<u>Modifikation von Kieselgel-Nanopartikeln</u> <u>mit katalytisch aktiven Rutheniumkomplexen</u>

Wissenschaftliche Prüfung für das Lehramt an Gymnasien Wissenschaftliche Arbeit im Fach Chemie

vorgelegt von

Diana Straub

März 2004

<u>Modifikation von Kieselgel-Nanopartikeln</u> <u>mit katalytisch aktiven Rutheniumkomplexen</u>

Hiermit versichere ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig ohne unerlaubte Hilfe angefertigt habe.

Tübingen, im März 2004

Diana Straub

Dank sagen möchte ich:

- Prof. Dr. Bernd Speiser f
 ür die Bereitstellung des außerordentlich interessanten Themas. Es hat mir Spa
 ß gemacht, durch dieses Thema der Zulassungsarbeit an dem Forschungszweig f
 ür Nanopartikel mitgearbeitet zu haben.
- Dem ganze Arbeitskreis Speiser, Filip Novak, Wolfgang Märkle, Kai Ludwig, Carsten Tittel, Dirk Ruff und Matthias Vollmer für das sehr angenehme Arbeitsklima. Die nette Atmosphäre im Arbeitskreis war eine große Unterstützung während der Arbeit. Besonders danken möchte ich Filip Novak für die Hilfe bei den Experimenten und die Erklärung der Cyclischen Voltammetrie, sowie bei deren Interpretation und bei der Durchführung der UV-VIS-Messungen.
- Bei **Prof. Dr. Hermann Maier** möchte ich mich für die sehr gute Zusammenarbeit und die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes in seinem Labor.
- Dem Arbeitskreis Maier, insbesondere **Michaela Reginek und Angelika Winter** für die Hilfe bei den Synthesen und bei der Interpretation der Spektren
- Prof. Dr. Klaus Albert für die Benutzung der Zentrifuge
- Dem Arbeitskreis Albert, insbesondere Gerd Fischer, Dr. Elke Gesele und Siri Schauff für die Aufnahme von Spektren und die Hilfe bei deren Interpretation,
- **Dr. Klaus Eichele** für die Aufnahme der ³¹P-Festkörper-NMR-Spektren
- Dr. Egelhaaf für die Benutzung des UV-VIS-Spektrometers
- **Stefan Steinbrecher** für die rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Kieselgel-Nanopartikel
- Michael Barth aus dem Arbeitskreis Jung für die Aufnahme der IR-Spektren
- Simone Keller vom Arbeitskreis Süssmuth für die Elektrospraymessung
- Friederike Polster für das erste Korrekturlesen meiner Arbeit

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	ξ	7		
2.	Problemst	tellung	9		
3.	Theoretischer Teil1				
	3.1 Rasterelektronenmikroskopie				
	3.2 Festkörper-NMR				
	3.3 Suspensions-NMR				
	3.4 Zweidimensionale NMR-Spektroskopie: Cosy-Spektren				
	3.5 Elektrospray-Massenspektrometrie				
	3.6 Cyclische Voltammetrie				
4.	Resultate und Diskussion				
	4.1 Kiesel	lgel-Nanopartikel M1	19		
	4.1.1	Herstellung	19		
	4.1.2	Charakterisierung	20		
	4.2 Modif	fizierung der Kieselgel-Nanopartikel – Syntheseweg 1	22		
	4.2.1	Synthese von aminopropyl-modifizierten Kieselgel-Nanopartikeln M2	2. 22		
	4.2.2	Charakterisierung der aminopropyl-modifizierten Kieselgel-			
		Nanopartikel M2	23		
	4.2.3	Synthese der mit Dichlorobis[(methoxyethyldiphenyl)phosphin]-			
		ruthenium(II) 1 modifizierten Kieselgel-Nanopartikel M3	24		
	4.2.4	Charakterisierung der modifizierten Kieselgel-Nanopartikel M3	25		
	4.2.4.1 ³¹ P-Festkörper-NMR-Spektroskopie				
	4.2.4.2 ¹ H-Suspensions-NMR-Spektroskopie				
	4.2	2.4.3 Ergebnis der spektroskopischen Untersuchung	27		
	4.2	2.4.4 Cyclische Voltammetrie	28		
	4.3 Modif	fizierung der Kieselgel-Nanopartikel – Syntheseweg 2	33		
	4.3.1	Synthese des T-silylfunktionalisierten			
		Diaminodichlorodi(phosphin)ruthenium(II) 2	33		
	4.3.2	Charakterisierung des T-silylfunktionalisierten			
		Diaminodichlorodi(phosphin)ruthenium(II) 2	34		
	4.3.2.1 ³¹ P-NMR-Spektroskopie				

	4.3.2.2 ¹ H-NMR-Spetroskopie	36
	4.3.2.3 ¹³ C-NMR-Speltroskopie	37
	4.3.2.4 H-1 Cosy-45-NMR-Spektroskopie	38
	4.3.2.5 13 C (1-H) Korrelations-NMR-Spektroskopie	40
	4.3.2.6 IR-Spektroskopie	43
	4.3.2.7 UV/VIS-Spektroskopie	.44
	4.3.2.8 Massenspektrometrie	45
	4.3.2.9 Elektrospray-Massenspektrometrie	47
	4.3.2.10 Cyclische Voltammetrie	49
	4.3.3 Synthese der mit T-silylfunktionalisiertem Diaminodichlorodi(phosphin	l)-
	ruthenium(II) 2 modifizierten Kieselgel-Nanopartikel M4	59
	4.3.4 Charakterisierung der modifizierten Kieselgel-Nanopartikel M4 –	60
	4.3.4.1 ³¹ P-Festkörper-NMR	60
	4.3.4.2 ¹ H-Suspensions-NMR	61
	4.3.4.3 Cyclische Voltammetrie	62
	4.4 Elektronenmikroskopische Charakterisierung der modifizierten	
	Platinelektrode	66
5.	Vergleich der beiden Synthesewege	68
	5.1 ³¹ P-Festkörper-NMR-Spektroskopie	68
	5.2 ¹ H-Suspensions-NMR-Spektroskopie	68
	5.3 Cyclische Voltammetrie	68
6.	Experimenteller Teil	70
	6.1 Herstellung der Kieselgel-Nanopartikel M1	70
	6.2 Synthese von aminopropyl-modifizierten Kieselgel-Nanopartikeln M2	70
	6.3 Durchführung des Farbtests nach Kaiser	71
	6.4 Synthese der mit Dichlorobis[(methoxyethyldiphenyl)phosphin]ruthenium(II) 1	
	modifizierten Kieselgel-Nanopartikel M3	71
	6.5 Synthese des T-silylfunktionalisierten Diaminodichlorodi(phosphin)-	
	ruthenium(II) 2	72
	6.6 Synthese der mit T-silylfunktionalisiertem Diaminodichlorodi(phosphin)-	
	ruthenium(II) modifizierten Kieselgel-Nanopartikel M4	73
	6.7 Cyclische Voltammetrie	74

6.7.1 Lösungsmittel	74
6.7.1.1 Acetonitril	74
6.7.1.2 Dichlormethan	74
6.7.2 Cyclovoltammetrische Messung	75
6.8 Elektronenmikroskopische Charakterisierung der modifizierten	
Platinelektrode	75
7. Zusammenfassung	77
8. Literatur	78

2. Einleitung

Kieselgel spielt in der Analytik bei den verschiedenen Chromatographiearten als stationäre Phase eine wichtige Rolle. Es wird auch als Träger für katalytisch aktive Interphasen verwendet. ^{1, 2} Der Katalysator kann aus dem Reaktionsgemisch leicht wieder entfernt werden, indem das modifizierte Kieselgel abfiltriert wird. ³ Durch die Wiederverwendung des Katalysators ist es möglich, einerseits den Chemikalienbedarf, andererseits den Energieverbrauch zu reduzieren.

Um die Katalyse in der chemischen Industrie effektiver einsetzen zu können, ist es Ziel zahlreicher Forschungsprojekte, die Verfahren der Rückgewinnung von Katalysatoren zu vereinfachen, wie z.B. durch die Immobilisierung selektiver und hochaktiver homogener Katalysatoren auf unlöslichen Trägern. Die Modifizierung von Materialoberflächen mit Silanen als sogenannten Linkern wurde umfassend als eine wertvolle Technik benutzt, um neue Zusammensetzungen und funktionalisierte Materialen zu entwerfen und herzustellen.^{4, 5,}

⁶ Ein Linker dient als "Verbindungsstück" zwischen anzubindendem Molekül und Kieselgeloberfläche. Durch Anwendung einer solchen Technik wurden auch neue Trägermaterialien für die Chromatographie entwickelt.³

Kieselgel als Trägermaterial für derartige Modifizierungen zu benutzen, hat den Vorteil, dass es selbst chemisch inert und mechanisch sehr stabil ist. Da es anorganischer Natur ist, läuft eine Untersuchung der organischen Interphasen meist störungsfrei ab.⁷

Es ist daher erstrebenswert, solche modifizierten Kieselgele herzustellen. Um diese Modifizierungen kontrollieren zu können ist es wichtig, von unporösen Kieselgelpartikeln auszugehen, um zu gewährleisten, dass auch nur die Oberfläche der Partikel beschichtet wird.

Somit wird vermieden, dass die Komplexe in Mesoporen gebunden werden und daher unterschiedliche Umgebungen aufweisen. Auch eine gleichmäßige Modifizierung aller einzelnen Kieselgel-Nanopartikel ist so zu erreichen.

Durch den *Stöber-Prozess*⁸ ist eine gezielte Herstellung von unporösen, monodispersen Kieselgel-Partikel bereits gelungen. Eine erfolgreiche Modifizierung von Kieselgel wurde bereits mit Ferrocen durchgeführt.⁹ Das resultierende Material wurde spektroskopisch und – bezüglich seiner Redoxeigenschaften – mit elektrochemischen Techniken charakterisiert.

Insbesondere zeigte sich, dass es an der Oberfläche einer Pt-Elektrode adsorbiert. Solche modifizierten Elektroden sind in der Analytik von Bedeutung.^{10, 11}

Aber nicht nur in dem Bereich der Elektrochemie, sondern auch in anderen Forschungsgebieten, wie der Katalysechemie, ist eine Modifizierung mit anderen, z.B. katalytisch aktiven, Komplexen von großem Interesse.

3. Problemstellung

Kieselgel wurde bereits als Trägermaterial für eine Modifizierung mit redoxaktivem Ferrocen verwendet. Dies war Grundlage für die vorliegende Arbeit, Kieselgelpartikel mit anderen redoxaktiven Spezies zu modifizieren.

Als anzubindendes Molekül soll der Komplex Dichlorobis[(methoxyethyldiphenyl)phosphin]ruthenium(II) 1^{12} verwendet werden. Bei dieser Art von Komplexen handelt es sich um ausgezeichnete chemoselektive Katalysatorprecursorkomplexe für die Hydrierung von Ketonen. Sie können bei relativ milden Bedingungen eingesetzt werden.^{13, 15}

Der katalytisch aktive Rutheniumkomplex **1** soll an Kieselgel-Nanopartikel kovalent gebunden werden, um eine stabile Modifikation der Kieselgelpartikel zu erhalten.

Ziel ist es, leicht abtrennbare katalytisch aktive Materialien zu synthetisieren und zu charakterisieren.

Um diese Komplexe an die Oberfläche des Kieselgels zu binden, könnte [3-(2-Aminoethyl)aminopropyl]trimethoxysilan ("*En-Silan"*)¹⁷ als Linker benutzt werden. Dazu sollen zunächst monodisperse unporöse Nanopartikel mit dem Stöber-Verfahren hergestellt werden, um anschließend an deren Oberfläche die katalytisch aktiven Rutheniumkomplexe zu binden. Für diese Anbindung des Rutheniumkomplexes an die Oberfläche der Kieselgelpartikel, wurden zwei Synthesewege gewählt:

Syntheseweg 1: Bindung des Diamins an die Nanopartikel und anschließende Umsetzung mit Rutheniumkomplex 1 (s. Schema 1)

Syntheseweg 2: Umsetzung von Diamin mit Rutheniumkomplex 1 in Lösung zu Komplex 2 und anschließende Anbindung an die Nanopartikel (s. Schema 1)

Die auf diese Weise erhaltenen modifizierten Nanopartikel sollen anschließend mit geeigneten Messmethoden, wie Festkörper-NMR, Rasterelektronenmikroskopie, und auch elektrochemisch mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie untersucht werden. Abschließend sollen die zwei verschiedenen Synthesewege verglichen und bewertet werden.



Eine Übersicht über die gewählten Reaktionswege und das geplante Vorgehen während der Arbeit ist in Schema 1 dargestellt.



Schema 1: Geplante Wege zur Modifizierung der Kieselgel-Nanopartikel, die im Schema als (SiO_2) dargestellt sind.

3. Theoretischer Teil

Im diesem Abschnitt werden die wichtigsten Analyseverfahren für die Auswertung und Interpretation der Experimente dargestellt und zusammengefasst.

3.1. Rasterelektronenmikroskopie

Für eine Abbildung von sehr kleinen Strukturelementen, wie z.B. Nanopartikeln, reicht in den meisten Fällen das Auflösungsvermögen eines Lichtmikroskops nicht aus. In solchen Fällen hilft die Verwendung eines Rasterelektronenmikroskops (REM). Es dient vor allem zur dreidimensionalen Abbildung von Oberflächen massiver Proben, die im Durchstrahlungsmikroskop nicht abzubilden sind. Anhand der Oberflächenabbildung der Kieselgel-Nanopartikel ist zusätzlich eine Größenbestimmung der einzelnen Partikel möglich.^{18, 19, 20} Den Rasterelektronenmikroskopaufnahmen können die Durchmesser der Partikel direkt entnommen werden und sind somit relativ leicht zu interpretieren.

Das Elektronenmikroskop ist im Prinzip wie ein klassisches Lichtmikroskop aufgebaut.^{18, 19, 20}



Abb. 1: Prinzipieller Aufbau eines Rasteelektronenmikroskops (vereinfacht).

Fein gebündelte Elektronenstrahlen mit einem Durchmesser von ca. 10 nm werden über die Probe gerastert. Die Elektronen werden rückgestreut. Dabei werden Sekundärelektronen ausgelöst,¹⁸ die zum Teil in einen seitlich angebrachten Elektronendetektor gelangen.¹⁸ Daraus kann dann ein Bild der abgetasteten Objektfläche auf einem Bildschirm entstehen.¹⁸

Die Messung wird im Vakuum durchgeführt, um eine Streuung der Elektronen an den Luftpartikeln zu vermeiden. Dies hat zur Folge, dass leicht flüchtige Substanzen nur schlecht messbar sind. ^{16, 18, 19} Die zu untersuchenden Proben müssen außerdem leitfähig sein oder man muss die Oberfläche der Substanz mit leitenden Substanzen versehen, da die Proben mit geladenen Teilchen beschossen werden. ^{18, 19, 20, 21}

Zur Untersuchung der Kieselgel-Nanopartikeln wird daher die nichtleitende Oberfläche mit Gold besputtert.

