

11 HPLC-Messungen zur Degradation von Injektionszellen

11.1 Einleitung und Literaturüberblick

Es wurde angenommen, daß die bei den maskenbelichteten Injektionszellen beobachtete lichtabhängige Degradation auf einem Prozeß beruht, der über eine chemische Reaktion den Sensibilisator (Ru535) so verändert, daß die Effizienz der Elektroneninjektion in den Halbleiter vermindert wird.

Auch in anderen, in der Literatur beschriebenen Untersuchungen wurden Hinweise auf Reaktionen oder Zerfallsprozesse des Farbstoffs unter Belichtung gefunden, die das Auffinden von Degradationsprodukten mit der Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC: High Pressure oder High Performance Liquid Chromatography) erfolgversprechend erscheinen ließen.

Aus FTIR-Messungen (FTIR: Fourier Transformations Infrarot) der mit Ru535 sensibilisierten TiO_2 -Schicht wurde auf einen Verlust von dcbpy-Liganden (dcbpy = 4,4'-Dicarboxy-2,2'-bipyridin) geschlossen [1]. Dabei wurde während der Belichtung der Zellen in situ die Abnahme der IR-Absorptionen bei 1985 und 2104 cm^{-1} , sowie die Zunahme der Absorption bei 2013 cm^{-1} beobachtet. Die abnehmenden Absorptionsbanden wurden den $\text{C} \equiv \text{N}$ Schwingungen der Isothiocyanatgruppe des Farbstoffs zugeordnet. Dagegen konnte die zunehmende Absorption bei 2013 cm^{-1} in Vergleichsexperimenten mit freiem Thiocyanat und Ruthenium-Thiocyanat Komplexen im verwendeten Elektrolyten nicht zugeordnet werden und wurde daher einem Produkt zugeschrieben, das durch den Verlust von dcbpy-Liganden entstanden sein soll. Versuche mit Isothiocyanaten wurden in den Vergleichsexperimenten aber nicht durchgeführt. Bei zunehmenden Iodidkonzentrationen verringerten sich die beobachteten Veränderungen im FTIR-Spektrum erheblich. In diesen Untersuchungen wurde ein Elektrolyt aus 0.5 M Tetrapropylammoniumperchlorat in Propylencarbonat mit unterschiedlichen Anteilen von KI verwendet.

In einer anderen Arbeit [218] wurde bei Ru535 die photoinduzierte Bildung des Dicyanokomplexes durch Schwefelverlust der Isothiocyanatliganden beobachtet. Dies war mit einer Blauverschiebung des Absorptionsspektrums verbunden. Dabei lag das Absorptionsmaximum in Ethanol nun bei 493 nm, gegenüber 534 nm bei Ru535. Auch

bei an TiO_2 adsorbiertem Ru535 wurde die Bildung des Dicyanokomplexes unter Belichtung gefunden, wenn kein Iodid als reduzierendes Agens in der Lösung vorlag.

Weitere Reaktionen wurden in der Literatur [184, 218] mit dem ähnlichen Komplex $\text{K}[\text{Ru}(\text{II})\text{LL}'(\text{NCS})]$ ($\text{L} = \text{dcbpy}$ (s.o.); $\text{L}' = \text{bmipy} = \text{bis-(1-methyl-benzimidazolyl-2-yl)-2,6-pyridin}$) beschrieben, bei dem der dreizählige Ligand bmipy ein dcbpy und ein NCS^- des Ru535 ersetzt. Die in den Reaktionen mit diesem Komplex aufgefundenen Produkte wurden mit ^1H -NMR charakterisiert. Auch hier wurde die Photoreaktion zum Cyanokomplex beobachtet. In Gegenwart von NaI (20 g/l) trat ein Ligandenaustausch der Isothiocyanatoliganden gegen Iodid auf, wodurch das Absorptionsspektrum rotverschoben wurde. Iodo- und Cyano-komplexe lagen hier nebeneinander vor. Bei Erwärmung einer methanolischen Lösung mit 20 g/l Iodid auf 70°C trat ein Ligandenaustausch mit Iodid und eine Isomerisierung unter Bildung von Thiocyanatokomplexen auf.

Schließlich wurde in [219] an dem zu Ru535 ähnlichen Komplex $\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2$ in DMF der lichtinduzierte Austausch eines SCN -Liganden gegen DMF beobachtet.

Für die eigenen Messungen standen leider nur noch vier Ru535-sensibilisierte Injektionssolarzellen (Z93, Z94, Z95, Z103) zur Verfügung, die in einer Serie von Bernd Macht hergestellt und für einen Monat im Sonnensimulator bei 100 mW/cm^2 mit simuliertem Sonnenlicht belichtet wurden [2]. Bei allen entfärbte sich innerhalb des ersten einmonatigen Belichtungsintervalls der Elektrolyt.

Da dadurch das Iod aus dem Redoxelektrolyten entfernt wurde, und wie in [2] gezeigt wurde, eine lichtinduzierte lokale Degradation nur unter Stromfluß stattfindet, muß für die Zellen eine relativ kurze wirksame Belichtungszeit von unter einem Monat angenommen werden. Falls die an anderen Zellen beobachtete lichtinduzierte Degradation zu einer Bildung von Reaktionsprodukten des Farbstoffs proportional sein sollte, würden durch Vergleich mit den Degradationsmessungen an anderen Zellen (vgl. Abb.10.13 rechts auf S.199 (ohne Elektrolytdegradation)) Produktkonzentrationen von grob geschätzt maximal 5% der Farbstoffkonzentration zu erwarten sein.

