

1. Einleitung

Der 17. Kongress des "World Energy Councils" (WEC) mit dem Titel "Konzepte für eine tragfähige Zukunft" hat uns die Dringlichkeit der ungelösten Energie- und Umweltproblematik erneut vor Augen geführt: „Es wird geschätzt, daß der Bedarf an Elektrizität bis zum Jahr 2020 um mehr als 50% steigen wird“. Die zunehmende Urbanisierung der Dritten Welt wird neben sozialen und ökologischen Schwierigkeiten zum sprunghaften Anstieg des globalen Energiebedarfs führen. Da uns derzeit kein Patentrezept vorliegt, werden wir darauf angewiesen sein, den Bedarf durch mehrere Energieträger zu decken. Dazu ist die intensive Erforschung regenerativer Energien unverzichtbar. Die Natur macht uns vor, wie man Sonnenlicht benutzen kann, um aus Kohlendioxid und Wasser energiereiche Kohlenhydrate herzustellen. Dafür haben die grünen Pflanzen im Laufe der Evolution einen effektiven Apparat entwickelt. Der primäre Schritt der Photosynthese, die lichtinduzierte Ladungstrennung, wird von zwei großen intrinsischen Proteinkomplexen, den Fotosystemen I und II durchgeführt. Das Fotosystem I katalysiert einen transmembranen Elektronentransfer vom Plastocyanin/Cytochrome c auf der lumenalen Seite zum Ferredoxin auf der stromalen Seite der Thylakoidmembran durch eine Kette von Elektronenüberträgern („electron carrier“). Unter Verwendung biologischer Membranen werden energiereiche Reaktanden räumlich getrennt, um die Rückreaktion zu Gunsten der schließlichen Reduktion von Kohlendioxid zu unterbinden. Die zur Bildung von NADH benötigten Elektronen werden durch die simultan ablaufende Photooxidation von Wasser bereitgestellt. Dieser Prozess läuft am Reaktionszentrum des Photosystem II ab. Nach Absorption eines Photons erfolgt ein sehr schneller abwärtsgerichteter Elektronentransfer vom angeregten Chlorophyll über eine Redoxkette, an der Pheophytin als primärer Akzeptor beteiligt ist. Zur Regeneration des fotooxidierten Chlorophylls dient ein Tetramangan-Cluster als Elektronendonator, der vier Elektronen schrittweise transferiert, um anschließend durch die Oxidation zweier Wassermoleküle wiederhergestellt zu werden.

Ein Nachbau des Photosyntheseapparates, der Wasserstoff und Sauerstoff erzeugt, ist nicht zu realisieren. Biomimetische Wege zur künstlichen Photosynthese sind nicht darauf ausgerichtet die Natur zu kopieren, sondern wichtige Prinzipien zu adaptieren. Ein wesentliches Problem der künstlichen Photosynthese ist die notwendige Trennung reaktiver Redoxpaare, da die primären Reaktionsprodukte in Lösung sehr schnell zurückreagieren. Die Natur setzt dafür Redoxketten ein, in denen die reaktiven Zentren durch Membranen getrennt sind.

Durch die Herstellung einfacher Modellsysteme aus nicht-kovalenten Verbindungen versuchen organische Chemiker auf dem Gebiet der supramolekularen Chemie wichtige biologische Prozesse,

wie Photosynthese, Atmung, Reizleitung nachzuahmen, welche nahezu alle an Membranen ablaufen.

