancement of photocatalytic hydrogen generation, *Chem. Commun*, **2016**, *52*, 9371-9374.
- [56] F. Wöhler und J. Liebig, *Ann. Pharm.* **1832**, *3*, 249
- [57] G. Bredig, P. S. Fiske, *Biochem Z* **1912**, *46*, 7
- [58] Z. G. Hajos, D. R. Parrish: *Asymmetric synthesis of bicyclic intermediates of natural product chemistry*, in: *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1615.
- [59] Dalco, P., Moisan, L.: The Golden Age of Organocatalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 5138 – 5175.
- [60] Xu, L., Lu, Y.: Primary amino acids: privileged catalysts in enantioselective organocatalysis, *Org. Biomol. Chem.*, **2008**, *6*, 2047–2053.

- [61] Notz, W., Tanaka, F., Barbas, C.: Enamine-Based Organocatalysis with Proline and Diamines: The Development of Direct Catalytic Asymmetric Aldol, Mannich, Michael, and Diels-Alder Reactions, *Acc. Chem. Res.*, **2004**, 37, 580-591.
- [62] Guo, G., Wu, Y., Zhao, X., Wang, J. Zhang, L., Cui, Y.: Polymerization of L-proline functionalized styrene and its catalytic performance as a supported organocatalyst for direct enantioselective aldol reaction, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2016**, 27, 740–746.
- [63] Duric, S. Tzschucke, C. C. *Org. Lett.* **2011**. 13. 2310–2313.
- [64] Liao, L.-Y., Kong, X.-R. & Duan, X.-F. *J. Org. Chem.* **2014**. 79(2). 777–782.
- [65] Evans, O. R. & Lin, W. *Chem. Mater.* **2001**. 13. 2705–2712.
- [66] Laue, T., Plagens, A.: Namen & Schlagwortreaktionen der Organischen Chemie, *Teubner Verlag*, **2004**, S. 201 ff.
- [67] Schwetlick, K, Beckert, R. [Hrsg.], *Organikum, organisch chemisches Praktikum*, **2009**.
- [68] Brückner, R.: Reaktionsmechanismen, Organische Reaktionen, Stereochemie, Moderne Synthesemethoden, 3. Auflage, *Springer Verlag*, **2015**, S. 199 ff.
- [69] Sprintschnik, G., et al. *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4947–4954 (1977).
- [70] Jeon, A., et al: Mild and direct conversion of esters to morpholines amides using diisobutyl(morpholino)aluminium: application to efficient one-pot synthesis of ketones and aldehydes from esters, *Tetrahedron*, **2014**, 70, 4420-4424.
- [71] Contreras, J-M. , Parrot, I., Sippl, W. Rival, YM., Wermuth, GC.: *Journal of Medicinal Chemistry*, **2001**, 44, 2707.
- [72] Zalas, M. , Gierczyk B., Ceglowski M. , Schroeder G. ; *Chemical Papers*, **2012**, 66(8), 733-74
- [73] Paul, A.: Synthesis and Characterisation of Polypyridiyl Metal Complexes for New Fuels, *PhD. Thesis, DCU*, **2011**.
- [74] Bennett, M., Wilkinson, G.: Some new Olefin complexes of Mo(0) and Ru (II), *Chemistry and Industry*, **1959**, 28, 1516.
- [75] Rau, S., Ruben, M., Büttner, T., Temme, C., Dautz, S., Görls, H., Rudolph, M., Walther, D., Brodkorb, A., Duati, M., O’Conor, C., Vos, J.: Bis(R-bipyridyl)ruthenium bibenzimidazole complexes (R H, Me or But): supramolecular arrangement *via* hydrogen bonds, photo- and electro-chemical properties and reactivity towards carbon dioxide, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3649–3657.
- [76] Kowacs, T., O’Reilly, L., Pan; Q., Huijser, A., Lang, P., Rau, S., Browne, W., Pryce, M., Vos, J.: Subtle Changes to Peripheral Ligands Enable High Turnover Numbers for Photocatalytic Hydrogen Generation with Suprmolecular Photocatalysts, *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 2685-2690.