3.2. Festkörper-NMR^{22, 23}

Die magnetische Kernresonanzspektroskopie wird durch die Tatsache ermöglicht, dass die Atomkerne vieler Isotope magnetische Dipolmomente besitzen, die in einem Magnetfeld Präzesionsbewegung ausführen können. Üblicherweise wird die Messung in flüssiger Phase durchgeführt. In Festkörpern ist die molekulare Beweglichkeit gegenüber der in Flüssigkeiten stark eingeschränkt, so dass die Resonanzfrequenz von der Molekülorientierung im Magnetfeld abhängt.

Deshalb besteht in der NMR-Spektroskopie ein drastischer Unterschied zwischen Spektren von Festkörpern auf der einen Seite und solchen von Flüssigkeiten oder Lösungen auf der anderen Seite.

Im Festkörper müssen nämlich neben den Wechselwirkungen zwischen den Kernmomenten und dem äußeren Magnetfeld B₀ auch die Wechselwirkungen der magnetischen Dipole untereinander berücksichtigt werden. Die dadurch bedingte lokale Änderung der Feldstärke, ΔB , beträgt für zwei Kerndipole μ im Abstand r, deren Abstandsvektor mit der Richtung von B₀ der Winkel Θ bildet.

$$\Delta B = \pm \frac{3}{2} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \mu \frac{\left(3\cos^2 \Theta - 1 \right)}{r^3}$$

- μ : magnetisches Protonenmoment
- r: Abstand zwischen zwei Kernen
- Θ : Winkel zwischen der Kernverbindungslinie und der Richtung des äußeren Magnetfeldes B_0

In der Lösung oder einer reinen Flüssigkeit ist der Winkel Θ wegen der schnellen Rotationsund Translationsbewegungen der Moleküle zeitlich veränderlich, und der Ausdruck $(3\cos^2 \Theta - 1)$ verschwindet. Eine Linienaufspaltung infolge dipolarer Kopplung wird daher nicht beobachtet. Sie tritt jedoch dann auf, wenn das Molekül wie im Kristall zur Richtung der Magnetfeldes B₀ eine feste Orientierung einnimmt. Festkörper-Kernresonanz-Spektren haben daher ein völlig anderes Aussehen als die Spektren von Flüssigkeiten. Insbesondere unterscheidet sich die Linienbreite der Resonanzlinien um mehrere Zehnerpotenzen.

Der Betrag von B_0 variiert von Ort zu Ort, was ein weiterer Grund für die breiteren Linien in Festkörperspektren ist. Daher ist eine einfache Auswertung nicht möglich.

Die inhomogenen Breitlinienresonanzen lassen sich durch apparative Maßnahmen verschmälern, so dass auch für Festkörper flüssigkeitsähnliche Spektren erhalten werden können. Damit liefert die NMR-Spektroskopie auch hier Informationen über molekulare Strukturen und Nachbarschaftsbeziehungen.

Sie ist daher eine äußerst geeignete Methode zur lokalen Strukturaufklärung.

3.3. Suspensions-NMR²⁴

Die Theorie entspricht im Wesentlichen der der Flüssigkeits-NMR. Sind die Linienbreiten im Festkörper-NMR Spektrum zu groß, die Substanz aber unlöslich, so behilft man sich mit Suspensions-NMR, indem man die Probe in einem Lösungsmittel suspendiert und dann die NMR-Messung durchführt, um die Linien zu verschmälern. Somit bekommt man also mit der Suspensions-NMR schärfere Peaks und erhält dadurch mehr Informationen über die Substanz.

3.4. Zweidimensionale NMR-Spektroskopie: Cosy-Spektren^{23, 25}

Im Cosy-Experiment sind auf beiden Achsen chemische Verschiebungen des ¹H-Spektrums aufgetragen. Es entstehen sogenannte Kreuzsignale, die Aussagen über die einzelnen Kopplungen der Protonen untereinander möglich machen. Dadurch lassen sich die Protonen im ¹H-Spektrum leichter zuordnen.

Grundlage des Experiments ist die skalare Spin,Spin-Kopplung, deren Bestimmung im allgemeinen aber nicht im Vordergrund des Interesses steht. Das Experiment dient vielmehr dazu, mit Hilfe der erwähnten Kreuzsignale Nachbarschaftsbeziehungen zwischen Kernen aufzudecken und auf diese Weise Strukturinformationen zu erhalten. Es erfüllt damit den gleichen Zweck wie die eindimensionale selektive Spin,Spin-Entkopplung. Ein besonderer Vorteil bei korrelierten 2D-NMR-Spektren ist die Erkennung von Fernkopplungen.

Das Cosy-Experiment stellt sicherlich die wichtigste Messtechnik der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie dar.

3.5. Elektrospray-Massenspektrometrie

Der Begriff "Elektrospray" beschreibt die Dispersion einer Flüssigkeit in sehr viele geladene Tröpfchen mit Hilfe eines elektrostatischen Feldes. ²⁶ Das Elektrospray-Verfahren findet in der Massenspektrometrie Anwendung. Es erlaubt, die zu untersuchende Substanz schonend zu ionisieren. ^{27, 28} Dazu muss die Probe zunächst in einem organischen Lösungsmittel gelöst werden. ^{27, 28} Das Lösungsmittel mit der zu untersuchenden Substanz wird über eine Nadel in eine zylindrische, mit Stickstoff gefüllte Kammer gesprüht. ²⁶ Zur Erzeugung des Sprays ist ein Potential von mehreren 1000 V zwischen Nadelspitze und Kammerwand erforderlich. Durch Verdampfen des Lösungsmittels wird die Ladungsdichte auf der Oberfläche erhöht. Daher zerfällt ein Tropfen explosionsartig und es bilden sich sehr viele kleine Tröpfchen. Zur Analyse der Ionen wird ein Massenspektrometer eingesetzt. ²⁶

Bei dem Elektrosprayverfahren genügen außerdem kleinste Mengen an Substanz.²⁸



Abb. 2: Schematische Darstellung eines makroskopischen Elektrospray-Prozesses

<u>3.6. Cyclische Voltammetrie</u>^{29, 30, 31}

Die cyclische Voltammetrie hat sich zur Standardmethode für die Charakterisierung der elektrochemischen Eigenschaften reaktiver Redoxsysteme entwickelt. Sie ist eine wichtige Methode, um Produkte und Zwischenstufen elektrochemischer Reaktionen nachzuweisen. Der besondere Vorteil der cyclischen Voltammetrie zeigt sich darin, dass nicht nur thermodynamische und analytische Informationen sondern auch kinetische Erkenntnisse geliefert werden, was die Aufklärung von Reaktionsmechanismen erheblich vereinfacht. Oft ist es möglich, aus Cyclovoltammogrammen quantitative Werte abzuleiten, wie z.B. Geschwindigkeitskonstanten von chemischen Reaktionen oder Standardpotentiale E^0 .

Man arbeitet mit einer stationären Arbeitselektrode in ruhender Lösung. Zwischen Arbeitelektrode und Vergleichselektrode wird eine kontrollierte Spannung angelegt. Das Potential der Arbeitselektrode E(t) steigt linear ausgehend vom Anfangspotential E_{Start} mit konstanter Geschwindigkeit an bis das sogenannte Umkehrpotential E_{λ} erreicht ist. Danach fällt das Potential wieder ab und endet oft beim Anfangspotential. Der Vorgang kann wiederholt werden und es entsteht ein Multicyclenvoltammogramm.

Es entstehen Signalformen in Dreiecksgestalt. (Abb.3)



Abb. 3: Zeitlicher Spannungsverlauf bei der cyclischen Voltammetrie nach Lit. 30

Im Experiment wird der Strom i gemessen, der durch die Arbeitselektrode fließt, und gegen E aufgetragen, das – wie oben erwähnt – linear von t abhängt.

Man betrachtet das Redoxpaar

Red \longrightarrow Ox + e⁻ mit dem Standardpotential E^0 .

Das zugehörige Redoxpotential E wird durch die Nernstsche Gleichung beschrieben.

	R: allgemeine Gaskonstante
$E = E^{0} + \frac{K \cdot I}{1 - \log \frac{C_{\text{ox}}}{1 - \log C$	T: Temperatur
$z \cdot F \stackrel{\sim}{\longrightarrow} c_{\rm red}$	z: Anzahl der ausgetauschten Elektronen
	F: Faradaykonstante
	cox: Konzentration der oxidierten Reaktionspartner
	c _{red} : Konzentration der reduzierten Reaktionspartner

Es wird mit dem Anfangspotential E_{Start} begonnen, bei dem kein Strom fließt und somit auch keine elektrochemischen Vorgänge ablaufen. Anfangs ist die Konzentration der oxidierten Reaktionspartner $c_{\text{ox}}=0$. Wenn man sich dem Oxidationspotential der reduzierten Reaktionspartner nähert, steigt der anodische Strom bis zu seinem maximalen Wert $i_{\text{p}}(ox)$ beim Peakpotential E_{p}^{ox} an. Nachdem des Oxidationspeakpotential E_p^{ox} überschritten ist, fällt die Stromstärke wieder ab, da die Konzentration der oxidierbaren Teilchen in der Nähe der Elektrode abnimmt.

Nach dem Erreichen des Umkehrpotentials E_{λ} wird das Potential wieder erniedrigt. An der Arbeitselektrode befindet sich nun eine hohe Anzahl an oxidierten Teilchen. Ist das Potential E^{0} durchlaufen, so verschiebt sich das Gleichgewicht wieder in Richtung der reduzierten Reaktionspartner, was zur Folge hat, dass der kathodische Strom bis zu seinem Maximum $i_{p}(red)$ beim Potential E_{p}^{red} ansteigt. Sind alle reduzierbaren Teilchen in der Nähe der Elektrode verbraucht, sinkt die Stromstärke wieder.

Das Experiment kann nun von neuem wiederholt werden. Reagieren die Teilchen weiter, wie z.B. in Folge- oder Nebenreaktionen, so werden intensitätsschwächere Signale im zweiten Teil des Zyklus gemessen.

Sind die Teilchen in Lösung und der gesamte Vorgang diffusionskontrolliert, so ist der gemessene Strom proportional zur Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit \sqrt{v} . In diesem Fall gilt:



Abb. 4: Cyclovoltammogramm eines diffundierenden Redoxsystems

Wenn die redoxaktive Substanz an der Arbeitselektrode adsorbiert ist, wird das Cyclovoltammogramm symmetrisch zur E-Achse. Es sind keine Diffusionsvorgänge nötig. Der Strom i ist dabei proportional zu v.



Abb. 5: Cyclovoltammogramm eines adsorbierenden Redoxsystems

Das Ausbilden einer Adsorbatschicht an der Elektrodenoberfläche ist z.B. eine der Möglichkeit zur Modifizierung von Elektroden.^{11, 12}

Solche modifizierte Elektroden sind vor allem in der elektrochemischen Analytik von großem Interesse.^{11, 12}

4. Resultate und Diskussion

4.1. Kieselgel-Nanopartikel

4.1.1. Herstellung

Das Kieselgel, das als Trägermaterial für die katalytisch aktiven Rutheniumkomplexe dient, wurde nach dem *Stöber-Prozess*⁸ hergestellt.

Die Herstellung erfolgte durch die Umsetzung von Tetraethoxysilan (TEOS) mit Ammoniakwasser. Besonders wichtig ist bei dieser Synthese, dass die Reaktionsmischung genügend gerührt wird, um ein Verklumpen der Partikel zu vermeiden.⁹ Während der Synthese wurde dieses Verklumpen der Nanopartikel mit Hilfe des Lichtmikroskops kontrolliert.

Das Siloxan wird im alkalischen Milieu zum Silikat hydrolisiert.⁹

Dabei wird zunächst eine der Ethoxygruppen abgespalten. Nach mehrmaligem Ablauf dieses Vorgangs gelangt man schließlich zur vollständig hydrolysierten Kieselsäure, die unter Wasserabspaltung zu Kieselgel reagiert. (Schema 2)



Schema 2: Reaktion von TEOS zu Kieselgel.

4.1.2 Charakterisierung

Nach Isolierung der Kieselgelpartikel aus der Reaktionsmischung durch Abzentrifugieren wurden die Partikel gewaschen.⁹ Zusätzlich wurden die Kieselgel-Nanopartikel vier Tage bei 600°C geglüht, um Verunreinigungen, die sich während der Synthese im Inneren der Partikel ablagerten, zu entfernen.⁹

Während der Synthese nach 4.1.1. diente ein lichtmikroskopischer Schnelltest zur Überprüfung des Durchmessers und die Monodispersitiät der Partikel.

Um den exakten Durchmesser der Partikel zu bestimmen, wurde eine Messung mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops durchgeführt. Dazu wurden die Partikel, wie im Theoretischen Teil bereits erwähnt, mit Gold besputtert, um eine Leitfähigkeit auf der Oberfläche zu erzeugen. Die Monodispersität und der Durchmesser der Partikel sind in Abb. 6 gut zu erkennen. Somit konnte der Durchmesser d=800 nm bestimmt werden.



Abb. 6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Kieselgelpartikel M1 bei verschiedenen Vergrößerungen.

Eine BET-Messung (Brunauer, Emmnett, Teller) ergab, dass die Kieselgelpartikel mit einem Durchmesser von 800 nm eine Oberfläche von 4,2 m² pro Gramm besitzen. Davon sind ca. 1,5 m² Mikroporen. Diese Mikroporen sind auf Unebenheiten auf der Oberfläche, zerschlagene Kieselgelpartikel und auf Resthohlräume zurückzuführen. Diese Resthohlräume entstehen, wenn mehrere Kieselgel-Nanopartikel aneinander festgebunden sind. Um ihren Anteil möglichst gering zu halten, wurde das zu untersuchende Material **M1** über Nacht bei 100°C am Vakuum getrocknet.

Diese Ergebnisse stimmen sehr genau mit Literaturwerten überein.³²

Der Mikroporenanteil ist sehr viel geringer als bei porösem Kieselgel. Er ist materialabhängig. Für poröses Kieselgel des Durchmessers 800 nm gibt es keine Referenzdaten zur Bestimmung des Anteils an Mikroporen. Jedoch kann aus Messungen anderer Materialien geschlossen werden, dass poröses Kieselgel nahezu vollständig aus Mikroporen besteht.

4.2. Modifizierung der Kieselgel-Nanopartikel – Syntheseweg 1

In diesem Abschnitt wird die Modifizierung der Kieselgeloberfläche nach Syntheseweg 1, sowie die Charakterisierung der Zwischenstufen und des Reaktionsprodukts behandelt.

4.2.1. Synthese von aminopropyl-modifizierten Kieselgel-Nanopartikeln M2

Um den Rutheniumkomplex **1** auf die Kieselgeloberfläche zu binden, wurde als Linker [3-(2-Aminoethyl)aminopropyl]trimethoxysilan verwendet. Durch Kondensationsreaktion seiner Methoxygruppen mit den Oberflächen-Hydroxygruppen des Kieselgels kann der Linker kovalent an den Nanopartikeln befestigt werden. Es entstehen stabile und an Luft unempfindliche Aminopropylkieselgelpartikel, an die später über die Aminogruppen der Rutheniumkomplex **1** gebunden werden soll.

Auf der Oberfläche von 1 g Kieselgel des Durchmessers d=500 nm sind 14,4 μ mol Silanolgruppen lokalisiert ⁹. Daraus wurde berechnet, dass sich auf der Oberfläche von 1 g Kieselgel des Durchmessers 800 nm 36,86 μ mol Silanolgruppen befinden.