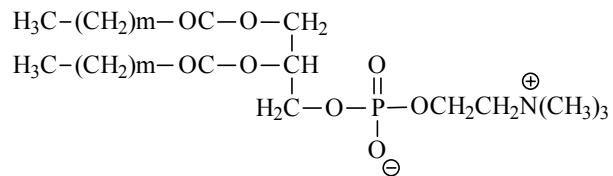


Abb. 1: z.B. Dipalmitylphosphatidylcholin (Lecithin) $n,m = 14$

Die biologische Zellmembran besteht aus einer molekularen Doppelschicht (engl. bilayer lipid membrane, BLM) wasserunlöslicher Lipide, wie z.B. Lecithin (Löslichkeit $< 10^{-10}$ M), Cholesterin (30-50 Mol-%) und Membranproteinen (20-50% Volumen). Hydrophile Kopfgruppen grenzen die von den Alkylketten geprägte hydrophobe Phase gegen das wäßrige Medium ab. Das von *Singer* und *Nicolson* entwickelte „fluid mosaic model“ beschreibt die aus Phospho- und Glycolipiden gebildete Lipid-Doppelschicht als Matrix für integrale und an der Oberfläche gelegene Proteine, die in lateraler Richtung frei diffundieren können. In der Membran herrscht ein hohes Maß an molekularer Beweglichkeit, alle Alkylreste sind segmentiell beweglich, Kettenglieder können Knicke bilden und ganze Moleküle von der einen Seite der Matrix zu anderen wechseln (flip-flop).

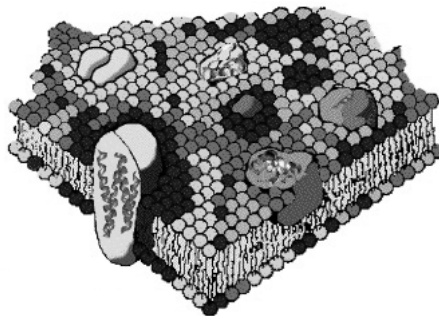


Abb. 2: Das Modell einer biologischen Zellmembran nach Singer und Nicolson (1972)

Bei der Ultraschallbehandlung von Lecithin in Wasser erhält man eine haltbare Suspension aus zellähnlichen Aggregaten, die man Vesikel nennt. Vesikel (lat. Bläschen) sind sphärische, ein- oder mehrschaligen Aggregate, bestehend aus Lipid-Doppelschichtmembranen, die einen wäßrigen Innenraum einschließen. Die Selbstorganisation solcher zweikettigen Amphiphile wird durch den entropisch begründeten hydrophoben Effekt in Verbindung mit der außerordentlich geringen Löslichkeit des Monomers forciert. Diese langlebigen Aggregate lassen sich durch Transmissions-

Elektronenmikroskopie (TEM) detektieren und sind im Falle der steifen karotinoid Amphiphile sogar in fester, wasserfreier Form isoliert worden [1].

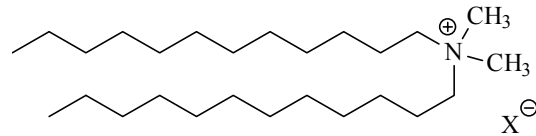


Abb. 3: DIDO, das erste synthetische Amphiphil, das in Wasser Vesikel bildet [2].

Selbstorganisation ist die klassische Bezeichnung für die Bildung von molekularen Aggregaten aus Amphiphilen in Wasser [3]. Diese Bezeichnung wird für Vorgänge benutzt, die zu molekularen Aggregaten mit sphärischer oder planarer Hülle führen. In solchen Aggregaten führt das Zusammenspiel von ungerichteten Abstoßungskräften zwischen den Kopfgruppen mit statistischen Entropieeffekten und ungerichteten van-der-Waals-Wechselwirkungen der Alkylgerüste zu Partikeln mit kleinstmöglicher Oberfläche. Die Vorsilbe „Selbst“ bringt die Entropiekontrolle des Organisationsprozesses zum Ausdruck.

In konzentrierter wässriger Lösung von Amphiphilen mit nur einer Oligomethylenkette bildet sich eine andere Form sphärischer Selbst-Organisate, Micelle genannt. Micellen sind kurzlebige kugelförmige Detergenztröpfchen mit hydratisierter Oberfläche, die bisher nur in Lösung stabil waren. Die verhältnismäßig hohe Löslichkeit der micellenbildenden Amphiphile erzwingt die Bildung der kleinstmöglichen Kugel, welche sich im Gleichgewicht mit dem Monomer befindet.