- [77] Confalone, P., Huie, E., Ko, S., Cole, G.: Design and Synthesis of Potential DNA Cross-Linking Reagents Based on the Anthramycin Class of Minor Groove Binding Compounds, *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 482-487.
- [78] Perschke, B., Ankersen, M., Bauer, M., Hansen, T., Sehested-Hansen, B., Kramer-Nielsen, K., Raun, K., Richter, L., Westergaard, L.: The influence of conformational restriction in the C-terminus of growth hormone secretagogues on their potency, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **2002**, 37, 487-501.
- [79] Kremer, J., Stadler, A.: A Chemist's Guide to Microwave Synthesis, Basics, Equipment & Application Samples, *Anton Paar*, **2013**, S. 8.
- [80] Kappe, C., Stadler, A., Dallinger, D.: Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry – Second, completely enlarged Edition, *Wiley VCH*, **2012**, S. 3 ff.
- [81] Manton, J.: Generating Hydrogen Using Aromatic Systems and Metal Catalytic Centres, Ph. D. Thesis DCU, **2013**, S. 43 ff.
- [82] Norrish, R., Porter, G.: Chemical Reactions Produced by Very High Light Intensities, *Nature*, **1949**, 164, 658.
- [83] Rochford, J.: Steady State and Laser Flash Photolysis Studies of Ferrocenyl Group VI Fischer-Carbenes and Metalporphyrins, *Ph. D. Thesis DCU*, **2004**, S. 20 ff.
- [84] Eicher, T., Hauptmann, S.: *The Chemistry of Heterocycles, Structures, Reactions, Synthesis and Applications*, **2006**, Wiley-VCH.
- [85] Browne, W. R., O'Connor, C. M., Killeen, J. S., Guckian, A.L., Burke, M., James, P., Burke, M., Vos, J. G.: Routes to Regioselective Deuteration of Heteroaromatic Compounds, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 4245-4251.
- [86] Herrero, C., Quaranta, A., Fallahpour, R., Leibl, W., Aukauloo, A.: Identification of the Different Mechanisms of Activation of a $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$ Catalyst by Modified Ruthenium Sensitizers in Supramolecular Complexes, *J. of Phys. Chem.*, **2013**, 19, 9605-9612.
- [87] Ladouceur, S., Swanick, K. N., Gallagher-Duval, S., Ding, Z., Zysman-Colma, E.: Strongly Blue Luminescent Cationic Iridium(III) Complexes with an Electron-Rich Ancillary Ligand: Evaluation of Their Optoelectronic and Electrochemiluminescence Properties, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 30, 5329-5343.
- [88] ten Brink G., Arends, I. W. C. Hoogenraad, M., Verspui, G., Roger A. Sheldon, R. A.: Catalytic Conversions in Water. Part 22: Electronic Effects in the (Diimine)palladium(II)-Catalysed Aerobic Oxidation of Alcohols, *Adv. Synth. Catal.*, **2003**, 345, 497-505.
- [89] Desiraju, G. R., Steiner, T.: *The Weak Hydrogen Bond*, *Oxford Science Publications*, **2001**.
- [89a] ORTEP-J for Windows, Vers.2.02: L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, **1997**, 30, 565.
- [89b] Mercury, Vers. 3.09: <http://www.ccdc.cam.ac.uk/mercury/> (23.05.17)

- [90] Birchall, A. D., O'Donoghue, T. D. Wood, J. R.: The Nature of Ru(bipy)₂Cl₂ in Dimethylsulphoxide Solutions, *Inorganica chimica Acta*, **1979**, L461-L463.
- [91] Hatada, K., Kitayama, T.: NMR Spectroscopy of Polymers, *Springer Verlag*, **2004**.
- [92] M. Schwalbe, M. Karnahl, H. Görls, D. Chartrand, F. Laverdiere, G. S. Hanan, S. Tschierlei, B. Dietzek, M. Schmitt, J. Popp, J. G. Vos and S. Rau, *Dalt. Trans.*, 2009, 4012–4022
- [93] E. Terpetschnig, H. Szmecinski, H. Malak and J. R. Lakowicz, *Biophys. J.*, 1995, **68**, 342–50.
- [94] S. Tschierlei, M. Presselt, C. Kuhnt, A. Yartsev, T. Pascher, V. Sundström, M. Karnahl, M. Schwalbe, B. Schäfer, S. Rau, M. Schmitt, B. Dietzek and J. Popp, *Chem. Eur. J*, 2009, **15**, 7678–88.
- [95] Sakai, K., Ozawa, H., Yamada, H., Tsubomura, T., Hara, M., Higuchi, A., Haga, M., *Dalton Trans.*, **2006**, 3300-3305.
- [96] Kowacs, T.: Optimization of Photocatalytic Hydrogen Generation by Variation of the Molecular Components in a Supramolecular Ru/Pt Assembly, *Masterarbeit Universität Ulm*, **2014**.
- [97] Puntoriero F., Nastasi F., Galletta M. and Campagna S.: Photophysics and Photochemistry of Non- Carbonyl-Containing Coordination and Organometallic Compounds. In: Jan Reedijk and Kenneth Poepelmeier, editors. *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, Vol 8. Oxford: Elsevier; **2013**. p. 255- 337.
- [98] Murray, A., Langham, W.: *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74 (24), 6289-6290.
- [99] Organic Syntheses, Coll. Vol. 3, **1955**, p. 136, Vol. 26, **1946**, p. 16.
- [100] Dornow, A. & Schacht, W. Über die Darstellung des 3-[β-Oxy-äthyl]-pyridins. *Chem. Ber.* **80**, 505– 509 (1947).
- [101] verändert nach Trécourt, *J. Org. Chem.*, Vol. 63, No 9, **1998**.

Lebenslauf

Name: Heintz
Vornamen: Katharina Heike
Geburtsdatum: 30. März 1989
Geburtsort: Trier
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

1996-1999: Egbert Grundschule Trier
1999-2008: Friedrich-Wilhelm-Gymnasium Trier
06. März 2008: Allgemeine Hochschulreife
2008-2013: Studium an der Universität Koblenz-Landau mit dem
Studienziel Master of Education in den Fächern Chemie und
Geographie
2013: Masterarbeit zum Thema „Untersuchungen zur Stabilität von
Emulsionspolymeren“ im Fach Chemie
seit November 2013: Dissertation zum Thema „Emulsionspolymere als neuartige
nanoskalige Katalysatoren und Photokatalysatoren“

Sprachkenntnisse:

Muttersprache: deutsch
1. Fremdsprache: Englisch (gute Kenntnisse, C1)
2. Fremdsprache: Latein (kleines Latinum)
3. Fremdsprache: Französisch (Grundkenntnisse, A1)

Forschungsaufenthalte im Rahmen der Promotion:

Mai – September 2016: Forschungsaufenthalt in der Arbeitsgruppe um Prof. Dr.
Johannes G. Vos und Dr. Mary T. Pryce, School of Chemical
Sciences, Inorganic Chemistry, Dublin City University, Dublin,
Irland

Januar – April 2017: Forschungsaufenthalt in der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Johannes G. Vos und Dr. Mary T. Pryce, School of Chemical Sciences, Inorganic Chemistry, Dublin City University, Dublin, Irland

Koblenz, 20. Mai 2017