Schema 3: Reaktionsschema zur Modifizierung einer Kieselgeloberfläche mit [3-(2-Aminoethyl)aminopropyl]trimethoxysilan. Da die Bindungsverhältnisse zwischen Linker und Kieselgeloberfläche nicht geklärt sind, wird dies im Schema mit ---- dagestellt.

Das Kieselgel **M2** ist am Ende der Reaktion farblos. Es zeigt somit keine Farbveränderung im Vergleich zu Kieselgel **M1**.

Die erfolgreiche Anbindung des [3-(2-Aminoethyl)aminopropyl]trimethoxysilans an die Kieselgeloberfläche konnte durch den Farbtest nach Kaiser nachgewiesen werden. ³³ Dieser Farbtest weist primäre Amine durch die Bildung eines blauen Farbstoffs nach.

Das Aminopropylkieselgel wurde mit je einem Tropfen der Lösungen Kaiser I, Kaiser II und Kaiser III versetzt. Beim Erwärmen zeigte eine tiefe Blaufärbung das Vorhandensein von primären Aminogruppen, was einen erfolgreichen Verlauf der Synthese belegte.

Das so entstandene modifizierte Kieselgel wurde mittels ¹H-Suspensions-NMR spektroskopisch untersucht.

4.2.2. Charakterisierung der aminopropyl-modifizierten Kieselgel-Nanopartikel M2

Im ¹H-Festkörperspektrum war die Linienbreite zu groß, um Informationen über den Erfolg der Synthese von Aminopropylkieselgel zu erhalten. Im ¹³C-Festkörperspektrum waren wegen des geringen natürlichen Vorkommens von ¹³C kaum Signale zu beobachten. Deshalb wurde also von den unlöslichen Aminoporpylkieselgelpartikeln eine ¹H-Suspensions-NMR Messung durchgeführt, um die Linienbreite zu verschmälern. Dabei wurde das Aminopropylkieselgel in Chloroform suspendiert. Diese Probe wurde bei 4000 Hz rotiert.

Da es sich bei der Synthese um unporöses Kieselgel handelt, ist dessen Oberfläche und damit die Konzentration des angebundenen Spacers so gering, dass die Signale nicht sehr intensiv sind, was die Interpretation des Spektrums (Abb. 7) erheblich erschwert. Das Signal bei 7,3 ppm kann dem Lösungsmittel Chloroform zugeordnet werden. Der intensive Peak bei 1,5 ppm ist auf das im Chloroform gelöste Wasser zurückzuführen.

Die Protonen der CH₂-Gruppe # (s. Schema 3) erzeugen intensitätsschwache Signale bei 1,3 ppm. Das breite Signal bei 4,1 ppm entsteht durch Überlagerung mehrerer Peaks.

Diesem Bereich sind fast alle CH2-Gruppen, die NH- und NH2-Gruppen zuzuordnen.



Abb. 7: ¹H-Suspensions-NMR-Spektrum von M2

4.2.3 Synthese der mit Dichlorobis[(methoxyethyldiphenyl)phosphin]ruthenium(II) 1 modifizierten Kieselgel-Nanopartikel M3

In einem zweiten Schritt wird Dichlorobis[(methoxyethyldiphenyl)phosphin]ruthenium(II) **1** an die Aminopropylkieselgel-Nanopartikel gebunden.

Um die Reaktion von 1 mit dem Aminopropylkieselgel unter schonenden Bedingungen durchzuführen, wurde bei 30° - 40° C gearbeitet.

Bei der Reaktion öffnen sich die hemilabilen Etherphosphanliganden am Ruthenium. Das Diamin auf der Oberfläche der Kieselgel-Nanopartikel kann nun als zweizähniger Ligand fungieren.^{34, 35}



Schema 4: Modifizierung des Aminopropylkieselgel M2 mit Dichlorobis[(methoxyethyldiphenyl)phosphin]ruthenium(II) 1.

Das entstandene Kieselgel **M3** zeigt am Ende der Reaktion und nach mehrmaligem Waschen und Trockenen eine leicht graue Färbung.

Bei der Durchführung des Farbtests nach Kaiser konnte keine Blaufärbung mehr festgestellt werden. Dies ist ein Beleg dafür, dass keine freien NH₂-Gruppen mehr auf der Kieselgeloberfläche vorhanden sind. Die Anbindung des Komplexes **1** war also erfolgreich. Das modifizierte Kieselgel **M3** wurde spektroskopisch mit ³¹P-Festkörper-NMR und ¹H-Suspensions-NMR und elektrochemisch mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie untersucht.

4.2.4. Charakterisierung der modifizierten Kieselgel-Nanopartikel M3 – Syntheseweg 1

4.2.4.1. ³¹P-Festkörper-NMR-Spektroskopie

Es wurde eine VACP-MAS-Messung (variable-amplitude cross-polarization magic-angle spinning) -eine Weiterentwicklung der CP-MAS Spektroskopie durchgeführt. Im Spektrum der VACP-MAS - ³¹P-Festkörper-NMR-Messung (Abb. 8) konnte deutlich ein Phosphorsignal bei 36,2 ppm beobachtet werden. Daraus konnte gefolgert werden, dass das Kieselgel mit Dichlorobis[(methoxyethyldiphenyl)phosphin]ruthenium(II) **1** modifiziert war. Eigentlich wären im Spektrum zwei Signale zu erwarten, da die beiden Phosphoratome im Rutheniumkomplex chemisch und magnetisch verschieden sind. Durch die Kopplung der P-Atome untereinander wären die einzelnen Signale in Dubletts gespalten. Die Linienbreite im Festkörper-NMR-Spektrum ist aber so groß, dass die Signale überlagern und nur ein Peak im Spektrum zu sehen ist.

Die geringe Intensität des Signals lässt vermuten, dass nur wenig Rutheniumkomplexe auf der Kieselgeloberfläche immobilisiert sind.



Abb. 8: ³¹P-Festkörper-NMR-Spektrum von M3

4.2.4.2. ¹H-Suspensions-NMR-Spektroskopie

Die Protonen der CH_2 -Gruppe # erzeugen im ¹H-Suspensions-NMR-Spektrum (Abb. 9) wie in Abb. 7 bei 1,3 ppm intensitätsschwache Signale. Das breite Signal bei 4,1 ppm entsteht durch Überlagerung mehrerer Peaks und kann wie in Abb. 7 interpretiert werden.

Im Vergleich zu dem ¹H-Suspensions-NMR-Spektrum des Aminopropylkieselgels (Abb. 7), sind nun deutlich Signale im Bereich von 7,3 bis 7,7 ppm zu erkennen, die von den aromatischen Protonen im Rutheniumkomplex **1** herrühren, was die erfolgreiche Beschichtung des Kieselgels ebenfalls belegt.

Der Peak bei 1,5 ppm ist wie im Fall M2 auf das im Lösungsmittel Chloroform gelöste Wasser zurückzuführen.



Abb. 9: ¹H-Suspensions-NMR-Spektrum von M3

4.2.4.3. Ergebnis der spektroskopischen Untersuchung

Durch das ³¹P-Festkörper-NMR-Spektrum (Abb. 8) konnte die erfolgreiche Modifizierung der Kieselgeloberfläche belegt werden. Der Peak bei 36,2 ppm kann auf die Phosphoratome im angebundenen Rutheniumkomplex **1** zurückgeführt werden.

Einen zusätzlichen Beleg für die erfolgreiche Synthese der Dichlorobis[(methoxyethyldiphenyl)- phosphin]ruthenium(II) modifizierten Kieselgel-Nanopartikel stellt das ¹H-Suspensions-NMR-Spektrum (Abb. 9) dar. Hier sind vor allem die Signale der aromatischen Protonen im Rutheniumkomplex **1** im Bereich von 7,3 bis 7,7 ppm von Bedeutung. Sie sind ein weiterer Beweis für die gelungene Anbindung des Rutheniumkomplexes **1** an die Kieselgeloberfläche.

4.2.4.4. Cyclische Voltammetrie

In diesem Abschnitt wird die Redoxcharakterisierung der Nanopartikel beschrieben. Man erwartet eine Redoxaktivität von **M3**, da die Ruthenium-Zentralatome von der Oxidationsstufe +II zu +III oxidiert werden können. Diese Vorgang ist üblicherweise reversibel, da Ruthenium der Oxidationsstufe +III stabil ist.

In eine Suspension von redoxaktiv beschichtetem Kieselgel **M3** wird eine polierte Platinelektrode getaucht. Nach einiger Zeit ist eine spontane Adsorption der Kieselgelpartikel an der Elektrodenoberfläche zu beobachten. Die Elektrodenoberfläche ist mit einer milchig trüben Schicht benetzt. Diese Adsorbatschicht löst sich auch nach Spülen mit Aceton nicht von der Elektrodenoberfläche ab. Cyclovoltammogramme mit dieser modifizierten Elektrode sind in den Abbildungen 10 und 11 dargestellt.



Abb. 10: Cyclovoltammogramm des modifizierten Kieselgels **M3** bei einer Vorschubgeschwindigkeit v=20 mV/s, links: ohne Grundstromkorrektur, rechts: grundstromkorrigiert



Abb. 11: Cyclovoltammogramm des modifizierten Kieselgels **M3** *bei einer Vorschubgeschwindigkeit* v=200 mV/s, *links: ohne Grundstromkorrektur, rechts: grundstromkorrigiert*

Das Diagramm in Abb. 10 wurde durch eine "künstlichen" Grundstrom korrigiert. Dazu wurde im Cyclovoltammogramm von **M3** der Grundstrom simuliert, indem eine Gerade durch Anfangs- und Endpunkte des Oxidations- und Reduktionspeaks interpoliert wurde. Die Form der Diagramme lässt schließen, dass es sich nicht um einen rein diffusionskontrollierten Vorgang handelt (vgl. 3.6.). Bei diffusionskontrollierten Vorgängen wäre außerdem ein steiler Anstieg und ein flacher Abfall des Stroms *i* zu beobachten, was hier aber nicht der Fall ist. Der Strom fällt nahezu so steil ab, wie er ansteigt.

In den Diagrammen ist jedoch keine völlige Symmetrie erkennbar, wie es bei klassischen Adsorptionsvorgängen zu beobachten wäre. (vgl. 3.6.) Jedoch ist bei niedrigeren Vorschubgeschwindigkeiten eine hohe Symmetrie der Diagramme zur E-Achse zu beobachten.

Beim Auftragen des Peakstroms i_p gegen die Vorschubgeschwindigkeit und deren Wurzel können genauere Informationen über den Verlauf des Vorgangs erhalten werden. Darüber hinaus ermöglicht das Berechnen der Flächen unter dem Oxidationspeak und dem Reduktionspeak weitere Aussagen.

Sind die redoxaktiven Teilchen an der Elektrodenoberfläche adsorbiert, so erwartet man, dass der Peakstrom i_p linear mit v anwächst, während i_p bei diffusionskontrollierten Vorgängen proportional zu \sqrt{v} ist.





Abb. 12: Cyclovoltammetrische Peakströme i_p an Adsorbatschichten von M3; Auftragung gegen v und \sqrt{v}

Es ist weder eine Proportionalität zu v noch zu \sqrt{v} erkennbar. Der Vorgang ist weder rein diffusions- noch rein adsorptionskontrolliert.

Dies kann daran liegen, dass die Kieselgelpartikel so groß sind, dass neben der Elektronenübertragung auf die immobilisierten Partikel auch Transportvorgänge stattfinden müssen. ³⁶ Es können nur die Rutheniumkomplexe mit der Pt-Oberfläche in Wechselwirkung treten, die nahe an der Elektrodenoberfläche sind und sich somit an der Kontaktstelle zwischen Pt-Elektrode und Kieselgelpartikel aufhalten. Diese Rutheniumkomplexe können direkt oxidiert und reduziert werden. Sie können nun ihre Ladung durch intermolekularen Elektronentransfer an die benachbarten Rutheniumkomplexe auf der Kieselgeloberfläche weiter leiten, indem sie Elektronen ihrer benachbarten Komplexe aufnehmen oder an sie abgeben. (s. Schema 5) Auf diese Weise können nach und nach alle Rutheniumkomplexe auf der Kieselgeloberfläche oxidiert und reduziert werden.



Schema 5: Adsorption eines Kieselgel-Nanopartikels an die Elektrodenoberfläche. Die Modifikation der Kieselgel-Nanopartikel mit 1 ist durch Ru dargestellt.

Der Ladungstransport auf der Partikeloberfläche kann als "Elektronendiffusion" angesehen werden, was erklären würde, dass der Vorgang weder rein adsorptionskontrolliert noch rein diffusionskontrolliert ist. ³⁶

Amatore etal. ³⁶ haben ähnliche Experimente an redoxaktiven Dendrimeren durchgeführt. Dort wurden die Experimente bei wesentlich höheren Vorschubgeschwindigkeiten durchgeführt, was mit der kleineren Größe der verwendeten Partikel zusammenhängt. Um Messungen mit Partikel des Durchmessers 800 nm durchzuführen waren niedrigere Vorschubgeschwindigkeiten ausreichend. Um die Messergebnisse der Partikel des Durchmessers 800 nm mit den in Lit. 36 zu vergleichen, wurden folgende Auftragungen vorgenommen. (Abb. 13, 14)



Abb. 13: Auftragung von v/i_p gegen \sqrt{v}

Abb. 14: Auftragung von i_{ν}/\sqrt{v} gegen \sqrt{v}

In Analogie zu Lit. 36 kann man aus Abb. 13 und 14 schließen, dass der Elektronentransfer für hohe Vorschubgeschwindigkeiten v diffusionskontrolliert wird. ³⁶ Für niedrige Vorschubgeschwindigkeiten kann man einen adsorptionskontrollierten Vorgang folgern.³⁶

Die Abweichung des Wertes bei v = 500 mV/s (\sqrt{v} = 22,36 (mV/s)^{1/2}) in Abb. 14 könnte auf Messfehler bei der Grundstromsubtraktion zurückgeführt werden.

Die Kieselgelpartikel sind nur wenig mit redoxaktivem Rutheniumkomplex beschichtet, sodass der Kontakt der Rutheniumkomplexe auf der Kieselgeloberfläche untereinander gehemmt ist. Dies könnte auch ein Grund für das weder rein diffusionskontrollierte noch rein adsorptionskontrollierte Verhalten sein.

Wenn eine Adsorption an der Pt-Elektrodenoberfläche stattfindet, sollten die Flächen unter dem Oxidationspeak und dem Reduktionspeak nahezu gleich sein. Diese Flächen entsprechen der Ladung, die auf die Kieselgeloberfläche übertragen wird. Um diese Oberflächenladung bestimmen zu können, wird zunächst von t_1 bis t_2 integriert.

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} I \, dt$$

Aus der Ladung an der Oberfläche wird nun die Oberflächenkonzentration Γ an redoxaktiven Zentren berechnet.

$$\Gamma = \frac{Q}{nFA}$$
A: Oberfläche der Elektrode
F: Faradaykonstante

Tabelle 1: Berechnung der Oberflächenkonzentration Γ redoxaktiver Zentren, Material M3, v=20mV/s.

	Ladung Q in C	Oberflächenkonzentration	Verhältnis der
		Γ in mol/cm ²	Flächen
Oxidationspeak	$0,475*10^{-6}$	7,731*10 ⁻¹¹	0.99
Reduktionspeak	0,479*10 ⁻⁶	7,79*10 ⁻¹¹	- 7 -

Tabelle 2: Berechnung der Oberflächenkonzentration Γ redoxaktiver Zentren, Material M3 v=200mV/s.