11.2 Aufbau und Funktion des HPLC-Gerätes

Die verwendete Versuchsanlage¹ (vgl. Abb.11.1) besteht aus einem Autosampler² für die Probenaufnahme, einer von einem Mikrocontroller gesteuerten Mischpumpe³ für den Eluenten und einem UV/VIS-Spektrophotometer, das mit seinem Photodiodenarray⁴ die fortlaufende Messung von Absorptionsspektren zur Detektion der Produktfraktionen erlaubt. Die gemessenen Spektren werden von einem IBM PC in Abhängigkeit von der Meßzeit registriert und können im Anschluß an die Messung ausgewertet werden.

¹Waters 990; Waters Corp., Milford, MA, USA.

²Merck-Hitachi AS-2000 A; Hitachi High Technologies Europe GmbH, Krefeld.

³Merck-Hitachi L-6200 intelligent pump; Hitachi High Technologies Europe GmbH, Krefeld.

⁴Waters PDA991; Waters Corp., Milford, MA, USA.

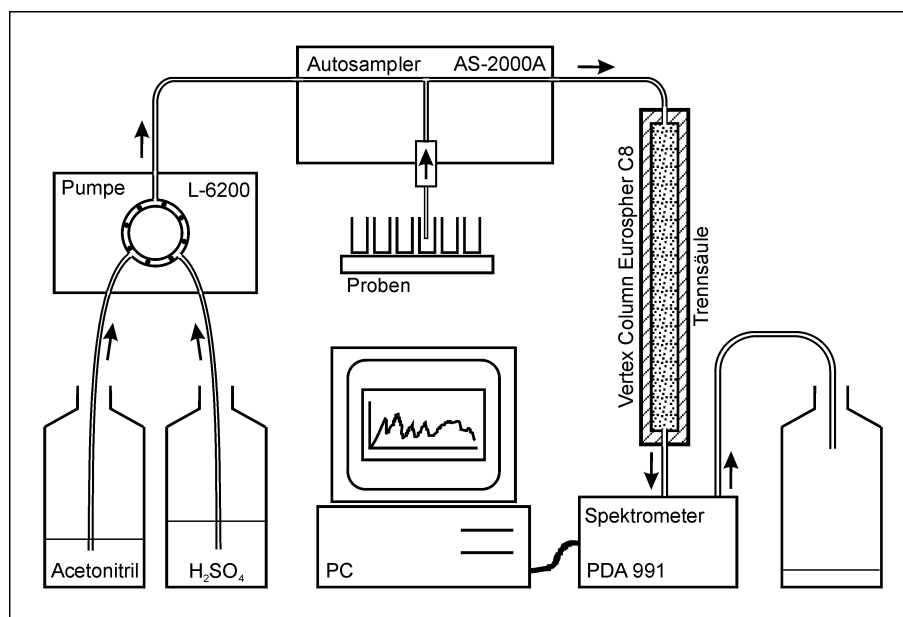


Abb. 11.1: Schematische Darstellung des HPLC-Meßaufbaus (Waters 990).

Die verwendete Trennsäule⁵ besitzt eine Kieselgelfüllung mit einer Korngröße von $5\ \mu\text{m}$ und kann im pH-Bereich von 2,5 bis 7,5 eingesetzt werden. Es handelt sich dabei um eine Reversed-Phase-Säule, bei der die ursprünglich polare, hydrophile Oberfläche mit Octylresten hydrophobisiert wurde. Oberhalb pH 8 muß mit einer Auflösung des Kieselgels und der Hydrolyse der organischen Beschichtung unter Freisetzung von Octanol gerechnet werden.

Beim Durchlaufen der Probensubstanzen wechselwirken die unpolaren Moleküle stärker mit der unpolaren stationären Phase und treten langsamer als die polaren aus der Säule aus.

Als Eluent, der mobilen Phase, wurde eine Mischung von Acetonitril und 0,5 mM Schwefelsäure (\approx pH 3) eingesetzt, wobei die Acetonitrilkonzentration von der Mischungspumpe programmgesteuert mit der Meßzeit linear erhöht wurde. Die Durchführung der Messung in Form dieser Gradienten-Elution erlaubt einen wesentlich schnelleren Versuchsablauf als die Arbeit mit einem reinen Eluenten, da durch die mit der Zeit abfallende Polarität der mobilen Phase die langsamer wandernden unpolaren Substanzen gegen Versuchsende schneller aus der Säule eluiert werden.

11.3 Proben und Probenvorbereitung

Zur Probenherstellung mußten die vier Zellen (Z93, Z94, Z95, Z103) geöffnet werden. Da sich die Surlyndichtungen als sehr stabil erwiesen, war ein mechanisches Aufbre-

⁵Vertex Column Eurospher 100 C8 $5\ \mu\text{m}$; Knauer GmbH, Berlin

chen nicht erfolgreich. Die mittlerweile ausgetrockneten, d.h. elektrolytfreien Zellen wurden auf eine 130°C warme Heizplatte gelegt. Dabei lag die TiO₂-Schichtseite mit der Farbstoffschicht auf der Oberseite und war von der heiß werdenden Unterseite durch einen ca. 0,5 mm breiten Luftspalt getrennt. Nach etwa 20 s wurde die Dichtmasse weich, und die Zellen konnten geöffnet werden.

Die farbstoffhaltige TiO₂-Schicht wurde bei jeder Zelle mit einer neuen Skalpellklinge abgekratzt, wobei ein schmaler Rand zur Surlyndichtung gelassen wurde.