Zur Detektion ist cryo-TEM erforderlich, bei der die Aggregate zusammen mit dem Wasservolumen in flüssigem Ethan blitzartig eingefroren werden. Die Micellenbildung geht mit einer plötzlichen Veränderung der physikalischen Eigenschaften einher. Diese werden zur Messung der kritischen Micellenkonzentration (critical micellar concentration, CMC) herangezogen. Die kritische Micellenkonzentration solcher Detergentien, unterhalb derer nur Monomere gelöst sind, liegt bei 10^{-2} bis 10^{-3} M und ist damit erheblich höher als die CMC von Vesikelbildnern ($<10^{-5}$ M). Die Struktur einer Micelle läßt sich durch das Gittermodell („lattice micelle“) wiedergeben. [4] Die mathematische Betrachtungsweise geht von raumerfüllender Besetzung eines gekrümmten Gitters mit Alkylsegmenten aus.

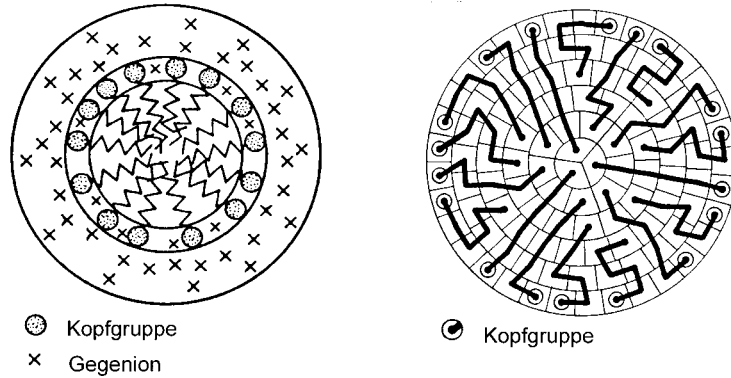


Abb. 4 und 5: Hartley: klassische Micelle von 1948 (links), Flory und Dill: Gittermicelle von 1981 (rechts)

Wird die Amphipilkonzentration einer micellaren Lösung stark erhöht, organisieren sich die Micellen oberhalb der zweiten CMC zu zylindrischen Aggregaten (zylindrische Mesophasen).

Als künstliche Membransysteme könnten Vesikel, Micellen, zylindrische Mesophasen, molekulare Landschaften, etc. zur Separation von reaktiven Zwischenprodukten benutzt werden. Darüberhinaus gibt es viele weitere Prinzipien, die man von biologischen Systemen auf künstlichen Verfahren übertragen möchte (Biomimese), z.B. die Verwendung von komplexen Farbstoffen als Photosensibilisatoren, Stoffaustausch durch transmembrane Kanäle oder die schrittweise Oxidation eines reversiblen, mehrzentrigen Akzeptors zu einer Oxidationsstufe, die Wassermoleküle auf einmal oxidieren kann. Zur photolytischen Wasserspaltung in Modellsystemen eignen sich die langzeit-stabilen Bipyridylkomplexe des Rutheniums und Osmiums besser als das oxidationsempfindliche, schnell ausbleichende Chlorophyll.

$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$, die Stammverbindung derartiger Komplexe, ist ein potentieller Sensibilisator für die solare Wasserspaltung. Während Wasser im sichtbaren Spektralbereich transparent ist, kann das wasserlösliche, kinetisch stabile orangerote Salz sichtbares Licht ($\lambda_{\text{max}}=452 \text{ nm}$) einfangen und für die künstliche Photosynthese von Brennstoffen oder Elektrizität benutzen.