	Ladung Q in C	Oberflächenkonzentration Γ in mol/cm ²	Verhältnis der Flächen
Oxidationspeak	0,292*10 ⁻⁶	4,757*10 ⁻¹¹	0,67
Reduktionspeak	0,179*10 ⁻⁶	2,906*10 ⁻¹¹	

Bei niedrigen Geschwindigkeiten ist das Verhältnis der Flächen nahezu 1, was eine Adsorption der Nanopartikel an die Elektrode belegt. Bei höheren Geschwindigkeiten weicht der Wert etwas ab, woraus man dann schließen kann, dass mit höheren Geschwindigkeiten der Vorgang immer weniger adsorptionskontrolliert wird.

Um die Stabilität einer Adsorbatschicht an der Platinelektrode zu überprüfen, führt man üblicherweise ein Mehrzyklenexperiment durch. In diesem Fall wurde ein Experiment mit 110 Zyklen ausgeführt. (Abb. 15). Nur während der ersten zwei Zyklen ist eine starke Abnahme des Stroms zu beobachten. Danach ändert sich im Verlauf des Experiments der Strom *i* nicht mehr, ein Beleg dafür, dass die Adsorption der modifizierten Kieselgel-Nanopartikel an der Elektrodenoberfläche weitgehend stabil ist.



Abb. 15 Mehrzyklenexperiment, nicht grundstromkorrigiert, nicht gegen Ferrocen korrigiert, v=200mV/s

4.3. Modifizierung der Kieselgel-Nanopartikel – Syntheseweg 2

In diesem Abschnitt soll die Modifizierung der Kieselgeloberfläche über Syntheseweg 2, sowie die Charakterisierung der dabei isolierten Zwischenstufen und des Reaktionsprodukts besprochen werden.

<u>4.3.1.Synthese von T-silylfunktionalisiertem Diaminodichlorodi(phosphin)-</u> <u>ruthenium(II) 2</u>

Um das Kieselgel durch eine andere Variante zu modifizieren, wird der Spacer [3-(2-Aminoethyl)aminopropyl]trimethoxysilan direkt mit Dichlorobis[(methoxyethyldiphenyl)-phosphin]ruthenium(II) **1** in Lösung umgesetzt. Dabei entsteht der T-silylfunktionalisierte Diaminodichlorodi(phosphin)ruthenium(II)komplex **2**. ^{34, 35, 37} (Schema 6)

Dieser Rutheniumkomplex könnte durch Reaktion seiner Methoxygruppen mit den Hydroxygruppen des Kieselgels kovalent an der Oberfläche eines Nanopartikels angebunden werden.

Um unter schonenden Bedingungen zu arbeiten, wurde die Reaktion von [3-(2-Aminoethyl)aminopropyl]trimethoxysilan mit Rutheniumkomplex **1** bei Raumtemperatur durchgeführt. ^{34, 35}

Es war sofort eine Farbveränderung der Lösung von rotbraun nach grüngelb zu erkennen. Nach einer Stunde färbte sich die Lösung dunkelgrün.



Schema 6: Reaktion von Rutheniumkomplex 1 mit [3-(2-Aminoethyl)aminopropyl]trimethoxysilan zu Rutheniumkomplex 2.

Bei der Reaktion öffnen sich die hemilabilen Etherphosphanliganden am Ruthenium. Das Diamin kann somit als zweizähniger Ligand im neu synthetisierten Rutheniumkomplex **2** fungieren.^{34, 35, 37}

Der neu entstandene Rutheniumkomplex 2 zeigte eine grüne Farbe und wurde spektroskopisch mit ³¹P-NMR-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, IR- und UV/VIS-Spektroskopie untersucht. Außerdem wurden eine massenspektrometrische Messungen durchgeführt. Darüber hinaus wurde der Rutheniumkomplex 2 auch elektrochemisch mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie untersucht.

4.3.2. Charakterisierung von Rutheniumkomplex 2



Abb. 16: Rutheniumkomplex 2, Nummerierung der Atome.

Um eine eindeutige Diskussion der folgenden Spektren durchführen zu können, werden die Kohlenstoff- und Stickstoffatome nummeriert. (Abb. 16) Dabei werden Atomen mit unterschiedlicher chemischer Umgebung verschiedene Nummern zugeordnet. Atome mit gleicher chemischer Umgebung erhalten dieselbe Nummer.

4.3.2.1. ³¹P-NMR-Spektroskopie

Im ³¹P-NMR-Spektrum (Abb.17) sind zwei Dubletts bei 38,89 ppm sowie bei 35,63 ppm zu erkennen, die jeweils den zwei Phosphoratomen P^A und P^B zuzuordnen sind.

Die Aufspaltung in zwei Dubletts ist darauf zurückzuführen, dass der Komplex unsymmetrisch ist. Dies führt dazu, dass die P-Atome im Phosphanliganden weder chemisch noch magnetisch äquivalent sind. Daher erzeugt jedes P-Atom ein eigenes Signal. Durch die ²J_{PP}-Kopplung werden die Signale jeweils in Dubletts aufgespalten. Aufgrund des Dacheffekts sind die Intensitäten der einzelnen Peaks verschieden.

Im ³¹P-NMR-Spektrum von **1** war dagegen ein Singulett bei 64,5 ppm zu sehen. Dieser Komplex weist durch seine Symmetrie zwei Spiegelebenen auf. Dadurch werden die P-Atome chemisch und magnetisch äquivalent und erzeugen somit ein Singulett.

Durch Vergleich der beiden ³¹P-Spektren kann die Umsetzung von Rutheniumkomplex **1** belegt werden. ^{33, 34, 15}



Abb. 17: ³¹P-NMR-Spektrum von 2 in CDCl₃

4.3.2.2. ¹H-NMR-Spektroskopie

Das Singulett im ¹H-NMR-Spektrum (Abb.18) bei 3,44 ppm ist eindeutig auf die Kohlenstoffatome 14 aus der Siloxankette zurückzuführen. Das Integral unter diesem Peak wird 9 gesetzt. Somit werden nun alle relativ auf diesen Wert bezogen. Im Bereich von 7,1 ppm bis 7,8 ppm Multipletts der aromatischen Protonen im Phosphorliganden des Rutheniumkomplexes 2 zu sehen. Durch Integration erhält man durch den Wert 21 die Information, dass 21 Protonen in diesem Bereich Signale erzeugen. Die Abweichung von erwarteten Protonenzahl 20 kann durch ein zusätzliches Signal des Lösungsmittels in diesem Bereich erklärt werden.



Abb. 18: ¹H-NMR-Spektrum von 2 in CDCl₃

Ein weiteres Signal bei 5,22 ppm, dessen Integration 1 ergibt, wird durch das Proton am Stickstoffatom 4 erzeugt.

Das Multiplett bei -0,02 ppm kann auf Grund seiner chemischen Verschiebung den Protonen am Kohlenstoffatom 1 zugeordnet werden.

Die Signale bei 2,8 ppm können auf die Protonen der Methoxygruppen im Phosphanligand (Kohlenstoffatom 12, 13) zurückgeführt werden. In diesem Bereich treten zusätzlich Signale
von CH₂-Gruppen und der NH-Gruppe auf. Diese sind aber auf Grund ihrer starken Überlagerung nicht eindeutig zuzuordnen. Um diesen Bereich genauer zu interpretieren ist es hilfreich ein Cosy-Spektrum hinzuzuziehen. (s. Abschnitt 4.3.2.4.)

4.3.2.3. ¹³C-NMR-Spektroskopie

Das ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 19) zeigt Multipletts der aromatischen C-Atome der Phosphorliganden des Rutheniumkomplexes **2** im Bereich von 128 ppm bis 137 ppm. Um die Kohlenstoffatome in den CH₂-Gruppen von denen in den CH- oder CH₃-Gruppen zu unterscheiden, wurde ein Dept-Spektrum (Abb. 20) aufgenommen. Signale von CH₂-Gruppen ragen nach unten, während die Peaks von CH- und CH₃-Gruppen nach oben ragen. Das Singulett bei 50,7 ppm ist den Methoxygruppen der Kohlenstoffatome 14 zuzuordnen. Das Signal bei 6,7 ppm ist auf das Kohlenstoffatom 1 direkt am Silizium zurückzuführen.



Abb. 19: ¹³C-Spektrum von 2 in CDCl₃.



Um die restlichen Peaks den verschiedenen CH_2 -Gruppen zuzuordnen, wurde ein ${}^{13}C$ (1-H) Korrelations-NMR-Spektrum (Abb.22) gemessen. Über die Kopplungen der Kohlenstoffatome zu den Protonen können so zusätzliche Informationen erhalten werden. (vgl. Abschnitt 4.3.2.5.)

4.3.2.4. H-1 Cosy-45-NMR-Spektroskopie

Im Cosy-Spektrum (Abb.21) ist auf den beiden Achsen das ¹H-Spektrum des Rutheniumkomplexes **2** aufgetragen. Aus diesem Spektrum kann man zusätzlich Aussagen über die Kopplungen der einzelnen Protonen untereinander machen. Dadurch wird eine Zuordnungen der Protonen im ¹H-Spektrum erleichtert. Wie für das ¹H-Spektrum bereits diskutiert wurde, ist das Signal bei 0,01 ppm auf die Protonen am Kohlenstoffatom 1 in Siloxankette zurückzuführen.

Auf Grund der Kreuzpeaks 1 und 3 kann man schließen, dass der Peak bei 0,37 ppm durch ein Proton am Kohlenstoffatom 2 zustande kommt, da sie eine Kopplung dieser Protonen belegen. Darüber hinaus zeigen die Kreuzpeaks 2, 4 sowie 6, 7 eine Kopplung der Protonen, die das Signal bei 1,39 ppm erzeugen, sowohl zu den Protonen am Kohlenstoffatom 1 als auch zu dem Proton am Kohlenstoffatom 2. Die Protonen am Kohlenstoffatom 2 sind chemisch verschieden und erzeugen somit zwei Peaks. Daraus kann man schließen, dass das Multiplett bei 1,39 durch das zweite Proton am Kohlenstoffatom 2 zu erklären ist.

Die Multipletts bei 2,45 ppm und 2,38 ppm können auf die Protonen am Kohlenstoffatom 3 zurückgeführt werden. Diese Protonen erzeugen – durch ihre chemische Verschiedenheit – unterschiedliche Signale, die jedoch sehr eng beieinander liegen. Dies kann durch die Kreuzpeaks 5, 11, die eine Kopplung zu den Protonen am Kohlenstoffatom 2 belegen, bestätigt werden. Die Kreuzpeaks 8, 12 zeigen eine Kopplung der Protonen am Kohlenstoffatom 3 untereinander.

Die zwei unterschiedlichen Protonen der CH_2 -Gruppe direkt am P^A-Atom (Kohlenstoffatom 8) ergeben Multipletts bei 1,84 ppm und 2,61 ppm. Es sind Kopplungen dieser beiden Protonen erkennbar (Kreuzpeaks 10 und 13). Es sind jedoch keine Kopplungen zu den Protonen der Siloxankette (Kohlenstoffatome 1, 2, 3) zu beobachten, was die Zuordnung dieser Multipletts zu den Protonen im Phosphanliganden bestätigt.

Die Kreuzpeaks 9 und 14 zeigen eine Kopplung der Protonen am Kohlenstoffatom 8 zu einem der Protonen am Kohlenstoffatom 9. Somit lassen sich die Signale bei 2,56 ppm und 3,11 ppm den Protonen am Kohlenstoffatom 9 zuordnen.

Die Signale bei 2,21 ppm und 2,57 ppm sind auf die verschiedenen Protonen der CH₂-Gruppe direkt am P^B-Atom (Kohlensstoffatom 10) zurückzuführen. Die Kreuzpeaks 15 und 16 deuten auf die Kopplung der verschiedenen Protonen untereinander im Kohlenstoffatom 10.

Die Kohlenstoffatome 14 aus der Siloxankette ergeben bei 3,44 ppm ein Singulett, wie bei der Interpretation des ¹H-Spektrums schon erwähnt wurde. Da die Signale im Bereich um 3 ppm sehr eng beieinander liegen, kann dieser Bereich nicht genauer interpretiert werden.

Hier müssten noch die Signale der Kohlenstoffatome 5, 6 und 11 sowie Peaks der Protonen am Stickstoffatom 7 zu beobachten sein. Die Signale der Methoxygruppen des Phosphanliganden können mit Hilfe des ¹³C (1-H) Korrelations-NMR (Abb. 22) zugeordnet werden.



Abb. 21: H-1 Cosy-Spektrum von 2

4.3.2.5. 13 C (1-H) Korrelations-NMR

Im C-H korrelierten Spektrum (Abb.22) wird das ¹³C-Spektrum gegen das ¹H-Spektrum des Rutheniumkomplexes **2** aufgetragen. Aus diesem Spektrum kann man zusätzliche Informationen über die Kopplungen der einzelnen Protonen mit den Kohlenstoffatomen erhalten. Dadurch ist eine Zuordnung der Protonen im ¹H-Spektrum und der C-Atome im ¹³C-Spektrum leichter möglich. Die bereits identifizierten Protonensignale durch das Cosy-Spektrum erleichtern nun durch die Kreuzpeaks die Interpretation der Kohlenstoffatomsignale.

Der Peak bei 6,7 ppm ist – wie bereits vorne erwähnt wurde – auf das Kohlenstoffatom 1 zurückzuführen, was durch den Kreuzpeak 1 belegt wird. Dieser zeigt eine Kopplung des C-Atoms 1 zu den Protonen, die im Cosy bereits zugeordnet wurden. Sie treten im ¹H-Spektrum bei -0,02 ppm als Multiplett auf.

Im ¹³C-Spektrum ist ein Signal bei 21,9 ppm zu sehen, was auf das Kohlenstoffatom 2 zurückzuführen ist. Die entsprechenden Protonen im ¹H-Spektrum erzeugen zwei Signale bei 0,37 ppm und 1,39 ppm – im Spektrum durch die Kreuzpeaks 2 und 3 sichtbar.

Die zwei Dubletts bei 24,8 ppm und 26,9 ppm im ¹³C-Spektrum sind den Kohlenstoffatomen 8 und 10 zuzuordnen. Die Kreuzpeaks 5 und 6 zeigen eine Kopplung zu den angebundenen Protonen, deren Signale im ¹H-Spektrum bei 2,22 und 2,68 ppm zu sehen sind. Aus den Kreuzpeaks 4 und 7 kann man auf C-H-Kopplungen am Kohlenstoffatom 10 schließen, dessen Protonen im ¹H-Spektrum bei 1,84 und 2,72 ppm Peaks erzeugen.

Durch den Kreuzpeak 12 kann das Signal bei 50,7 ppm im ¹³C-Spektrum auf die Kohlenstoffatome 14 zurückgeführt werden.

Die Kreuzpeaks 13 und 14 zeigen die C-H-Kopplungen am Kohlenstoffatom 3. Das Signal bei 54,4 ppm im ¹³C-Spektrum ist auf diese C-Atom zurückzuführen. Die zugehörigen Protonen der CH₂-Gruppe sind im ¹H-Spektrum bei 2,39 und 2,87 ppm zu beobachten.