Das erhaltene Pulver wurde in Rollrandgläschen umgefüllt und jeweils mit 10 Tropfen Ethanol abs. versetzt. Es war nur eine sehr schwache Rosafärbung des Ethanols zu beobachten, die sich auch nach längerer Zeit nicht verstärkte. Die TiO₂-Schicht blieb rot gefärbt. Erst nach Zugabe von zwei Tropfen 0,5 M Schwefelsäure löste sich der Farbstoff ab, und die TiO₂-Schicht wurde völlig entfärbt. Nach 7 min im Ultraschallbad und einer Wartezeit von einer weiteren Stunde, wurde in der Ultrazentrifuge abzentrifugiert und die klare, rote Lösung in die Probengläschen für die HPLC-Messungen abgefüllt.

Für die Vergleichsmessungen wurden 1,1 mg von neu bestelltem Ru535⁶ abgewogen und in 50 ml Ethanol abs. gelöst. Zur Verwendung wurde die Lösung noch einmal im Verhältnis 1 : 10 verdünnt.

Die Probengläschen wurden mit Aluminiumfolie umwickelt und dunkel gelagert.

11.4 Durchführung der HPLC-Messungen

Zunächst wurde die Mischpumpe so programmiert, daß, von einem Volumenverhältnis von 20 % Acetonitril und 80 % 0,5 mM Schwefelsäure ausgehend, die Acetonitrilbeimischung innerhalb der folgenden 6 min linear auf 60 % und in den folgenden 7 min bis auf 95 % gesteigert wurde. Danach fiel die Acetonitrilbeimischung innerhalb der folgenden 2 min wieder auf den Ausgangswert von 20 % ab. Dieser Verlauf der Eluentenmischung, der für alle hier beschriebenen Messungen verwendet wurde, ist in Abb.11.2 gezeigt. Die Beimischung entspricht streng genommen nur dem Volumenverhältnis der Acetonitrilkomponente vor dem Mischen, da Volumenänderungen der nicht idealen Mischung zu erwarten sind, die aber vernachlässigt werden.

Die zentrifugierte, klare Probenlösung wurde in die Probenaufnahme gestellt und das gewünschte beizumischende Probenvolumen von 60 µl am Autosampler eingestellt.

Im Meßprogramm des Rechners wurde eine Versuchsdauer von 15 min eingestellt. Während dieser Zeit wurden automatisch alle 0,8 s Absorptionsspektren im Wellenlängenbereich von 200 nm bis 650 nm gemessen.

Nach dem Starten der Messung im PC-Programm M990 wurde der Eluent in der Pumpe gemischt, die Probenlösung am Autosampler dem Eluenten zugefügt und unter einem hohen Druck in der Größenordnung von 100 bar durch die Säule gepreßt.

Nach dem Durchlaufen der Säule wurden die einzelnen Fraktionen im kontinuierlich messenden Spektrophotometer detektiert und in einem Abfallglas aufgefangen.

⁶Ru535; Solaronix SA, Aubonne, Schweiz.

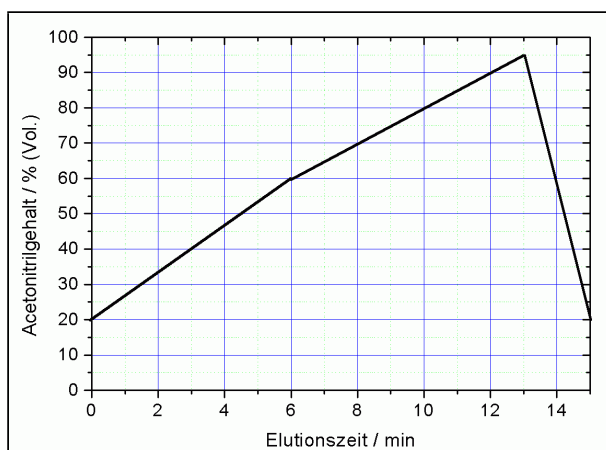


Abb. 11.2: Verlauf der Acetonitrilbeimischung zu 0,5 mM Schwefelsäure im Eluenten.

11.5 Auswertung der Ergebnisse

Für die Auswertung der HPLC-Messungen wurde ein neues Programm, i-HPLC, entwickelt, das im Anhang auf S.287 genauer beschrieben ist. Alle hier gezeigten Ergebnisse wurden mit i-HPLC ausgewertet und dargestellt.

Prinzipiell kann auch das Meßprogramm M990 des HPLC-Meßaufbaus verwendet werden. Wegen der hardwarenahen Programmierung läuft es aber nur auf dem langsamen Meßrechner, einem PC 386 SX-20, und erschwert die Auswertung durch die detailarme Darstellung der Meßdaten in Form von Konturdiagrammen in acht Farben.

Am übersichtlichsten ist die zweidimensionale Darstellung der HPLC-Messung einer Probe, wobei die nacheinander aufgenommenen Absorptionsspektren waagrecht über der Wellenlänge aufgetragen werden. Die Absorption ist farbkodiert dargestellt, so daß jedes Spektrum nur eine waagerechte Linie belegt, und die aufeinanderfolgenden Spektren vertikal übereinander eingezeichnet werden. Dies ist in Abb.11.3 a und zum Vergleich in Abb.11.3 b in einer dreidimensionalen Darstellung derselben Messung gezeigt.

Man erhält damit unmittelbar einen Überblick über die Absorptionsspektren der nacheinander die Säule verlassenden Substanzfraktionen.

Die waagerechten Schnitte der zweidimensionalen Meßdatenmatrix sind die bei der entsprechenden Retentionszeit gemessenen Absorptionsspektren, während die senkrechten Schnitte die bei einer bestimmten Wellenlänge gemessenen Chromatogramme sind.