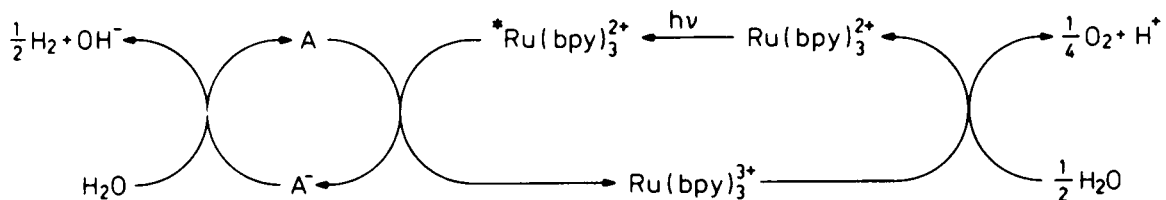


Abb. 6: Modell der solaren Photolyse: Ein Photosensibilisator, wie z.B. $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, wandelt Sonnenlicht in chemische Energie die mittels Akzeptor A zur Spaltung des Wassers in seine Elemente benutzt wird.

Bei Raumtemperatur kommt es nach Lichtabsorption zu einer intensiven Emission im roten Bereich des sichtbaren Spektrums ($\lambda_{em}=620\text{nm}$) mit einer Quantenausbeute von ca. 4%. Das angeregte $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ kann sowohl Reduktionsmittel als auch Oxidationsmittel sein. Der Grund dafür ist ein intramolekularer Charge-Transfer-Übergang, bei dem ein energiereiches Elektron des angeregten Rutheniums in einen Bipyridyl-Liganden übertragen wird. Von dort kann das angeregte Elektron mittels Platin auf reduzierbare Verbindungen, z.B. Protonen übertragen werden [5]. Andererseits hat das Metall im angeregten Zustand formal die Oxidationsstufe +III angenommen, die durch Reduktionsmittel wieder aufgefüllt werden kann und ist sonst ein Oxidationsmittel. Die angestrebte Wasserspaltung läßt sich der Übersichtlichkeit halber in zwei Halbzellreaktionen aufteilen.

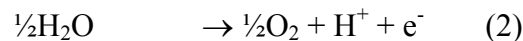
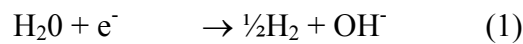


Abbildung 7: Wasserspaltung

Bei $\text{pH} = 0$ beträgt das Standardpotential der ersten Gleichung 0 V und das der zweiten 1,23 V. Aus diesem Grund muß das Oxidationspotential des Trisbipyridylrutheniumkomplexes (Oxidation mittels $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$) höher als 1,23 V sein, während das Reduktionspotential (Reduktion durch den angeregten Zustand von $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$) niedriger als 0 V zu sein hat. Die thermodynamischen Kriterien für eine Wasserspaltung sind hier erfüllt. Das Standardpotential $E^0\{\text{Ru(II)}/(\text{III})\}$ beträgt 1,26V und das Potential des angeregten Zustands $E^0\{\text{Ru(II)}^*/\text{Ru(III)}\}$ wird mit $-0,86\text{ V}$ angegeben [5].

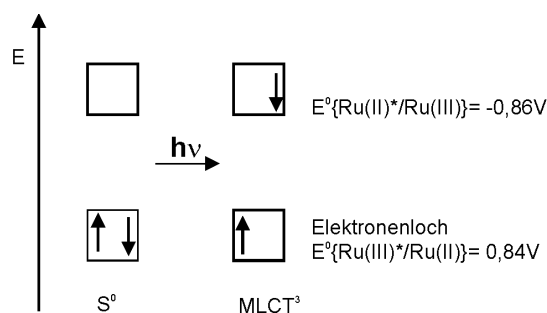


Abb. 8: Die Redox Eigenschaften im angeregten Zustand

Für eine Realisierung müssen aber noch kinetische Kriterien erfüllt sein. Man benötigt einen externen Elektronenakzeptor, der den Elektronentransfer hoch effizient gestaltet, sodaß die positiven und negativen Ladungen voneinander getrennt sind, bevor eine Rückreaktion die

Anregungsenergie eliminieren kann. Dafür kommen z.B. Co(II/III)-Käfigkomplexe [6] oder Viologene in Frage. Das $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ /Viogen-System ist sowohl in Lösung als auch in supramolekularen Systemen häufig verwendet worden. Blaue Viologenradikale reduzieren Wasser in Gegenwart von kolloidalem Platin, TiO_2 oder Rhodiumkatalysatoren [7] zu molekularem Wasserstoff.