Die Multipletts bei 69,2 ppm im ¹³C-Spektrum kann den Kohlenstoffatomen 9 und 11 zugeordnet werden, die nahezu aufeinander liegen. Durch die Kreuzpeaks 17 bis 20, die sich ebenfalls überlagern, kann diese Zuordnung bestätigt werden. Im Spektrum überlagern die Kreuzpeaks sehr stark, sodass nur drei getrennte Signale erkennbar sind. Eine Schulter am Peak bei 69,2 ppm im ¹H-Spektrum lässt vermuten, dass dort ein vierter Peak verborgen ist.

Somit bleibt nur noch die Zuordnung der Kohlenstoffatome 5, 6 und 12, 13.

Das Kohlenstoffatom 5 erzeugt im ¹³C-Spektrum ein Multiplett bei 49,3 ppm, was durch die Kreuzpeaks 10 und 11 gezeigt wird. Die Protonen an diesem C-Atom bewirken die Signale bei 2,45 und 3,03 ppm im ¹H-Spektrum.

Das Signal bei 42,8 ppm im ¹³C-Spektrum ist auf das Kohlenstoffatom 6 zurückzuführen. Im ¹H-Spektrum sind die zugehörigen Protonensignale der CH₂-Gruppe zu beobachten, was durch die Kreuzpeaks 8 und 9 bestätigt wird.

Schließlich kann das Multiplett im ¹³C-Spektrum den Kohlentoffatomen 12 und 13 der Methoxygruppen des Phosphanliganden durch die Kreuzpeaks 15 und 16 zugeordnet werden. Die Protonen der Methoxygruppen erzeugen im ¹H-Spektrum bei 2,87 und 2,94 ppm ein Signal.



Abb. 22: C-H-korreliertes-Spektrum von 2

Durch die verschiedenen NMR-Spektren konnten nun alle Signale weitgehend zugeordnet werden und somit die Struktur des Komplexes 2 geklärt werden.

5.3.2.6. IR-Spektroskopie

Im Spektrum (Abb. 23) kann man im Bereich von 3300 cm⁻¹ die Valenzschwingungen der NH- und NH₂-Gruppen erkennen. Im Bereich von 3050 cm⁻¹ sind die Valenzschwingungen der aromatischen CH₂-Gruppen und bei 2900 cm⁻¹ die Valenzschwingungen der aliphatischen CH₂-Gruppen zu sehen. Die Peaks bei ca. 1400 cm⁻¹ sind auf die Deformationsschwingungen der CH-Gruppen zurückzuführen, während die CO-Valenzschwingungen im Bereich von 1190 cm⁻¹ und die SiO-Valenzschwingungen bei 1090 cm⁻¹ auftreten. ^{34, 35}

Das IR-Spektrum konnte die Struktur der Komplexes 2 bestätigen, auch wenn nicht alle Peaks zugeordnet werden konnten.



Abb. 23: IR-NMR-Spektrum von 2.

5.3.2.7. UV-VIS-Spektroskopie

Im UV-VIS-Spektrum von 2 (Abb. 23) ist deutlich eine Absorption bei ca. 460 nm zu erkennen, was typisch für derart aufgebaute Rutheniumkomplexe ist. $^{34, 36, 15}$

Die Absorption im VIS-Bereich des Spektrums ist auf den d-d Übergang des Ru(II)-Kations zurückzuführen, der durch die Koordinationssphäre des Zentralatoms beeinflusst wird.

Rutheniumkomplexe mit Chlorliganden in Transstellung weisen eine dunkelgrüne Farbe auf 38 , was bei Komplex 2 auch der Fall ist. Das Signal im Spektrum entspricht somit nahezu dem erwarteten Absorptionswert.



Abb. 23: UV/VIS-Spektrum von 2

4.3.2.8. FAB-Massenspektometrie

Um das Molekulargewicht des Rutheniumkomplexes 2 zu bestimmen, wurde ein Massenspektrum (Abb. 25) aufgenommen.



Abb. 25: Massenspektrum von 2.

Das erwartete Molekulargewicht wurde hierdurch bestätigt.

Es waren auch weitere Peaks zu beobachten, die teilweise durch das Fragmentieren des Komplexes zu Stande kommen.

Manche Peaks sind durch die Isotopenmuster des Chlors und des Rutheniums zu erklären.

Ordnugnszahl	Massenzahl	Masse	Rel. Häufigkeit	Rel. Atommasse
44	96	95,907596	5,52	101,07
	98	97,905287	1,88	
	99	98,905937	12,7	
	100	99,904218	12,6	
	101	100,905581	17,0	
	102	101,904348	31,6	
	104	103,905422	18,7	

*Tabelle 4: Isotopenmuster des Rutheniums.*²³

Tabelle 3: Isotopenmuster des Chlors.²³

Ordnungszahl	Massenzahl	Masse	Rel. Häufigkeit	Rel. Atommasse
17	35	34,968854	75,53	35,46
	37	36,965896	24,47	

M = 882,1 g/mol:

Der Massenpeak [M-1] entsteht durch die Abspaltung eine Protons.

M = 847,1 g/mol:

Dieser Massenpeak ist durch die Abstraktion eines Cl⁻-Ions zu erklären.

M = 659,9 g/mol:

Bei Abspaltung des zweizähnigen Diaminliganden kommt dieser Massenpeak zustande.

M = 625,0 g/mol:

Der Massenpeak entsteht durch die Abstraktion des zweizähnigen Diaminliganden und die Abspaltung einen Cl⁻-Ions.

M = 393,9 g/mol:

Dieser Massenpeak ist durch die Abspaltung beider Phosphanliganden zu erklären.

M = 245,1 g/mol:

Dieser Massenpeak kommt durch einen Phosphanliganden zu Stande, der aus dem Rutheniumkomplex abgespalten wurde.

4.3.2.9. Elektrospray-Massenspektrometrie

Mit dem Elektrospray-Verfahren kann das Molekulargewicht des Rutheniumkomplexes 2 ebenfalls bestimmt werden, indem der Komplex besonders schonend ionisiert wird.

Die Messung wurde in Acetonitril durchgeführt.

Es ein Signal bei 882 (Abb.26) auf, was der Masse des Rutheniumkomplexes 2 entspricht. Dass man nicht die Masse [M+1] beobachtet ist so zu erklären, dass 2 sehr leicht unter der Bedingungen der Elektrospray-Messung oxidiert wird. Ein weiterer ist Peak bei 847 zu beobachten. Dieser kann auf die Abspaltung eines Chloridions zurückzuführen ist, wozu diese Art von Rutheniumkomplexen stark neigt. ^{34, 35}

Der Peak bei 888 kann durch einen Ligandenaustausch erklärt werden. Durch die Abspaltung eines Chloridions kann sich Acetonitril im Komplex 2 anlagern und als Ligand fungieren.



Abb. 26: Elektrospray-Messung von 2.

Zum Vergleich wurde ein Spektrum (Abb. 27) mit nur einem Chlorliganden und Acetonitril als anderen Liganden simuliert. Das Isotopenmuster entspricht dem der experimentellen Messung und bestätigt somit die Vermutung.



Abb. 27: Simulation der Elektrospray-Messung von 2

4.3.2.10. Cyclische Voltammetrie

Es wurden Messungen bei vier verschiedenen Konzentrationen durchgeführt. (Abb. 28-31)



Abb. 28: Cyclovoltammogramm von 2, v=200 mV/s, $c=1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$.

Abb. 29: Cyclovoltammogramm von 2, v=200 mV/s, $c=2,7\cdot10^{-4} \text{ mol/l}$.



Abb. 30: Cyclovoltammogramm von 2, v=200 mV/s, $c=4,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$.



Abb. 31: Cyclovoltammogramm von 2, v=200 mV/s, $c=5,6\cdot10^{-4} \text{ mol/l}$.

Der Peakstrom i_p nimmt mit steigender Konzentration zu. Dabei ist eine Proportionalität des Peakstroms i_p zur Konzentration *c* zu erkennen. (Abb. 32)



Abb. 32: Auftragung von i_p gegen c für cyclovoltammetrische Daten für 2.

Messungen bei unterschiedlicher Vorschubgeschwindigkeiten ergaben die Cyclovoltammogramme in den Abbildungen 33-38.



Abb. 33: Cyclovoltammogramm von 2, $c=5,6\cdot10^{-4}$ mol/l v=50 mV/s.



Abb. 34: : Cyclovoltammogramm von 2, $c=5,6\cdot10^{-4}$ mol/l, v=200 mV/s.



Abb. 36: Cyclovoltammogramm von 2, c=5,6*·*10⁻⁴ *mol/l, v*=2000 *mV/.,*



Abb. 35: Cyclovoltammogramm von 2, $c=5,6\cdot10^{-4}$ mol/l, v=1000 mV/s.



60 40 20 0 -a -20 -40 -60 -60 -60 -60 -60 -0 -80 -100 -200 -300 -40 E, mV

Abb. 37: Cyclovoltammogramm von 2, $c=5,6\cdot10^{-4}$ mol/l, v=5000 mV/s.

Abb. 38: Cyclovoltammogramm von 2, $c=5,6\cdot10^4$ mol/l, v=10000 mV/s.

Die Form der Cyclovoltammogramme deuten auf einen diffusionskontrollierten Vorgang. Mit zunehmender Geschwindigkeit steigt der Peakstrom i_p an. Bei hohen Geschwindigkeiten ändert sich zusätzlich die Form der Cyclovoltammogramme. Der Anstieg von i_p wird mit zunehmender Geschwindigkeit flacher und insbesondere der Oxidationspeak breiter.

Um zu überprüfen, ob dieser Vorgang diffusionskontrolliert ist, wird der Peakstrom i_p gegen vund \sqrt{v} aufgetragen. Bei diffusionskontrollierten Vorgängen erwartet man, dass i_p proportional zu \sqrt{v} ist, während für adsorptionskontrollierte Vorgänge eine Proportionalität von i_p zu v zu erwarten ist.



Abb. 39: Auftragung des Peakstroms i_p gegen v und \sqrt{v} , $c=1,2\cdot 10^4$ mol/l.



Abb. 40: Auftragung des Peakstroms i_p gegen v und \sqrt{v} , $c=2,7\cdot 10^{-4}$ mol/l.



Abb. 41: Auftragung des Peakstroms i_p v und \sqrt{v} , $c=4,2\cdot 10^{-4}$ mol/l.



Abb. 42: Auftragung des Peakstroms i_p gegen v und \sqrt{v} , $c=5,6\cdot10^{-4}$ mol/l.

Bei allen vier verschiedenen Konzentrationen sind nur kleine Abweichungen einer linearen Abhängigkeit von i_p von \sqrt{v} zu beobachten, was auf einen nahezu diffusionskontrollierten Vorgang schließen lässt. Die Abweichungen werden weiter unten diskutiert. Um Aussagen über die Reversibilität des Elektronentransfers machen zu können wird $\Delta E_p = \left| E_p^{ox} - E_p^{red} \right|$ berechnet. (Tabellen 5-8)

Das Formalpotential E^0 lässt sich für einen reversiblen Elektronenvorgang als Mittelwert der Peakpotentiale bestimmen.

$$E^0 = \frac{E_p^{ox} + E_p^{red}}{2}$$

Dazu muss E^0 für jede Konzentration und Geschwindigkeit berechnet werden, woraus dann der Mittelwert gebildet wird.

v, mV/s	E _p (ox), mV	E _p (red), mV	$\Delta E_p, mV$	E^{0} , mV
20	-34	-92	58	-63
50	-31	-96	65	-63,5
100	-33	-94	61	-63,5
200	-32	-94	62	-63
500	-29	-95	66	-62
1003	-30	-96	66	-63
2007	-29	-98	69	-63,5
5120	-22	-103	81	-62,5
10240	-27	-100	73	-63,5
20480	-28	-89	61	-58,5
Mittelwert				-62,6

Tabelle 5: Berechnung von ΔE_p und E^0 , $c=1,2\cdot 10^{-4}$ mol/l.

Tabelle 6: Berechnung von ΔE_p und E^0 , $c=2,7\cdot 10^{-4}$ mol/l.

v, mV/s	E _p (ox), mV	E _p (red), mV	$\Delta E_{p}, mV$	E^0 , mV
20	-32	-95	63	-63,5
50	-28	-97	69	-62,5
100	-32	-94	62	-63
200	-30	-97	67	-63,5
500	-28	-98	70	-63
1003	-23	-99	76	-61
2007	-20	-103	83	-61,5
5120	-16	-109	93	-62,5
10240	-18	-109	91	-63,5
20480	-18	-106	88	-62
Mittelwert				-62.6

v, mV/s	E _p (ox), mV	E _p (red), mV	$\Delta E_{p}, mV$	E^0 , mV
20	-32	-94	62	-63
50	-29	-98	69	-63,5
100	-30	-99	69	-64,5
200	-27	-100	73	-63,5
500	-23	-104	81	-63,5
1003	-20	-104	84	-62
2007	-14	-107	93	-60,5
5120	-8	-114	106	-61
10240	-15	-114	99	-64,5
20480	-14	-111	97	-62,5
Mittelwert				-62,85

Tabelle 7: Berechnung von ΔE_p und E^0 , $c=4,2\cdot 10^{-4}$ mol/l.

Tabelle 8: Berechnung von ΔE_p und E^0 , $c=5,6\cdot 10^{-4}$ mol/l

v, mV/s	E _p (ox), mV	E _p (red), mV	$\Delta E_p, mV$	E^0 , mV
20	-32	-94	62	-63
50	-27	-100	73	-63,5
100	-28	-98	70	-63
200	-27	-100	73	-63,5
500	-19	-105	86	-62
1003	-18	-107	89	-62,5
2007	3	-121	118	-59
5120	22	-130	108	-54
10240	25	-130	105	-52,5
20480	4	-138	134	-67
Mittelwert				-61

Die Standardabweichung wird folgendermaßen berechnet.

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i}^{n} \left(E_{i}^{0} - \overline{E}^{0} \right)^{2}}$$
 n: Anzahl aller E⁰-Werte

$$E_{i}^{0}$$
: spezieller E⁰-Wert

Insgesamt ergibt sich als Mittelwert über alle Messungen für $\overline{E^0}$ folgender Wert mit der Standardabweichung $\sigma = 3$ mV.

$$E^0 = -62 \text{ mV} \pm 3 \text{ mV}$$

Für einen reversiblen Elektronentransfer gilt, dass ΔE_p von v unabhängig ist, also $\Delta E_p \neq f(v)$ gilt. ($\Delta E_p = 58 \text{ mV}$)

Bei niedrigen Konzentrationen ist nur eine geringe Abweichung von ΔE_p zu beobachten.

Bei höheren Werten für c sind jedoch größere Abweichungen zu verzeichnen. Diese Abweichung von ΔE_p hat folgende Ursache. Es werden durch den sogenannten iR-Drop Messfehler gemacht. Dieser iR-Drop wird von der Konzentration c beeinflusst. Daher sind bei hohen Konzentrationen die größten Abweichungen von ΔE_p durch Messfehler zu beobachten.