11.5.1 Übersicht über die HPLC-Messungen

Einen Überblick über die HPLC-Messungen der aus den vier Zellen (Z93, Z94, Z95 und Z103) extrahierten Farbstoffproben, der Vergleichslösung aus Ru535 in Ethanol

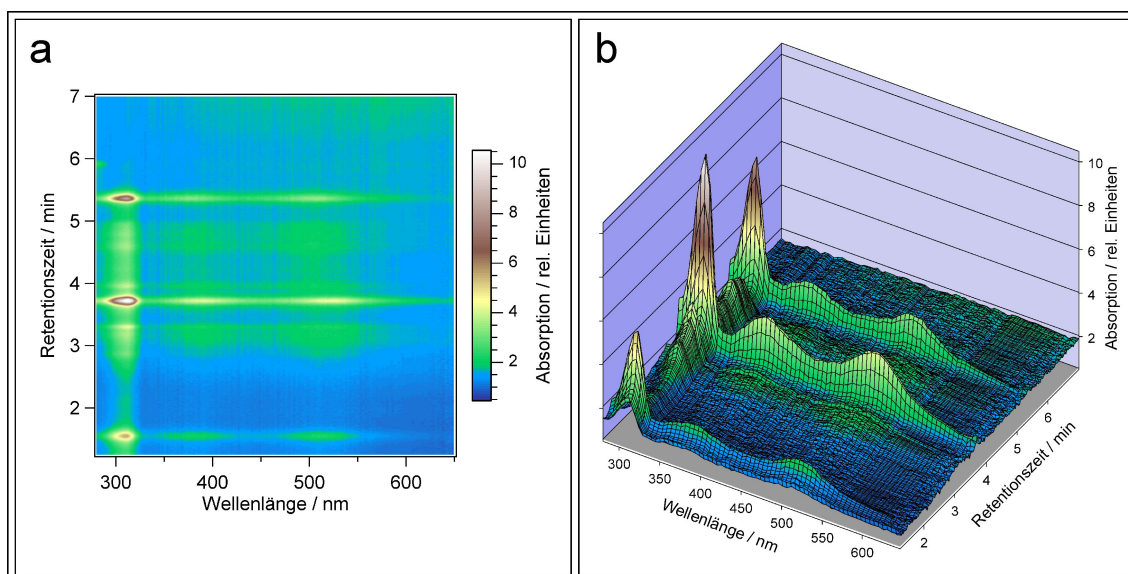


Abb. 11.3: Vergleich der Darstellungen des selben Ausschnittes der ersten HPLC-Messung von Probe Z93 mit spektraler Ähnlichkeit verschiedener Fraktionen. Die nacheinander gemessenen Absorptionsspektren der nach Säulendurchlauf detektierten Fraktionen sind übereinander aufgetragen.

a) farbcodierte zweidimensionale Darstellung; b) dreidimensionale Darstellung

und einer nur aus abs. Ethanol bestehenden Probe gibt Abb.11.4. Da die Totzeiten mit 0,5 min bei allen Messungen fast identisch waren, wurden sie nicht abgezogen. Bei den genannten Retentionszeiten handelt es sich immer um Gesamtretentionszeiten, die auch als Bruttoretentionszeiten bezeichnet werden.

Gegenüber der Ru535-haltigen Vergleichsprobe mit ihren Hauptabsorptionen bei Retentionszeiten von 3,7 min und 0,5 min fallen bei den vier aus den Zellen gewonnenen Proben viele zusätzliche Fraktionen mit abweichenden Retentionszeiten auf.

Dagegen zeigen sich in reinem Ethanol nur anfangs bis zu 1,3 min, im sogenannten Vorlaufbereich, deutliche Absorptionen, die wegen ihres Ethanolgehaltes auch in allen anderen Proben aufzufinden sind.

Besonders deutlich sind die zusätzlichen Fraktionen in Probe Z93, wo bei zwei nach 1,7 min und 5,4 min eluierten Fraktionen anhand der Tiefe der Schwärzung Absorptionsspektren erkannt werden können, die der der Ru535-Fraktion bei 3,7 min sehr ähnlich, aber nicht identisch sind.

Neben der Absorption im Bereich von 200 nm bis 250 nm sind vor allem die Absorptionsmaxima bei etwa 310 nm, 400 nm und 520 nm.

Dieser Ausschnitt der Messung mit Probe Z93 ist schon in Abb.11.3 gezeigt worden. Die Ähnlichkeit der Spektren kann besonders gut im rechten Bildteil (b) erkannt werden.

Auch bei den anderen Proben finden sich diese und zusätzliche Fraktionen, die ein dem des Ru535-Farbstoffs ähnliches Absorptionsspektrum besitzen.