Das dabei gebildete $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ Molekül ist ein starkes Oxidationsmittel, mit dem man prinzipiell Wasser zu Sauerstoff oxidieren kann. [8] Mit begrenztem Erfolg sind dazu $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}$ als irreversible Akzeptoren („Elektronenvernichter“) ausprobiert worden. Außerdem ist Ru(III) recht instabil, deshalb muß das Elektronenloch auf einen geeigneten Hilfsstoff („relay species“) übertragen werden, der die Wasseroxidation katalysieren kann. Die photoelektrokatalytischen Methoden, welche auf der Verwendung von beschichteten Photoelektroden beruhen sind nicht besonders effektiv (z.B. $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in Nafion-Membran, Platin und trinukleare μ -oxo-Rutheniumkomplex auf ITO-elektrode). Auch die Versuche mit Mangankomplexen als Katalysatoren, in Anlehnung an die Natur, haben bis heute zu keinem durchschlagenden Erfolg geführt. [9] Auf diesen Wegen sind bis heute keine brauchbaren, künstlichen Systeme zur Wasserphotolyse hergestellt worden. Die farbstoffsensibilisierten Titanoxid-Photozellen von Grätzel sind offensichtlich besser geeignet. [10]

Y-Zeolithe (Hohlraumdurchmesser 13A) wurden zur Einlagerung von Rutheniumkomplexen benutzt, weil deren Stabilität und die Lebensdauer des angeregten Zustands positiv beeinflusst wird. Im angeregten Zustand werden antibindende Orbitale des Liganden bevölkert, was gleichbedeutend mit einer Dehnung und Schwächung der Komplexbindung ist. Dieser unerwünschte Effekt wird in der Zeolithe-Pore verhindert [11]. Leider fehlen ihr die osmotischen Eigenschaften einer Lipidmembran, weswegen sie zur räumlichen Abschirmung reaktiver Zwischenprodukte nicht in Frage kommt.

Micellen scheiden dafür ebenfalls aus, da diese zu kurzlebig sind. Eigentlich kommen dafür nur die Doppelschichtmembranen von Vesikeln in Betracht. Viele Studien über den Elektronentransfer an der Vesikelmembran basieren auf der Einlagerung redoxaktiver Komponenten in Phosphat-Vesikel. [12] Dort ist der eingelagerte Farbstoff einem Diffusionsprozess unterworfen. Almgren hat die Abklingkurven von eingelagertem $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in Hexadecylphosphatvesikeln durch Fluoreszenzlöschung mit Methylviologen untersucht und Lebensdauern für zwei fluoreszierende Ruthenium-Spezies ermittelt, von denen nur die Moleküle an der Außenseite der Membran durch Viologen gelöscht werden können, wogegen die Moleküle im hydrophoben Bereich unangetastet blieben.