Normalerweise kann dieser Messfehler berechnet und somit die Messwerte korrigiert werden.³⁹ In diesem Fall gab es bei der Korrektur der Messwerte jedoch Probleme, da die Cyclovoltammogramme anscheinend nicht nur durch diesen Messfehler beeinflusst werden. Möglicherweise ist der Elektronentransfer nicht nur rein diffusionskontrolliert. Diese Vermutung wäre durch die Abb. 39 - 42 zu belegen. Der Peakstrom ip ist zwar nahezu proportional zu \sqrt{v} , jedoch ist bei niedrigen Geschwindigkeiten eine positive Krümmung zu beobachten, die bei hohen Geschwindigkeiten in eine negative Krümmung übergeht. Aus dieser Abweichung der Proportionalität kann gefolgert werden, dass der Vorgang auch durch andere Faktoren außer der Diffusion beeinflusst wird. Möglicherweise bildet sich auf der Elektrode eine Adsorbatschicht, sodass die Messwerte abweichen.

Die Abweichungen von $\Delta E_p=58$ mV, die bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten zu beobachten sind, sind praktisch zu vernachlässigen. Es treten nur bei hohen Konzentrationen und hohen Geschwindigkeiten bemerkenswerte Abweichungen auf, sodass man davon ausgehen kann, dass $\Delta E_{\rm p} \approx 58$ mV gilt, der Vorgang also reversibel ist.

Der Elektronenvorgang ähnlicher Komplexe ist ebenfalls reversibel.⁴²

Der Diffusionskoeffizient D lässt sich nach der Randles-Sevik-Gleichung berechnen, die für den Peakstrom während des ersten Teil des Zyklus gilt.³¹

$$i_{\rm p} = 2,69 \cdot 10^5 n^{\frac{3}{2}} A \cdot \sqrt{D} \sqrt{v} \cdot c^0$$

Daraus ergibt sich für den Diffusionskoeffizient D.



D wird für jede Konzentration und Geschwindigkeit berechnet. Daraus kann D als Mittelwert bestimmt werden.

v, V/s	ⁱ _p , A	D, cm^2/s
0,02	$1,05 \cdot 10^{-6}$	$1,29 \cdot 10^{-5}$
0,05	$1,78 \cdot 10^{-6}$	$1,48 \cdot 10^{-5}$
0,1	$2,57 \cdot 10^{-6}$	$1,55 \cdot 10^{-5}$
0,2	3,77 ·10 ⁻⁶	$1,67 \cdot 10^{-5}$
0,5	6,39 ·10 ⁻⁶	$1,91 \cdot 10^{-5}$
1	9,38 ·10 ⁻⁶	$2,06 \cdot 10^{-5}$
2	$1,41 \cdot 10^{-6}$	$2,32 \cdot 10^{-5}$
5	2,43 ·10 ⁻⁶	$2,76 \cdot 10^{-5}$
10	$3,55 \cdot 10^{-6}$	$2,96 \cdot 10^{-5}$
20	5,32 ·10 ⁻⁶	$3,32 \cdot 10^{-5}$
Mittelwert		$2,13 \cdot 10^{-5} \pm 6,5 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 9: Berechnung des Diffusionskoeffizienten D, c=1,2·10⁻⁴ mol/l.

Tabelle 10: Berechnung des Diffusionskoeffizienten D, $c=2,7\cdot 10^{-4}$ mol/l.

v, V/s	ⁱ _p , A	D, cm^2/s
0,02	$2,16.10^{-6}$	$1,08 \cdot 10^{-5}$
0,05	$3,51 \cdot 10^{-6}$	$1,14 \cdot 10^{-5}$
0,1	5,04 ·10 ⁻⁶	$1,18.10^{-5}$
0,2	7,22 ·10 ⁻⁶	$1,21 \cdot 10^{-5}$
0,5	$1,15 \cdot 10^{-5}$	$1,23 \cdot 10^{-5}$
1	$1,66 \cdot 10^{-5}$	$1,27 \cdot 10^{-5}$
2	$2,37 \cdot 10^{-5}$	$1,30 \cdot 10^{-5}$
5	3,81 ·10 ⁻⁵	$1,34 \cdot 10^{-5}$
10	5,28 ·10 ⁻⁵	$1,29 \cdot 10^{-5}$
20	$7,41 \cdot 10^{-5}$	$1,27 \cdot 10^{-5}$
Mittelwert		$1,23 \cdot 10^{-5} \pm 7,7 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 11: Berechnung des Diffusionskoeffizienten D, $c=4,2\cdot 10^{-4}$ mol/l.

v, V/s	ⁱ _p , A	D, cm^2/s
0,02	3,19 ·10 ⁻⁶	9,73 ·10 ⁻⁶
0,05	5,13 ·10 ⁻⁶	$1,00.10^{-5}$
0,1	7,23 ·10 ⁻⁶	$1,00.10^{-5}$
0,2	1,03 ·10 ⁻⁶	$1,02 \cdot 10^{-5}$
0,5	$1,65 \cdot 10^{-6}$	$1,04 \cdot 10^{-5}$
1	$2,31 \cdot 10^{-6}$	$1,02 \cdot 10^{-5}$
2	$3,22 \cdot 10^{-6}$	9,90 ·10 ⁻⁶
5	$4,94 \cdot 10^{-6}$	9,35 ·10 ⁻⁶
10	$6,72 \cdot 10^{-6}$	8,64 ·10 ⁻⁶
20	9,09 ·10 ⁻⁶	7,90 ·10 ⁻⁶
Mittelwert		$9,63 \cdot 10^{-6} \pm 7,5 \cdot 10^{-7}$

v, V/s	ⁱ _p , A	D, cm^2/s
0,02	4,15 ·10 ⁻⁶	9,26 ·10 ⁻⁶
0,05	6,59 ·10 ⁻⁶	9,34 ·10 ⁻⁶
0,1	9,31 ·10 ⁻⁶	9,33 ·10 ⁻⁶
0,2	$1,31 \cdot 10^{-5}$	9,16 ·10 ⁻⁶
0,5	2,05 .10-5	9,03 ·10 ⁻⁶
1	2,86 .10-5	$8,78 \cdot 10^{-6}$
2	3,79 ·10 ⁻⁵	7,73 ·10 ⁻⁶
5	5,63 ·10 ⁻⁵	6,81 ·10 ⁻⁶
10	7,40 ·10 ⁻⁵	$5,89 \cdot 10^{-6}$
20	9,58 ·10 ⁻⁵	$4,94 \cdot 10^{-6}$
Mittelwert		$8,03 \cdot 10^{-6} \pm 1,5 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 12: Berechnung des Diffusionskoeffizienten D, c=5,6·10⁻⁴ mol/l.

Daraus ergibt sich $\overline{D} = 1,24 \cdot 10^{-5} \pm 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$

Aus den Tabellen 9-12 ist eine Veränderung des Diffusionskoeffizienten D in zu beobachten, die offensichtlich von der Konzentration c abhängt. Mit ansteigender Konzentration wird der Diffusionskoeffizient kleiner. Eine Urache hierfür ist möglicherweise, dass bei höherer Konzentration schneller eine Adsorption an die Elektrode stattfindet.

Nach einiger Zeit wurde eine spontane Adsorption des Rutheniumkomplexes 2 an der Elektrodenoberfläche beobachtet. Die Elektrodenoberfläche war milchig trüb beschichtet.

Die Messzelle wurde daher über Nacht stehen gelassen, um die Adsorption des Rutheniumkomplexes 2 an die Elektrode zu ermöglichen.

Bei einer Messung in reinem Lösungsmittel, waren Signale in den Cyclovoltammogrammen zu beobachten, die auf eine Modifizierung der Elektrode durch Adsorption der Komplexe 2 zurückzuführen sind.







Abb. 44: Cyclovoltammogramm von 2, v=200 mV/s, $c=5,6\cdot10^{-4} \text{ mol/l}$, nach Stehen über Nacht.

Die Cyclovoltammogramme weisen eine höhere Symmetrie auf im Vergleich zu den Abbildungen 33-38, so dass eine Adsorption des Rutheniumkomplexes **2** an der Elektrodenoberfläche zu vermuten ist. Dies kann durch folgende Auftragungen (Abb. 45) betätigt werden.

Sind die Rutheniumkomplexe an der Elektrodenoberfläche adsorbiert, so erwartet man, dass der Peakstrom i_p linear mit v anwächst, während i_p bei diffusionskontrollierten Vorgängen proportional zu \sqrt{v} ist.

Der Peakstrom $i_p(ox)$ wird gegen die Geschwindigkeit v und \sqrt{v} aufgetragen.



Abb. 45: Auftragung des Peakstroms i_p v und \sqrt{v} , $c=5,6*10^{-4}$ mol/l.

Man kann nun deutlich eine nahezu lineare Abhängigkeit des Peakstroms i_p von v erkennen. Dies lässt auf eine Adsorption der Rutheniumkomplexe **2** an der Elektrodenoberfläche schließen.

Zur Überprüfung der Stabilität der Adsorbatschicht an der Elektrodenoberfläche, wurde ein Mehrzyklenexperiment mit 110 Zyklen (Abb. 46) durchgeführt. (vgl. 4.2.4.4)

Nur während des ersten Zyklus ist eine Abnahme des Stroms zu beobachten. Danach ändert sich im Verlauf des Experiments der Strom *i* nicht mehr, ein Beleg dafür, dass die Adsorption des Rutheniumkomplexes **2** an der Elektrodenoberfläche stabil ist.



Abb. 46: Mehrzyklenexperiment, nicht grundstromkorrigiert, nicht gegen Ferrocen korrigiert, v=200mV/s, nach Stehen über Nacht.

Die cyclovoltammetrischen Messungen von 2 belegten einen nahezu diffusionskontrollierten Elektronentransfer. Da die Oxidationsstufe des Ruthenium +III stabil ist, ist der Vorgang reversibel, was durch den Wert $\Delta E \approx 58$ mV bestätigt wurde. Aus den Oxidations- und Reduktionspotentialen konnte $\overline{E^0}$ berechnet werden. $\overline{E^0} = -62$ mV ± 3 mV

Nach Stehen über Nacht konnte eine Adsorption der Rutheniumkomplexe 2 festgestellt werden. Diese Adsorbatschicht erwies sich als stabil.

4.3.3. Synthese der mit T-silylfunktionalisierter Diaminodichlorodi(phosphin)ruthenium(II) 2 modifizierten Kieselgel-Nanopartikel M4

Der neu synthetisierte Rutheniumkomplex 2 soll nun kovalent an die Oberfläche von Kieselgel-Nanopartikeln angebunden werden. Dazu wurde die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt, um schonende Bedingungen zu gewährleisten. Dabei erfolgte eine Anbindung des Rutheniumkomplexes 2 an die Oberfläche der Kieselgelpartikel durch eine Kondensationsreaktion der Methoxygruppen in 2 mit dem Hydroxygruppen auf der Kieselgeloberfläche. (vgl. 4.2.1)



Schema 7: Reaktion der Anbindung von Rutheniumkomplex 2 an die Kieselgeloberfläche.

4.3.4. Charakterisierung der modifizierten Kieselgel-Nanopartikel M4 – Syntheseweg 2

Um die modifizierten Kieselgelpartikel-Nanopartikel – nach Syntheseweg 2 hergestellt – zu untersuchen, wurden ³¹P-Festkörper-NMR- und ¹H-Suspensions-NMR-Spektroskopie, sowie wie cyclische Voltammetrie durchgeführt.

<u>4.3.4.1. ³¹P-Festkörper-NMR</u>

Im ³¹P-Spektrum (Abb. 47) ist ein – wenn auch nicht sehr intensives – Signal bei 29,04 ppm zu erkennen. Man würde eigentlich zwei Dubletts im Spektrum erwarten, die aber wegen der großen Linienbreite der Signale, überlagen und somit nur ein Signal zu beobachten ist. Das Spektrum ist stark verraucht.

Die geringe Intensität des Signals lässt vermuten, die Kieselgeloberfläche nur mit wenig Rutheniumkomplexen modifiziert ist .



Abb. 47: ³¹P-Festkörper-NMR-Spektrum von M4.

4.3.4.2. ¹H-Suspension-NMR

Das ¹H-Suspensions-NMR-Spektrum (Abb. 48) ist wie das ¹H-Suspensions-NMR von **M3** in Abschnitt 4.2.4.2 zu interpretieren.

Im Bereich bei 4,1 ppm sind fast alle CH_2 -Gruppen, die NH- und NH_2 -Gruppen zuzuordnen. Die Signale im Bereich von 7,2 bis 7,7 ppm sind auf die aromatischen Protonen zurückzuführen und belegen, dass die Kieselgelpartikel mit Rutheniumkomplex **2** modifiziert sind.



Abb. 48: ¹H-Suspensions-NMR-Spektrum von M4.

4.3.4.3. Cyclische Voltammetrie

Analog zur CV-Messung des modifizierten Kieselgels nach Syntheseweg 1 wird in eine Suspension von redoxaktiv beschichtetem Kieselgel in Dichlormethan eine polierte Platinelektrode getaucht. Die Suspension wird zwischen den Messungen gerührt. Auch hier ist nach einiger Zeit ein trüber, milchiger Film auf der Elektrodenoberfläche zu sehen, was auf eine spontane Adsorption der Kieselgelpartikel auf der Elektrodenoberfläche schließen lässt. Diese Adsorbatschicht kann ebenfalls auch nach mehrmaligem Spülen mit Aceton nicht von der Elektrodenoberfläche abgelöst werden.



Abb. 49: Cyclovoltammogramm des modifizierten Kieselgels **M4** bei einer Vorschubgeschwindigkeit v=20 mV/s, links: ohne Grundstromkorrektur, rechts: grundstromkorrigiert.



Abb. 50: Cyclovoltammogramm des modifizierten Kieselgels **M4** bei einer Vorschubgeschwindigkeit v=200 mV/s, links: ohne Grundstromkorrektur, rechts: grundstromkorrigiert

Die Form der Diagramme lässt schließen, dass es sich nicht um einen rein diffusionskontrollierten Vorgang handelt. In den Diagrammen ist allerdings keine Symmetrie erkennbar, wie es bei klassischen Adsorptionsvorgängen zu beobachten wäre. (vgl. 3.6.)

Bei den Cyclovoltammogrammen von M3 (Abb. 10, 11) sind nach der Grundstromkorrektur die Signale deutlicher zu erkennen. Darüber hinaus ist in den Cyclovoltammogrammen von M3 eine höhere Symmetrie zur E-Achse erkennbar im Vergleich zu den Cyclovoltammogrammen von M4 (Abb. 49, 50). Somit entspricht M3 mehr den Erwartungen eines adsorptionskontrollierten Vorgangs. (vgl. 3.6.)

Jedoch werden beim Auftragen des Peakstroms i_p gegen die Vorschubgeschwindigkeit und deren Wurzel genauere Aussagen über den Verlauf des Vorgangs ermöglicht. Weitere Informationen werden beim Berechnen der Flächen unter dem Oxidationspeak und dem Reduktionspeak erhalten.

Sind die Nanopartikel an der Elektrodenoberfläche adsorbiert, so erwartet man, dass der Peakstrom i_p linear mit v anwächst, während i_p bei diffusionskontrollierten Vorgängen proportional zu \sqrt{v} ist. (vgl. 4.2.4.4)



Abb. 51: Auftragung des Peakstroms i_p gegen v und \sqrt{v} .