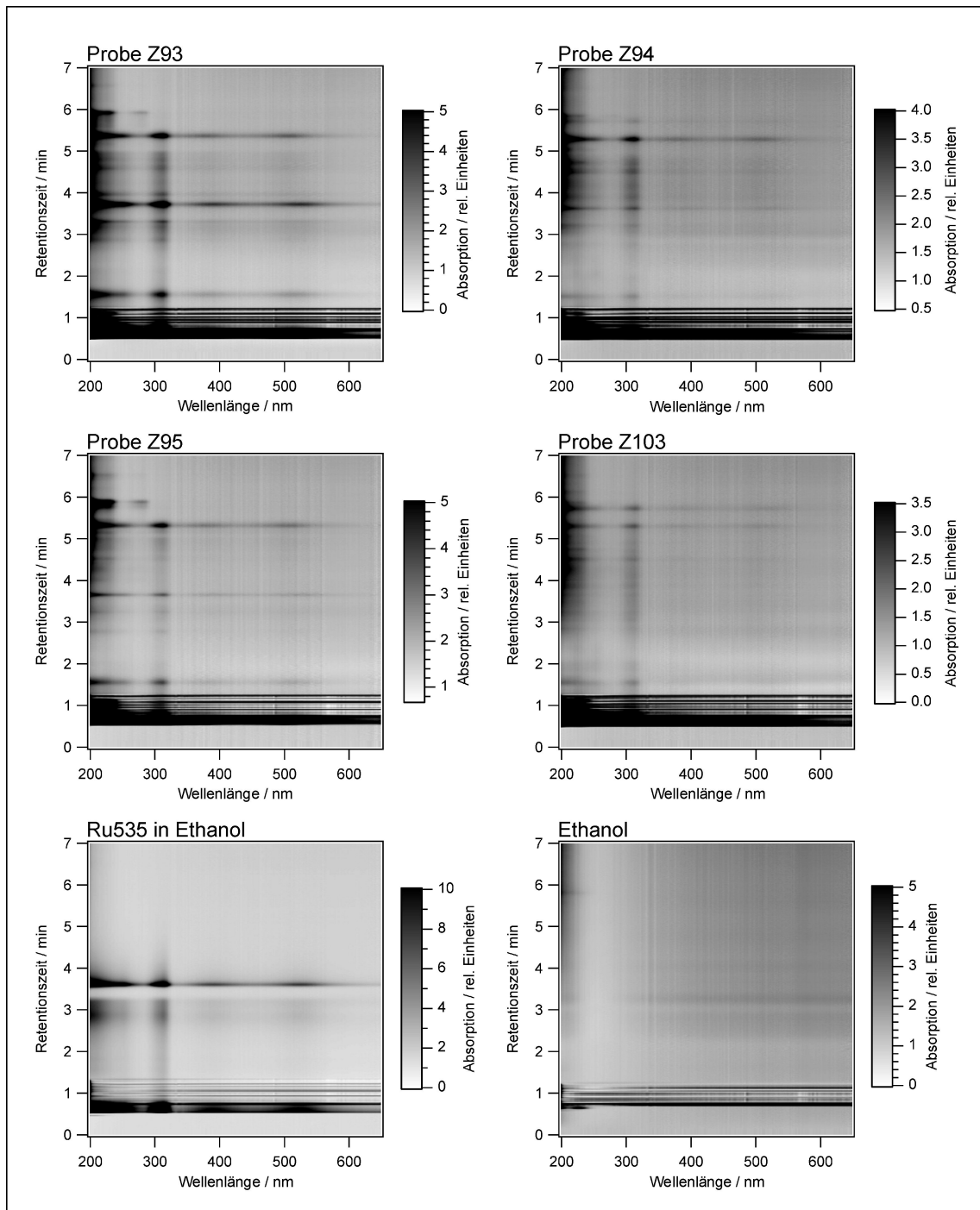


Abb. 11.4: Übersicht über die HPLC-Messungen an den vier aus Solarzellen extrahierten Farbstoffproben Z93, Z94, Z95 und Z103, sowie zweier Vergleichslösungen aus Ru535-Farbstoff in Ethanol und reinem Ethanol. Gegenüber der Farbstoff-Vergleichslösung treten weitere Fraktionen auf, die oftmals ein dem Farbstoff ähnliches Absorptionsspektrum besitzen.

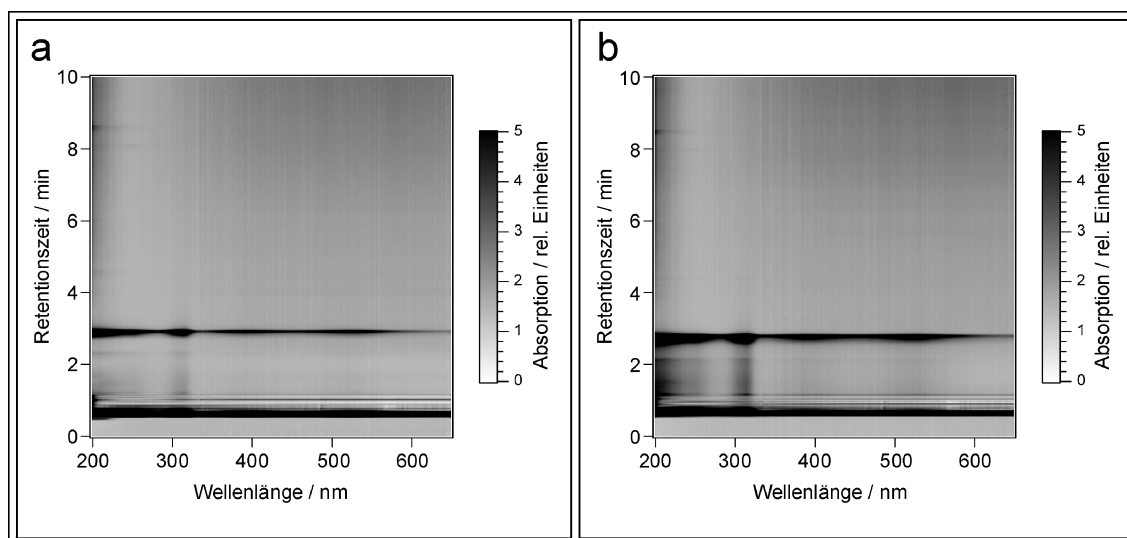


Abb. 11.5: Zusatz von 0,5 mM Schwefelsäure zu ethanolischer Farbstofflösung in der Probenpräparation entsprechender Menge zeigt keine zusätzlichen Fraktionen in der HPLC-Messung. Eine Verschiebung der detektierten Mengenverhältnisse zur später eintreffenden Fraktion wird beobachtet. Die Retentionszeiten sind leicht verändert, da eine neue Säule verwendet wurde.

a) Ru535 in Ethanol abs. ; b) gleiche Lösung nach Zusatz von 0,5 mM Schwefelsäure.