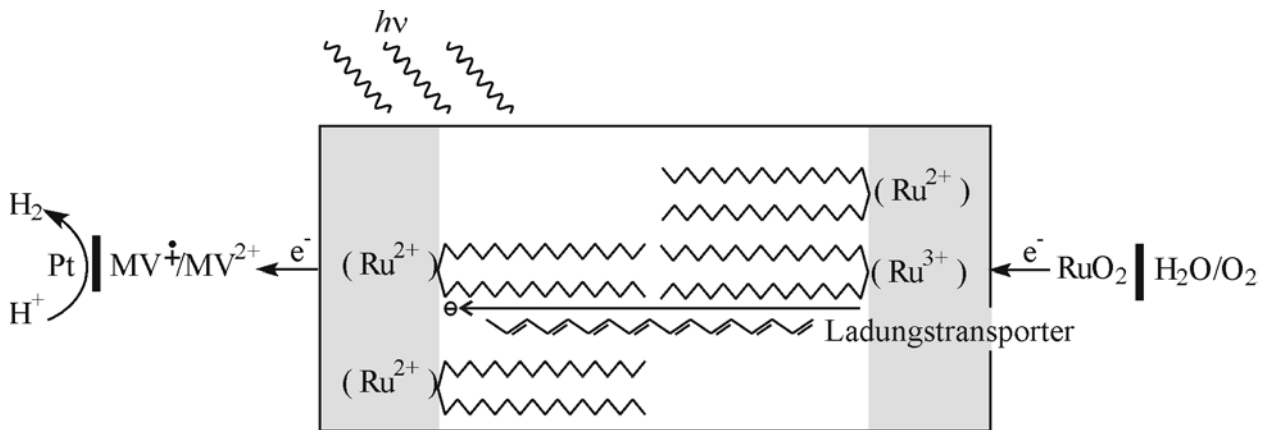


Abb. 9: Modell der Wasserphotolyse (fiktional)

Will man ein Membransystem zum gerichteten Elektronentransfer dergestalt nutzen, daß zwei Halbzellen räumlich getrennt aber stofflich verbunden bleiben, so spricht einiges dafür, die Membran aus der photoaktiven Komponente herzustellen. Allerdings ergeben sich dabei zwei Schwierigkeiten, zum einen wird die Richtung des vektoriiellen Elektronentransfers in einer symmetrischen Membran bestenfalls dadurch beeinflußt, daß die Vesikel an der Außenseite mehr Photonen absorbieren können als innen und zum anderen werden dafür langkettige Amphiphile mit zwei hydrophoben Dipalmityl- oder Distearylresten benötigt. Deshalb wäre ein transmembraner Elektronentransfer nur in Anwesenheit von membranlöslichen „Shuttle“-Molekülen oder eingelagerten membrandurchspannenden Polyenen denkbar. Andererseits ließen sich BLM-Vesikel mit Tris(bipyridyl)ruthenium-Kopfgruppen aufgrund ihrer Oberflächenladung auch für eine Halbzellenreaktion nutzbringend anwenden, weil die Coulombabstoßung eine Rückreaktion bei kationischen Akzeptoren (z.B. Viologenradikalen) äußerst unwahrscheinlich werden läßt.

Außerdem könnte man die Oberfläche der lumineszierenden Vesikel mit lumineszierenden Molekülen bedecken, die einen energieärmeren Anregungszustand besitzen (beispielweise dem Triplett-Zustand des Anthracens [13] oder dem MLCT-Zustand eines Osmium(II)-bipyridyls), um Anregungsenergie, welche vom Aggregat großflächig absorbiert wird, durch Energietransfer für Gastmoleküle nutzbar zu machen, was dem Modell einerlichtsammelnden Antenne entspräche.^{*)}

Für diese und andere Zwecke sind synthetische Vesikelmembranen eines derivatisierten Trisbipyridinruthenium(II)-Komplexes dringend erforderlich. Bei einem angenommenen Volumen der komplexen Kopfgruppe von ca. 3-4 nm³, benötigt man für diese Aufgabe ein Amphiphil mit zwei hydrophoben Ketten, die 20-30 nm lang sein sollten.

^{*)} Lichtfalle der grünen Pflanzen

Seit Ende der 70-er Jahre sind einige amphiphile Rutheniumkomplexe synthetisiert worden, mikroskopische Aufnahmen supramolekularer Aggregate sind nicht bekannt.