Es ist weder eine Proportionalität zu v noch zu \sqrt{v} erkennbar. Dies ist vermutlich auf dieselben Ursachen wie bei **M3** in Abschnitt 4.2.4.4. zurückzuführen. Der Vorgang ist sowohl diffusions- als auch adsorptionskontrolliert. Eine mögliche Ursache dafür wäre, dass die Kieselgelpartikel zu groß sind, so dass der Vorgang nicht nur adsorptionskontrolliert ist.³⁶ Es können nur die Rutheniumkomplexe an die Pt-Oberfläche gelangen, die nahe an der Elektrodenoberfläche sind und sich somit an der Kontaktstelle zwischen Pt-Elektrode und Kieselgelpartikel aufhalten.³⁶ Diese Rutheniumkomplexe können direkt oxidiert und reduziert werden.³⁶ Für die Oxidation und Reduktion der Rutheniumkomplexe nicht direkt an der Elektrodenoberfläche sind jedoch Diffusionsvorgänge notwendig, was erklären würde, dass der Vorgang sowohl adsorptionskontrolliert als auch diffusionskontrolliert ist.³⁶ (vgl. 4.2.4.4)

Wie schon erwähnt, wurden in Literaturstelle 34 ähnliche Experimente beschrieben. Dort wurden Partikel kleineren Durchmessers verwendet und daher wurden die Experimente bei wesentlich höheren Spannungsvorschubgeschwindigkeiten durchgeführt. Um Messungen mit Partikel des Durchmessers 800 nm durchzuführen genügten niedrigere Vorschubgeschwindigkeiten.

Es wurden folgende Auftragungen vorgenommen. (Abb. 52, 53), um die Messergebnisse der Partikel des Durchmessers 800 nm mit den Ergebnissen in Lit. 34 zu vergleichen.



Aus Abb. 50 und 51 kann für niedrige Vorschubgeschwindigkeiten einen adsorptionskontrollierten Vorgang gefolgert werden. ³⁴ Für hohe Vorschubgeschwindigkeiten v kann man schließen, dass der Elektronentransfer diffusionskontrolliert wird.³⁴

Die Abweichung des Wertes bei v = 500 mV/s (\sqrt{v} = 22,36 (mV/s)^{1/2}) in Abb. 51 kann wie bei **M3** auf Messfehler zurückgeführt werden.

Die Kieselgelpartikel sind vermutlich nur mit wenig redoxaktivem Rutheniumkomplex beschichtet (4.3.4.1.), sodass der Kontakt der Rutheniumkomplexe auf der Kieselgeloberfläche untereinander gehemmt ist, was auch ein Grund für das oben genannte Verhalten sein kann.

Die Flächen unter dem Oxidationspeak und dem Reduktionspeak wären bei einer Adsorption an der Pt-Elektrodenoberfläche nahezu gleich.

Sie entsprechen der Ladung auf der Kieselgeloberfläche.

Es wird zunächst von t1bis t2 integriert, um diese Oberflächenladung bestimmen zu können.

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} I \, dt$$

Aus der Ladung an der Oberfläche wird nun die Oberflächenkonzentration Γ berechnet.

$$\Gamma = \frac{Q}{nFA}$$
A: Oberfläche der Elektrode
F: Faradaykonstante

Tabelle 13: Berechnung der Oberflächenkonzentration Γ , v=20mV/s

	Ladung Q in C Oberflächenkonzentration		Verhältnis der Flächen
		Γ in mol/cm ²	
Oxidationspeak	0,135*10 ⁻⁶	$2,205*10^{-11}$	1.47
Reduktionspeak	0,198*10 ⁻⁶	3,231*10 ⁻¹¹	1,47

Tabelle 14: Berechnung der Oberflächenkonzentration Γ , v=200mV/s

	Ladung Q in C	Oberflächenkonzentration	Verhältnis der Flächen
		Γ in mol/cm ²	
Oxidationspeak	0,712*10 ⁻⁶	$1,184*10^{-11}$	0.93
Reduktionspeak	0,672*10 ⁻⁶	1,095*10 ⁻¹¹	

Bei höheren Geschwindigkeiten ist das Verhältnis der Flächen nahezu bei 1, während bei niedrigen Geschwindigkeiten dieser Wert etwas ab weicht.

Bei Vergleich der Werte des modifizierten Kieselgel **M4** nach Syntheseweg 2 mit Werten des modifizierten Kieselgels **M3** (4.2.4.3.) kann beobachtet werden, dass sich die Werte genau umgekehrt verhalten., dass also für hohe Vorschubgeschwindigkeiten das Verhältnis der Flächen nahezu 1 ist, während bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten der Wert von 1 abweicht.

Um dieses Phänomen genauer zu erklären, wären weitere derartige Experimente erforderlich. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass wie aus dem ³¹P-Festkörper-Spektrum entnommen werden kann, dass das Kieselgel **M4** sehr dünn belegt ist und die redoxaktiven Ru-Zentren in der Adsorbatschicht nicht miteinander kommunizieren können.

Bei Vergleich Oberflächenkonzentration der Materialien M3 und M4, beobachtet man, dass die Konzentration an Ruthenium auf den Oberfläche bei M3 größer ist, was belegt, dass M3 mit mehr Rutheniumkomplexen modifiziert ist.

Wenn man nun die Potentiale von **2, M3, M4** miteinander vergleicht, so kann beobachtet werden, dass die Oxidations- und Reduktionspotentiale sehr gut miteinander übereinstimmen. Die Kieselgel-Nanopartikel verändern als das Redoxverhalten von **2** nicht, was zu erwarten war.

4.4. Elektronenmikroskopische Charakterisierung der modifizierten <u>Platinelektrode</u>

Um die Elektrode unter dem Rasterelektronenmikroskop zu beobachten, wurde ein Platinblech als Elektrode verwendet, um Schwierigkeiten beim Aufbringen der Elektrode auf den Probentisch des Rasterelektronenmikroskops zu vermeiden. Dazu wurde ein Platinblech in eine Suspension von Kieselgel **M4** in Dichlormethan gegeben.

Dies wurde über Nacht stehen gelassen, um eine spontane Adsorption der Kieselgelpartikel an die Elektrode zu ermöglichen. Die Adsorbatschicht war durch einen milchig trüben Film zu erkennen.

Die Untersuchung der modifizierten Platinelektrode mit dem Rasterelektronenmikroskop ergab folgende Bilder (Abb. 54)



Abb. 54: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der mit Kieselgelpartikel **M4** modifizierte Elektrodenoberfläch, bei verschiedenen Vergrößerungen.

Es sind Bereiche mit sehr dünner Beschichtung, aber auch Bereiche mit sehr dichter Beschichtung, teils geordnet, zu erkennen.

Die Bilder zeigen, dass wenn die Elektrode dicht belegt ist, meist eine Ordnung der Partikel auf der Elektrodenoberfläche zu erkennen ist, die sich in einer Monoschicht bemerkbar macht. Teilweise sind jedoch Lücken zu beobachten, sowie wenige Bereiche mit Doppelschichten.

5. Vergleich der beiden Synthesewege

Um nun feststellen zu können welcher der beiden Synthesewege der erfolgreichere war, sollen nun in diesem Abschnitt die einzelnen Spektren und Messwerte miteinander verglichen werden.

5.1. ³¹P-Festkörper-NMR-Spektroskopie

Das ³¹P-NMR-Spektrum des modifizierten Kieselgels **M3**, das nach Syntheseweg 1 hergestellt wurde (Abb.13) ist nicht so stark verrauscht, wie das ³¹P-NMR-Spektrum des modifizierten Kieselgels **M4**, das nach Syntheseweg 2 hergestellt wurde (Abb.47). Darüber hinaus ist das Signal, bei genauem Vergleich der Spektren in Abb.13 klarer und intensiver, als in Abb.47. Aufgrund dieser Tatsachen könnte man nun schließen, dass die Belegung der Kieselgeloberfläche nach Syntheseweg 1 größer ist, also dieser Syntheseweg erfolgreicher war. Dass die Beschichtung von **M3** größer ist, als bei **M4** wir auch durch die Berechnungen der Oberflächenkonzentrationen Γ bestätigt. (s. 4.2.4.4. und 4.3.4.3.)

5.2. ¹H-Suspensions-NMR-Spektroskopie

Die ¹H-Suspensions-NMR-Spektren (Abb.14 und Abb.48) der auf unterschiedliche Art modifizierten Kieselgele unterscheiden sich nur wenig, sodass man aufgrund der ¹H-Suspensions-NMR-Spektren keine Aussagen machen kann, welcher Syntheseweg nun erfolgreicher war.

5.3. Cyclische Voltammetrie

In den Cyclovoltammogrammen des Kieselgels **M3**, das nach Syntheseweg 1 hergestellt wurde (Abb. 10, 11), sind nach der Grundstromkorrektur intensivere Signale zu erkennen als in den Cyclovoltammogrammen des Kieselgels **M4**, das nach Syntheseweg 2 hergestellt wurde (Abb. 49, 50). Außerdem entsprechen die Formen der Cyclovoltammogramme in den Abbildungen 10 und 11 mehr den Formen, die man bei adsorptionskontrollierten Vorgängen erwarten würden, dass eine Symmetrie zur E-Achse erkennbar ist, als die Cyclovoltammogramme in den Abbildungen 49 und 50.

Die Auftragung des Peakstroms i_p gegen die Vorschubgeschwindigkeit v und \sqrt{v} ergibt, dass in beiden Fällen – Syntheseweg 1 und Syntheseweg 2 – dass der Vorgang nicht rein adsorptionskontrolliert, aber auch nicht nur diffusionskontrolliert ist.

Wenn man darüber hinaus die Werte der berechneten Flächen unter den Oxidations- und Reduktionspeaks vergleicht, so können weitere Aussagen über die Synthesewege getroffen werden. Die Oberflächenkonzentration an Ruthenium ist im Falle von M3 größer als bei M4, sodass man folgern kann, dass M3 mit mehr Rutheniumkomplexen modifiziert ist als M4.

Bei M3 ist das Verhältnis der Fläche unter dem Oxidationspeak zu der Fläche unter dem Reduktionspeak bei kleinen Geschwindigkeiten nahezu 1, sodass man von einem adsorptionskontrolliertem Vorgang ausgehen kann, der bei höheren Geschwindigkeiten mehr und mehr diffusionskontrolliert wird (Tabellen 1, 2). Die Werte des Kieselgels M4, das nach Syntheseweg 2 dargestellt wurde (Tabellen 13, 14), weichen von den erwarteten Werten ab. Um dies jedoch zu erklären müssten, noch weitere Experimente durchgeführt werden.

Aus den oben genannten Vergleichen lässt sich nun der Schluss ziehen, dass die Anbindung des Rutheniumkomplexes an die Kieselgeloberfläche nach Syntheseweg 1 erfolgreicher war als die Anbindung nach Syntheseweg 2.

Dies wurde vor allem durch die ³¹P-NMR-Messung belegt. Aber auch elektrochemische Experimente und die Berechnung der Oberflächenkonzentration Γ belegten, dass die Modifikation der Kieselgel-Nanopartikel nach Syntheseweg 1 erfolgreicher war.

<u>6. Experimenteller Teil</u>

6.1. Herstellung von Kieselgel-Nanopartikeln M1

In eine 51-PE Flasche gibt man 3600 ml Isopropanol, 251,1 ml dest. Wasser und 203,4 ml Ammoniakwasser. Dies wird nun mit einem KPG-Rührer kräftig durchmischt und auf 45°C mit einem Wasserbad erwärmt. Wenn das Gemisch die gewünschte Temperatur erreicht hat, gibt man schnell 540 ml gekühltes Tetraethoxysilan dazu. Das Gemisch wird nun ca. 3 Stunden bei einer Temperatur von 45°C kräftig gerührt. Zwischendurch wurden zur Kontrolle Mikroskopaufnahmen gemacht. Es entsteht eine milchig trübe Suspension, die man dann zum Absetzen stehen lässt, was einige Zeit dauerte. Da sich das Kieselgel nur langsam absetzte, wurde mit zentrifugieren begonnen. Nun wurde zweimal mit dest. Wasser und einmal mit Isopropanol unter Verwendung von Ultraschall gewaschen. Nachdem das Kieselgel an Luft getrocknet wurde, wurde es bei 600°C 4 Tage lang geglüht. Danach wurde es mit 1 molarer Salzsäure unter Anwendung von Ultraschall gewaschen und ca. 20 min am Rückfluss gekocht, um Hydroxylgruppen an die Oberfläche des Kieselgel zu binden. Nun wurde das Kieselgel zweimal mit bidest. Wasser gewaschen und getrocknet.

Auf diesem Weg wurde 77,85 g (33,42% d. Theorie) Kieselgel erhalten.

6.2. Synthese von aminopropyl-modifizierten Kieselgel-Nanopartikeln M2



1 g Kieselgel, der Partikelgröße 800 nm (36,86 μmol Silanolgruppen) wurde zur Aktivierung vier Stunden lang bei 200°C am Vakuum erhitzt und anschließend in 8 ml trockenem Toluol unter Anwendung von Ultraschall suspendiert.

Nun wurde der vierfache Überschuss an [3-(2-Aminoethyl)aminopropyl]trimethoxysilan (147,45 µmol, 32,46µl) dazugegeben und unter Argon 20 h am Rückfluss gekocht.

Nach Abkühlen wurde abzentrifugiert und je zweimal mit Toluol und frisch destilliertem n-Hexan gewaschen. Nachdem das Produkt getrocknet wurde, wurde der Kaisers Farbtest durchgeführt, was einen positiven Nachweis der primären Amine ergab.

¹<u>H-Suspensions-NMR (CDCl₃):</u>

 δ 1,5237 (s, H₂O), (s,), 4,1291 (NH, NH₂, CH₃, CH₂), 1,3 (CH₂, SiOCH₂CH₂CH₂) 7,2543 (s, Lösungsmittel Chloroform)

6.3. Durchführung des Farbtests nach Kaiser

Zum 3-(2-Aminoethyl)aminopropyl-Kieselgel wurde je ein Tropfen der Lösungen Kaiser I (Lösung von 33 mg KCN in 50 ml Wasser; 2 ml der Lösung in 98 ml Pyridin), Kaiser II (500 mg Ninhydrin / 10 ml Butanol) und Kaiser III (80 g Phenol / 20 ml Butanol) gegeben und erhitzt. Eine tiefblaue Färbung, zunächst an der Kieselgeloberfläche, deutet auf einen positiven Nachweis von primären Aminen.

6.4. Synthese der mit Dichlorobis[(methoxyethyldiphenyl)phosphin]ruthenium(II) 1 modifizierten Kieselgel-Nanopartikel M3



Das Kieselgel wurde zunächst mit Toluol kalt gerührt und somit suspendiert. Der Ruthenium-Komplex 1 wurde in zweifachem Überschuss dazugegeben. Nach zweistündigem Rühren wurde das Gemisch leicht erwärmt und eine Temperatur von ca. 30°-40° über Nacht gehalten. Nach dem Absetzen wurde die darüber liegende Lösung aufgefangen und das Lösungsmittel abgezogen.

Es wurde ein Festkörper-NMR der Kieselgels-Nanopartikel gemessen, nachdem das modifizierte Kieselgel viermal mit Toluol und dreimal mit n-Hexan gewaschen und danach getrocknet wurde.

Anschließend wurde ebenfalls der Kaisers Farbtest durchgeführt, bei dem keine Blaufärbung zu erkennen war. Der Nachweis auf primäre Amine war also negativ.