Es wird aber in allen vier Proben auch zumindest eine deutlich erkennbare, nach 5,9 min detektierte Fraktion gefunden, deren Absorption nur im UV bei Wellenlängen kleiner als 290 nm liegt.

Die starken Absorptionen ganz zu Anfang der Messungen, die ein dem Ru535 sehr ähnliches Spektrum zeigen, waren zunächst unerklärlich. Es wurde ein Defekt der Trennsäule, etwa Risse, befürchtet und in weiteren Vergleichsmessungen eine neue typengleiche Säule verwendet. Abgesehen von leicht veränderten Retentionszeiten wurden die früheren Messungen aber bestätigt, so daß ein Defekt der Säule ausgeschlossen werden kann.

Bevor die oben beschriebenen Meßergebnisse genauer untersucht werden, soll auf den möglichen Einwand, daß die saure Probenaufarbeitung die Ursache der zusätzlich zum Ru535 gefundenen Fraktionen sein könnte, eingegangen werden. Dazu wurde unter den gleichen Bedingungen mit der neuen Säule eine Vergleichsmessung durchgeführt, die in Abb.11.5 gezeigt ist.

Im linken Teil (Abb.11.5 a) ist die Messung einer frisch angesetzten Lösung von Ru535 in Ethanol gezeigt, von der 30 μ l für die Messung eingesetzt wurden. Rechts daneben (Abb.11.5 b) sind wie bei der Probenaufarbeitung zu 10 Tropfen der gleichen Lösung 2 Tropfen 0,5 M Schwefelsäure gegeben worden. Es treten keine neuen Fraktionen auf, aber die Absorption der bei einer Retentionszeit von 2,9 min gemessenen Fraktion und des „verschmierten“ Bereichs davor ist deutlich gegenüber der nach 0,5 min eingetroffenen Fraktion erhöht.

Wie aus hier nicht gezeigten Chromatogrammen entnommen werden kann, ist die Absorption der zuerst durchlaufenden Fraktion (0,5 min) dagegen verringert. Um ein Verschleppen aufgrund einer überladenen Säule kann es sich nicht handeln, da zwischen dem starken Peak im Vorlauf und dem Beginn des verschmierten Bereiches deutliche Minima liegen. Auch nach dem Ru535-Peak bei ca. 3 min sind keine weiteren Fraktionen mit Ru535-ähnlichem Spektrum aufzufinden.

Eine mögliche Deutung der stärkeren Absorption im mittleren, verschmierten Bereich und in der eigentlichen Ru535-Fraktion liegt in der unterschiedlichen Protonierung oder Deprotonierung der vierbasigen Säure Ru535. Die Polarität, bzw. Ionenladung hat einen Einfluß auf die Wechselwirkung mit der Säulenfüllung und damit auf die beobachtete Retentionszeit.

Höher geladene Ionen sollten zuerst ungeladene gleichartige Substanzen zuletzt detektiert werden.

Unter diesem Gesichtspunkt könnte der Befund dahingehend interpretiert werden, daß zuerst vierfach und dreifach negativ geladene Ru535-Anionen detektiert würden, dann die zweifach, die einfach und der ungeladene Farbstoff.

Bei Ansäuern mit einer starken Säure würden die Anionen zum Teil protoniert und würden später detektiert. Genau dies wurde beobachtet.

Die beobachteten Retentionszeiten weichen etwas gegenüber denen der vorherigen Messungen wegen der Verwendung einer neuen Säule ab.

Ergebnis

Der Sensibilisator Ru535 und mögliche Zersetzungsprodukte wurden aus unter Belichtung degradierten Injektionszellen mit ca. 0,1 M ethanolischer Schwefelsäure extrahiert. Es wurden HPLC-Messungen mit diesen Proben durchgeführt, die zweidimensional als Folge von UV/VIS-Absorptionsspektren in Abhängigkeit von der Retentionszeit aufgetragen sind.

Schon in dieser ersten Übersicht können neben der dem Farbstoff zugeordneten Fraktion bei einer Retentionszeit von 3,7 min bei den Zellproben viele weitere Fraktionen, teils mit Spektren, die dem des Farbstoffs ähneln, teils solche mit völlig abweichenden Spektren, aufgefunden werden.

Eine Vergleichsmessung an einer wie bei der Farbstoffextraktion mit Schwefelsäure angesäuerten ethanolischen Ru535-Lösung zeigte gegenüber einer nicht angesäuerten Ru535-Lösung keine zusätzlichen Fraktionen. Allerdings wird in beiden Proben mehr als eine Fraktion beobachtet. Außerdem wird in der Vergleichslösung nach dem Ansäuern eine deutliche Verschiebung der Absorption von zuerst eintreffenden Fraktionen zu einem verschmierten, mittleren Bereich und zur Ru535-Fraktion beobachtet.

Die starke Ru535-artige Absorption im Vorlaufbereich trat auch mit einer neuen HPLC-Säule auf und ist somit nicht auf eine defekte Säulenfüllung zurückzuführen.