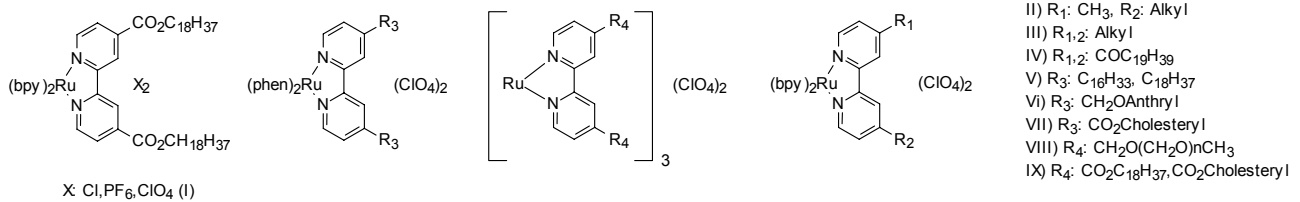


Abb. 10: Ru²⁺-Amphiphile aus der Literatur

Auf dem Langmuir-Trog lassen sich von diesen Amphiphilen Monofilme erzeugen. Sprintschnick, Seefeldt und Johansson haben solche Monoschichten untersucht und gezeigt, daß ihre Π -A-Isotherme sehr stark von der Subphase abhängen. [14] Die stabilsten Filme bildet das $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ Derivat mit zwei Carboxyoctadecylketten auf einer ClO_4^- - oder PF_6^- -haltigen Unterphase. Dichte Filme werden bereits bei einem Oberflächendruck von nur 10nN/m gefunden, wobei die molekulare Oberfläche etwa $85\text{Å}^2/\text{Molekül}$ beträgt. [15] Dieser Monofilm können durch Langmuir-Blodgett-Technik von einer $\text{CdCl}_2/\text{NaHCO}_3$ Unterphase auf Quarzglas übertragen werden. Ende der 70-er Jahre hat diese Monoschichtassemblage auf Cadmiumarachidat beschichtetem Quarzglas für Aufsehen gesorgt, weil damit angeblich Wasser gespalten worden ist. Diese Experimente konnten jedoch nie reproduziert werden. [14b] Johansson et. al. haben zur Untersuchung des Energietransfers mehrlagige LB-Filme hergestellt. Dazu sind Assemblagen zweier unterschiedlicher Rutheniumamphiphile mit und ohne Arachidatlayer zwischen den Chromophoren untersucht worden. Es zeigt sich, daß die Energieübertragung zwischen den Amphiphilen auch bei geringer spektraler Überlappung wegen einer Beteiligung der Alkylketten über eine Distanz von 50 Å noch effizient sein kann. [14c]

Chelatisierende Micellen und Vesikel sind selten untersucht worden. Wäßrige Suspensionen von Dihexadecyl-N,N-ethylendiamin-N,N'-diessigsäure ergeben bei der Ultraschallbehandlung stabile Vesikel, welche auf ihrer Oberfläche Kupfer(II)- und Eisen(III)-Ionen komplexieren können, ohne daß die Vesikel ausfallen.[16]

Metallhaltige Polymere und Dendrimere sind weitaus gängiger. Sternförmige Polymere mit komplexiertem Ru(II) oder Fe(II) als Kern lassen sich beispielsweise durch Polymerisation von Oxazolin mit $[\text{M}(\text{bipy}(\text{CH}_2\text{Cl})_2)_3]^{2+}$ (M= Ru,Fe), den Komplexen des Bis-6,6'-(chlormethyl)-bipyridins, als Initiator herstellen. Bei einer elektrochemischen Reduktion des Fe(II)- oder Ru(II)-Komplexes erhält man dünne polymere Filme auf der Elektrodenoberfläche. [17] Klingelhöfer et. al. haben stabile Dispersionen nanometergroßer Palladiumkolloide in Micellen des Blockpolymers

Polystyrol- β -polyvinylpyridin hergestellt. Sie sind leichtlöslich in Toluol und eignen sich als Palladiumkatalysator für die Heck-Reaktion, einer C-C-Kupplung von Arylbromiden mit Olefinen. Akzeptorsubstituierte Aromaten sind auf diese Weise in hoher Ausbeute vinyliert worden. [18]

In dieser Arbeit werden Synthesen amphiphiler Metallkomplexe aus Dipyridylketon und Malonester beschrieben, die in Wasser stabile Doppelschichtmembranen ausbilden. Sie sollen die photochemischen Eigenschaften der Rutheniumbipyridyle mit den membranbildenden Eigenschaften langkettiger Malonester-Amphiphile verbinden. Als einfachster direkter Zugang bietet sich dafür die Knoevenagel-Kondensation an. Die Stobbe-Kondensation käme als alternativer Weg, der zu Bernsteinsäurederivaten führt, in Frage.