³¹<u>P-Festkörper-NMR</u>

 δ 36,2161 (s, 1P, P(C₆H₁₁)₂)

¹<u>H-Suspensions-NMR</u>

 δ 1,5237 (s, H₂O), (s,), 4,1291 (NH, NH₂, CH₃, CH₂), 1,3 (CH₂, SiOCH₂CH₂CH₂) 7,3134-7,7618 (aromatische Protonen, s, Lösungsmittel Chloroform)

6.5. Synthese des T-silylfunktionalisierten Diaminodichlorodi(phosphin)ruthenium(II) 2



249,9 mg des Rutheniumkomplexes **1** wurden unter Argonatmosphäre in 20 ml Dichlormethan gelöst und $82,55 \,\mu l$ [3-(2-Aminoethyl)aminopropyl]trimethoxysilan dazugegeben. Es war sofort ein Farbumschlag von rotbraun nach grüngelb zu erkennen. Nun wurde die Lösung 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung dunkelgrün färbte. Danach wurde das Dichlormethan fast vollständig abgezogen, mit 25 ml Pentan gefällt und dann auf 75 ml Pentan aufgefüllt. Es war ein gelber flockiger Niederschlag zu beobachten.
Nachdem das Produkt unter Argon abfiltriert war, wurde noch dreimal mit je 25 ml Pentan gewaschen. Um das Produkt von der Fritte zu lösen wurde in Dichlormethan gelöst, das dann vollständig abgezogen wurde. Nach dem Trocknen war das Produkt grün.

Auf diese Weise wurden 161 mg (48,5 % d. Theorie) Rutheniumkomplex 2 erhalten.

<u>³¹</u><u>**P-NMR**:</u>

 δ 38,88 (d, AB, ²J_{PP}=36,29 Hz), 35,63 (d, AB, ²J_{PP}=36,29 Hz)

¹<u>H-NMR:</u>

δ 7,1-7,8 (20H, aromatische Protonen), 3,44 (s, 9H, SiOC*H*₃), -0,02(2H, SiC*H*₂), 2,8 (6H, P(CH₂)₂OC*H*₃)

<u>¹³C-NMR:</u>

δ 128-137 (18C, aromatische C-Atome), 50,7 (3C, Si(OCH₃)₃), 6,7 (1C, SiCH₂)

<u>IR:</u>

 v/cm^{-1} : 3264-3346 (NH, NH₂-Valenzschwingungen), 3053 (aromatische CH₂-Valenzschwinungen), 2935 (aliphatische CH₂-Valentschwingungen), 1433 (CH-Deformationsschwingungen), 1191 (CO-Valenzschwingungen), 1087(SiO) FAB:

m/z: 887,1, 882,1, 847,1, 825,0, 787,1 683,0, 660,0, 659,0, 589,0, 564,0 498,9 468,9, 417,9 391,9, 318,9, 315,0, 286,0, 245,1, 183,0

6.6. Synthese der mit T-silylfunktionalisiertem Diaminodichlorodi-(phosphin)ruthenium(II) 2 modifizierten Kieselgel-Nanopartikel M4

2,6 g Kieselgel wurden zwei Tage zur Aktivierung bei 200°C im Vakuum gehalten. Dann wurde das Kieselgel in 25 ml Dichlormethan im Ultraschallbad suspendiert und eine Lösung von 180 mg Rutheniumkomplex 2 in 10 ml Dichlormethan dazu gegeben. Das Gemisch wurde nun mehrere Tage bei Raumtemperatur gerührt.

Nun wurde das Dichlormethan fast vollständig abgezogen. Das Kieselgel wurde mehrere Male mit ca. 10 ml Aceton gewaschen, indem man nach Zugabe von Aceton ca. 30 min rührte, das Kieselgel wieder absetzen ließ und das Aceton schließlich abpipettierte. ³¹<u>P-Festkörper-NMR:</u> δ 29,0370 (s, 1P, P(C₆H₁₁)₂) ¹<u>H-Suspensions-NMR:</u> δ 1,5237 (s, H₂O), (s,), 4,1291 (NH, NH₂, CH₃, CH₂), 1,3 (CH₂, SiOCH₂CH₂CH₂) 7,2815-7,7754 (aromatische Protonen, s, Lösungsmittel Chloroform)

6.7. Cyclische Voltammetrie

UmdenT-silylfunktionalisiertenDiaminodichlorodi(phosphin)ruthenium(II)2elektrochemisch zu untersuchen wurden cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt.

6.7.1. Lösungsmittel

Bei den cyclovoltammetrische Messungen wurden mehrere Lösungsmittel verwendet.

6.7.1.1. Acetonitril

Das über Calciumchlorid vorgetrocknete Acetonitril wurde dreimal destilliert und anschließend in einem braunen Kolben unter Argonatmosphäre über Aluminiumoxid aufbewahrt.

6.7.1.2. Dichlormethan

Für die Messung von Cyclovoltammogrammen wurde Dichlormethan verwendet, welches vor der Messung durch Destillieren gereinigt wurde. Um den Sauerstoff aus dem Lösungsmittel zu entfernen, wurde die sogenannte freeze-pump-thaw-Technik verwendet.

Dabei wurde der Rundkolben mit dem Dichlormethan in flüssigem Stickstoff getaucht, bis das Dichlormethan gefroren ist.

Nun wurde ungefähr zehn min lang ein Vakuum von etwa 0,1 mbar angelegt und anschließend wird das Dichlormethan im Wasserbad mit ca. 30°C wieder aufgetaut. Diesen Vorgang wiederholt man insgesamt dreimal. Danach wurde das Dichlormethan unter Argon in einem brauen Kolben, der vor Licht schützt, aufbewahrt.

6.7.2. Cyclovoltammetrische Messung

In eine Messzelle, die mit Argon gespült wurde, wurden 20 ml 0,1M Lösung von Tetra-nbutylammoniumhexafluorophosphat, als Leitsalz , in Dichlormethan im Argonstrom gegeben. Als Referenzelektrode wurde eine Ag/Ag^+ -Doppelreferenzelektrode , als Gegenelektrode ein gewundener Platindraht und als Arbeitselektrode eine Platinelektrode im Teflonmantel, die vor der Messung mit Aluminiumoxid (0,3 µm Körnung) poliert wurde, verwendet.

Zunächst wurden die Grundströme im Potentialbereichen von etwa –100 mV bis 600 mV bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten (20 mV/s bis 20000 mV/s) ermittelt, um später Grundstromkorrekturen der Messwerte vornehmen zu können.

Alle Messungen sind gegen den Grundstrom und gegen den Standardwert Ferrocen korrigiert. Um ein Cyclovoltammogramm einer Substanz (Rutheniumkomplex 2, modifiziertes Kieselgel) zu messen gibt man im Argonstrom eine abgewogene Menge an Substanz in die Messzelle und misst wieder bei den obengenannten Vorschubgeschwindigkeiten.

6.8. Elektronenmikroskopische Charakterisierung der modifizierten Platinelektrode

In die Messzelle mit Dichlormethan wurden 44 mg von redoxaktiv beschichtetem Kieselgelpartikeln gegeben und in einem Abstand von 30 min bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s gemessen. Man konnte eine sehr langsame Adsorption der Nanopartikel an die Platinelektrode beobachten. Um die Adsorption der Partikel an die Elektrode zu verbessern, wurde die Zelle über Nacht stehen gelassen und am

folgenden Tag erneut gemessen. Das anschließende Polieren der Platinelektrode ergab, dass die beschichteten Kieselgelpartikel tatsächlich an der Elektrode adsorbierten.

Um die Oberfläche der Platinelektrode mit dem Rasterelektronenmikroskop zu betrachten, wurde als Elektrode ein Platinblech verwendet. Dazu wurde in einem Rundkolben eine Suspension von modifiziertem Kieselgel in Dichlormethan vorbereitet und das Platinblech über Nacht in diese Suspension gehängt. Beim Herausnehmen des Blechs war eine milchig trübe Oberfläche zu erkennen.

7. Zusammenfassung

Es wurden redoxaktive Rutheniumkomplexe an die Oberfläche von Kieselgel-Nanopartikel des Durchmessers 800 nm kovalent angebunden. Dazu wurden die Kieselgelpartikel nach dem Stöber-Prozess hergestellt. Für die Überprüfung des Durchmessers der Nanopartikel diente zunächst eine Untersuchung mit dem Lichtmikroskop. Um die Kieselgel-Nanopartikel genauer zu untersuchen wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen durchgeführt..

Für die Anbindung des Rutheniumkomplexes an das Kieselgel wurden zwei Synthesewege gewählt. Im ersten Syntheseweg wurde zunächst das Diamin [3-(2-Aminoethyl)-aminopropyl]trimethoxysilan durch kovalente Si-O-Si-Bindungen an die Oberfläche der Nanopartikel gebunden. Im nächsten Schritt wurde dann Dichlorobis[(methoxyethyldiphenyl)phosphin]ruthenium(II) **1** an das Aminopropylkieselgel gebunden. Das so neu modifizierte Kieselgel **M3** wurde mit ³¹P-Festkörper-NMR und ¹H-Suspensions-NMR spektroskopisch untersucht.

Syntheseweg Im zweiten wurde zunächst das Diamin [3-(2-Aminoethyl)aminopropyl]trimethoxysilan mit dem Rutheniumkomplex 1 Lösung in zu Rutheniumkomplex 2 umgesetzt. Dieser wurde mit NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Elektrospray, IR-Spektroskopie, UV/VIS-Spektroskopie und Cyclischer Voltammetrie genauer untersucht. Als letzter Schritt wurde der Tsilylfunktionalisierte Diaminodichlorodi(phosphin)ruthenium(II) 2 an die Kieselgeloberfläche gebunden wurde.

Das mit Rutheniumkomplex 2 modifizierte Kieselgel M4 wurde ebenfalls mit den oben genannten Methoden analysiert.

Mit den zwei modifizierten Kieselgelen **M3** und **M4** wurden elektrochemische Messungen mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie durchgeführt. Es konnte in beiden Fällen eine Adsorption der modifizierten Nanopartikel an die Platinelektrode festgestellt werden. Um die Bedeckung auf der modifizierten Platinelektrode bestimmen zu können, wurde eine Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Platinoberfläche gemacht.

Schließlich wurden die zwei Synthesewege verglichen, mit dem Ergebnis, dass Syntheseweg 1 der erfolgreichere von beiden ist, was vor allem durch die ³¹P-Festkörper Messung belegt werden kann.

8. Literatur

- L. C. Sander, K. E. Sharpless, N. E. Craft, and S. A. Wise, Anal. Chem., 1994, 66, 1667-1674
- 2. L. C. Sander, and S. A. Wise, Anal. Chem., 1984, 56, 504
- H.I. Li, N. Perkas, Q.I. Li, Y. Gofer, Y. Koltypin, and A. Gedanken, *Langmuir*, 2003, 19, 10409-10413
- 4. J. Buechele, M. Marzini, H. A. Mayer, Dalton Transactions, 2003, 21, 4107-4114
- E. Lindner, S. Brugger, S. Steinbrecher, E. Plies, M. Seiler, H Bertagnolli, P. Wegner, H. A. Maier, *Inorg. Chim. Acta*, 2002, 327, 54-65
- 6. E. Lindner, W. Wielandt, A. Baumann, H. A. Mayer, U. Reinoehl, A. Weber, T. Ertel, H. Bertagnolli, *Chem. Mater.*, **1999**, 11(7), 1833-1845
- 7. J. Asshauer, I. Halasz, Liebigs Ann. Chem., 1972, 758, 202-208
- 8. W.Stöber, A.Fink, E.Bohn, J. Colloid Interface Sci, 1968, 26, 62
- B. Schetter, Diplomarbeit: "Synthese und Charakterisierung von Kieselgel-Nanopartikeln mit Ferrocenmodifikation und einiger neuer N,N'-disubstituierter Ferrocenoylharnstoffderivate", Universität Tübingen, Juni 2003
- 10. R. W. Murray, P. R. Moses, L. Wier, Anal. Chem., 1975, 7(12), 1882-1888
- 11. J. R. Lenard, R. W. Murray, J. Electroanal. Chem., 1977, 78, 195-201
- Z. L. Lu, K. Eichele, I. Warad, H. Mayer, E. Lindner, Z. j. Jiang, V. Schurig, Z. anorg. Allg. Chem., 2003, 629 (7-8), 1308-1315
- 13. R. Noyori, T. Okhuma, Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40, 40-73
- 14. R. Noyori, T. Okhuma, Angew. Chem., 2001, 113, 40-75
- 15. R. Noyori, Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 2008-2022
- 16. R. Noyori, Angew. Chem., 2002, 114, 2108-2123
- 17. E. Yu Katz, A. A. Solovev, J. Electroanal., 1989, 261(1), 217-222
- L. Bergmann, C. Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik*, *Optik*, de Gruyter, Berlin-New York, **1993**
- 19. Mündliche Mitteilung von Stefan Steinbrecher
- 20. www.cis.tugraz.at/felmi/sem.html
- 21. www.physik.uni-ulm.de
- 22. D. Haarer, H. W. Spies, *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*, Steinkopff Darmstadt, **1995**
- 23. H. Günther, NMR-Spektroskopie, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1999

- 24. C. Hellriegel, Dissertation, "Untersuchung von molekularen Erkennungsprozessen in Interphasen mit modernen Methoden der High-Resolution-(HR) und HR-MAS-Suspensions-NMR-Spektroskopie", Universität Tübingen, 2001
- 25. M. Hesse, H. Maier, B. Zeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*,
 5. Aufl., Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1995**
- 26. F. Lottspeich, H. Zorbas, *Bioanalytik*, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg Berlin, **1998**
- 27. A. B. Nielsen, P. Hvelplund, S. B. Nieslsen, *International Journal of Mass Spectrometry*, **2004**, 232(1), 79-82
- 28. www.thch.uni-bonn.de/pc/bargon/sensorik/E_Spray.htm
- 29. J. Heinze, Angew. Chem., 1993, 105, 1327-1349
- 30. B. Speiser, Chem. in uns. Zeit, 1981, 15, 62-67
- B. Speiser in *Bioanalytische und biochemische Labormethoden*, K. E. Geckler, H. Eckstein, Braunschweig, Wiesbaden, 1998, 301-370
- 32. K. Unger, H. Giesche, J. Klingel, Offenlegungsschrift, 1987, DE 3616 133 A1
- E. Kaiser, R. L. Colescott, C. D. Bossinger, P. I. Cook, Anal. Biochem., 1970, 34, 595-598
- C. Nachtigal, S. Al-Gharabli, K. Eichele, E. Lindner, H. A. Mayer, *Organometallics* 2002, 21, 105-112.
- E. Lindner, H. A. Mayer, I. Warad, K. Eichele, J. Organomet. Chem. 2003, 665, 176-185.
- 36. C. Amatore, Y. Bouret, E. Maisonhaute, J. I. Goldsmith, and H. D. Abruna, *Chem. Eur. J.*. **2001**, 7, 2206-2226
- 37. Mündliche Mitteilung von Michaela Reginek
- A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101 Aufl., Walter de Gryter, Berlin - New York, **1995**
- 39. E. Eichhorn, A.Rieker, B.Speiser, Anal. Chim. Acta, 1992, 256, 243-249
- 40. Mündliche Mitteilung von Filip Novak
- 41. Mündliche Mitteilung von Gerd Fischer
- 42. C. Tittel, Dissertation, Universität Tübingen, in Vorbereitung