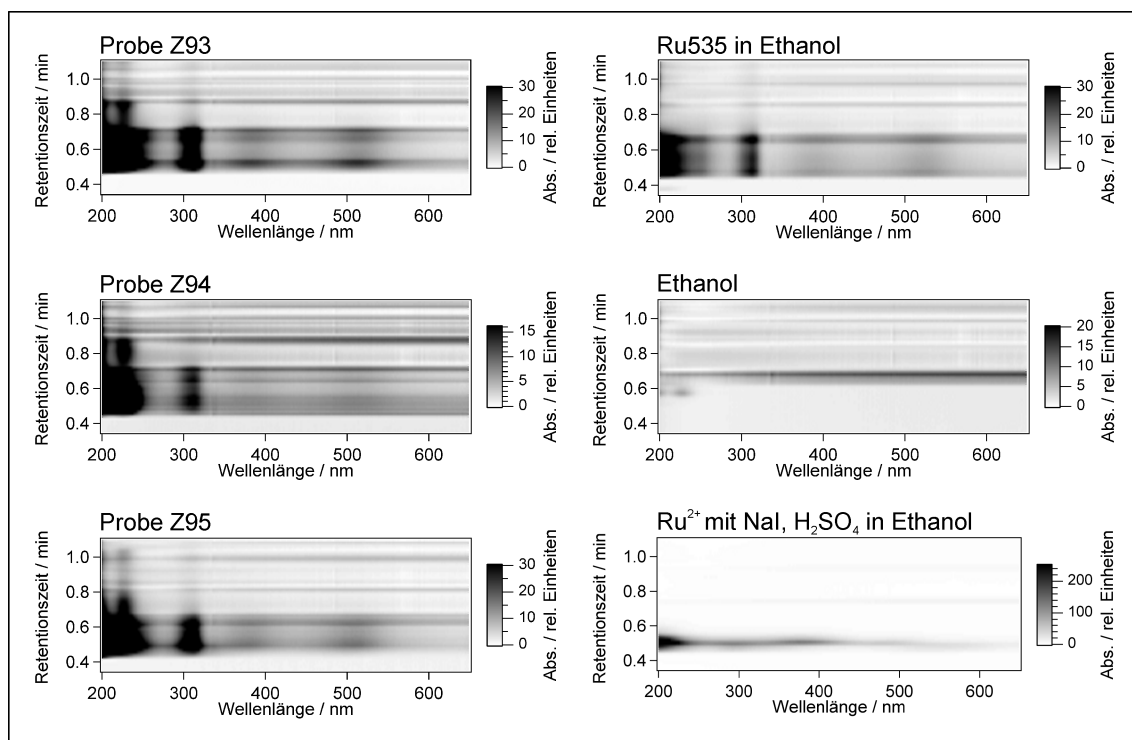


Abb. 11.6: Vergrößert dargestellter Vorlaufbereich der drei Solarzelleextrakte Z93, Z94, Z95 und von drei Vergleichsproben. Die Messungen der Proben zeigen in der Retentionszeit, wie im Spektrum starke Ähnlichkeit zur Ru535-Vergleichsprobe. Auch bei reinem Ethanol sind Fraktionen im Vorlauf zu beobachten. Ru^{2+} aq. ist in den Zellproben nicht erkennbar.

11.5.2 Untersuchung des Vorlaufs

In der Übersicht (Abb.11.4) fallen auch die starken Absorptionen im Vorlaufbereich bis zu einer Retentionszeit von etwa 1,1 min auf. Dieser Bereich ist für die drei Proben Z93, Z94, Z95 und drei Vergleichslösungen in Abb.11.6 vergrößert dargestellt. Die Absorptionsspektren der drei Zellproben, links in Abb.11.6, gleichen denen der Ru535-Vergleichsprobe in diesem Bereich. Neben den auch schon in der reinen Ethanolprobe gefundenen Absorptionen mit wenig ausgeprägten Absorptionsschwankungen werden bei diesen Proben Absorptionsspektren mit Maxima bei 312 nm, 385 nm und 520 nm gefunden, was dem Spektrum des Ru535 entspricht. Zusätzlich findet sich bei den Zellproben aber noch ein starker Absorptionsspeak bei 228 nm, dessen Intensität sich bei unterschiedlicher Retentionszeit unabhängig von den anderen Peaks stark ändert. Somit ist anzunehmen, daß eine weitere Substanz vorhanden ist, die in diesem Bereich absorbiert.

Zum Vergleich ist auch die Messung einer Lösung von RuCl_2 in Ethanol unter Zusatz von 0,5 M Schwefelsäure im gleichen Verhältnis zum Ethanol wie bei der Probenaufarbeitung und einem Überschuß an Natriumiodid gezeigt. Wie zu erwarten ist, durchlaufen diese ionischen Substanzen die Säule sehr schnell. Nach der spek-

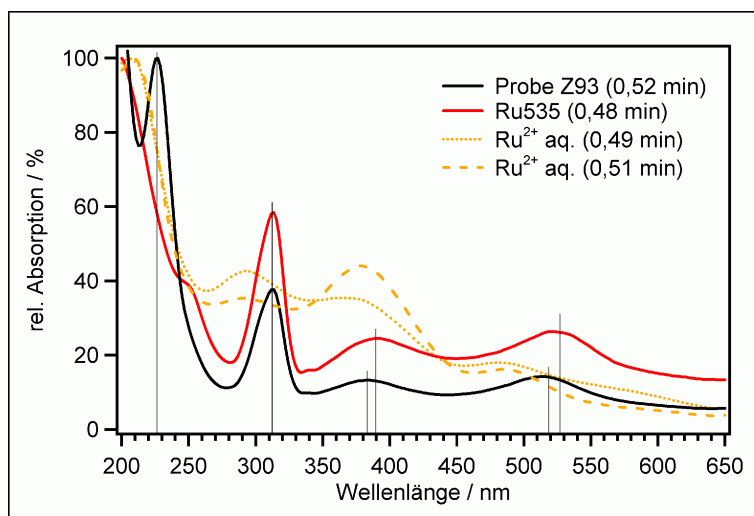


Abb. 11.7: Absorptionsspektren im Vorlaufbereich (vgl. Abb.11.6). Das Z93-Spektrum zeigt gegenüber Ru535 einen zusätzlichen Peak bei 228 nm, zwei Peaks sind um 7 bzw. 10 nm blauverschoben. Die Vergleichsspektren von Ru^{2+} (Wasser-, Ethanol-, Halogenidliganden) weichen stark von Zellproben- und Ru535-Spektrum ab.

trochemischen Reihe der Komplexliganden sollten überwiegend Aquo-Komplexe und Komplexe bei denen Wasserliganden zu einem geringeren Teil durch Ethanol und Chlorid ersetzt sind, zu erwarten sein.