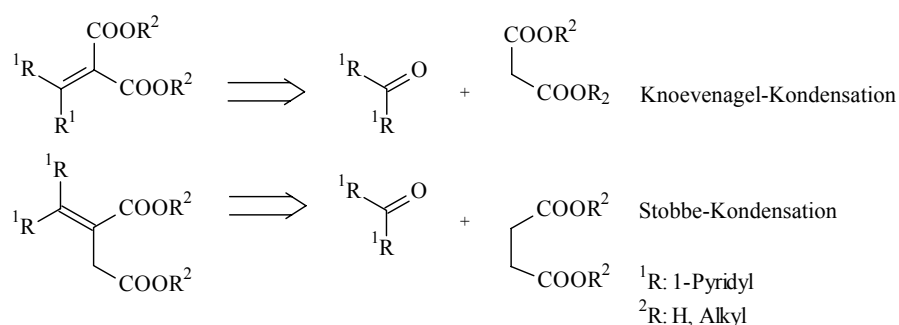


Abb. 11: Syntheseplanung

Malonsäure wird als Synthesebaustein ausgewählt, weil in der Literatur zahlreiche Beispiele von Vesikelbildnern auf Basis langkettiger Malonsäurediester, insbesondere mit Stearyl- und Palmylresten, beschrieben sind. [4b] Die bekannteste Methode zur Synthese von stabilen Ru²⁺-Chelaten mit der gewünschten Stöchiometrie ist die Ligandenaustauschreaktion von Bis(2,2'-bipyridin)dichlororuthenium(II) in Alkohol.

Ziele meiner Arbeit sind Synthesen von amphiphilen Ru²⁺-Komplexen aus Derivaten des 2,2'-Bipyridins, die Synthese der Komplexe zu nichtkovalenten Aggregaten mit Doppelschichtmembranen in Wasser, eine Charakterisierung durch Elektronenmikroskopie, die Untersuchung spektroskopischer Eigenschaften und die Prüfung, ob sie sich für Elektronen- oder Energietransferprozesse eignen (z.B. in Hinblick auf den möglichen Einsatz als Photosensibilisator oder Farbstoffkomponente der Grätzelzelle). Durch Langmuir-Blodgett-Technik oder Dipcoating-Verfahren lassen sich Monofilme oder Multischichten auf nackten bzw. beschichteten Trägern aufziehen. Auf diese Weise können Multischichten (Multilayer Assemblagen) hergestellt werden, die zu Funktionseinheiten mit neuen Eigenschaften werden. [19]

Im Laufe dieser Arbeit hat sich gezeigt, daß amphiphile Metallkomplexe interessante supramolekulare Materialien mit faszinierenden strukturbildenden Eigenschaften sind, die als potentielle Bausteine für photochemisch oder katalytisch aktive supramolekulare Funktionseinheiten in Frage kommen. Und daraus hat sich die Frage nach der Generalisierbarkeit ihrer Assemblagen ergeben. Dafür bieten sich Eisen(II)-, Osmium(II)-, Platin(II)- und Palladium(II)-Bipyridyle als Vergleiche an, weil sie von ihrer Stabilität und Reaktionsfähigkeit her den Verbindungen des Rutheniums ähnlich sind. Vesikuläre Suspensionen amphiphiler Palladium(II)-Komplexe könnten bei diskreter Reduktion von einzelnen Atomen in der äußeren Membran katalytische Aktivität im wäßrigen Medium erhalten. In der Literatur sind Beispiele für katalysierte Kupplungen und Hydrierungen an stabilisierten Kolloiden im wäßrigen Medium beschrieben. [20]