Die Absorptionsspektren von Probe Z93, Ru535 und den aquatisierten Ru^{2+} -Komplexen sind in Abb.11.7 gezeigt. Bei den einzelnen Zellproben sind die Absorptionsspektren im Vorlaufbereich, abgesehen von dem zusätzlichen Peak bei 228 nm, weitgehend identisch. Stellvertretend für die Proben wurde ein Spektrum von Probe Z93 in Abb.11.7 eingezeichnet. Sie zeigen alle große Ähnlichkeit zum Ru535-Vergleichsspektrum, wobei aber die beiden Probenpeaks jeweils aller Probenspektren, die den Peaks der Ru535-Vergleichsprobe bei 525 nm und 392 nm entsprechen, um 10 bis 17 nm (525 nm) bzw. 8 bis 12 nm (392 nm) zu kürzeren Wellenlängen verschoben sind. Die Lage des Peaks bei 312 nm schwankt dagegen nur unwesentlich.

Die starke Abhängigkeit der Lage dieser Absorptionsmaxima von der Polarität des Lösungsmittels und des pH-Wertes ist bekannt [220], so daß es nicht sicher ist, ob es sich gegenüber der Ru535-Vergleichsprobe um verschiedene Substanzen handelt, oder nur die Gegenwart anderer Substanzen oder eines anderen pH-Wertes die Ursache der beobachteten Verschiebungen ist. Gerade im Vorlaufbereich, in dem die Trennung der polaren Substanzen schlecht ist, sind solche sich überlagernden Effekte schwer durchschaubar.

Auf den Einfluß von Lösungsmittel- und pH-Effekten auf die spektrale Lage der beiden Farbstoffpeaks wird später genauer eingegangen.

Die Absorptionspeaks der Ru^{2+} -Vergleichsprobe finden sich nicht in den Pro-

benspektren wieder, und das Spektrum der Rutheniumkomplexe unterscheidet sich deutlich von dem des Ru-Farbstoffs Ru535. Damit kann zumindest ausgeschlossen werden, daß ein Ru(II) Komplex mit Wasser-, Ethanol- und Halogenidliganden für die starke Absorption bei 228 nm verantwortlich ist. Da die Ru(II)-Konzentration bei dieser Probe aber wesentlich höher ist, als bei den Zellproben selbst bei vollständiger Ru535-Zersetzung zu erwarten wäre, könnten sich trotzdem nicht erkennbare Mengen dieser Ru(II)-Komplexe im Vorlaufbereich der Zellproben verbergen.

Ergebnis

Auch im Vorlaufbereich, in dem nur besonders polare Substanzen detektiert werden, wurden sowohl mit Ru535-Lösung, wie auch mit den Zellextrakten, Fraktionen mit Ru535-ähnlichem, leicht verschobenem Spektrum detektiert.

Es wurde vermutet, daß es sich um Ru²⁺-Ionen handeln könnte, die aufgrund einer völligen Zersetzung des Farbstoffs hätten freigesetzt werden können. Dies konnte aber in folgenden Experimenten ausgeschlossen werden. In einer HPLC-Messung mit ethanolischer RuCl₂-Lösung mit entsprechendem Schwefelsäure- und Natriumiodidzusatz wurde zwar eine Fraktion im Vorlaufbereich gefunden, ihr Absorptionsspektrum wich aber deutlich von dem der Vorlauffraktion bei Ru535 ab.

11.5.3 Chromatogramme

Der sich an den Vorlauf anschließende Bereich wurde mit aus den Meßdatenmatrices (Abb.11.4) ausgelesenen Chromatogrammen genauer untersucht.

Die Chromatogramme der vier Zellproben und der Ru535-Vergleichsprobe die bei 514 nm, 383 nm und 279 nm erhalten wurden, sind in Abb.11.8 gezeigt.

Die beiden ersten Wellenlängen wurden gewählt, weil sie den Absorptionspeaks der nach 3,7 min gemessenen Ru535-Fraktion entsprechen. Bei Maxima in beiden Chromatogrammen bei der gleichen Retentionszeit kann dort von einer Fraktion mit einem Ru535-ähnlichen Spektrum ausgegangen werden.

Bei der dritten Wellenlänge (279 nm) weist das Ru535-Spektrum ein Minimum auf, aber schon die Übersichtsabbildungen (Abb.11.4) zeigten dort Fraktionen mit deutlich von der Ru535-Absorption abweichendem Spektrum.

Gegenüber dem Ru535-Chromatogramm finden sich bei den Zellproben viele zusätzliche Peaks, die mit ihrer unterschiedlichen Retentionszeit jeweils einer chemisch unterschiedlichen Substanz zuzuordnen sind. Die wichtigsten Peaks, die in wenigstens zwei Messungen an verschiedenen Proben reproduziert werden konnten, wurden mit einer senkrechten Linie markiert. Die blau markierten Peaks gehören zu Fraktionen, deren Absorptionsspektrum dem des Ru535 ähnlich ist, wobei aber die zwei Maxima bei ca. 520 nm und ca. 380 nm um bis zu 20 nm bzw. 13 nm relativ zueinander verschoben sein können. Dieses Phänomen wird später genauer untersucht (Abb.11.10).

Bis zu einer Retentionszeit von 5,8 min besitzen die den markierten Peaks entsprechenden Fraktionen alle ein dem Ru535 ähnliches Spektrum mit den typischen

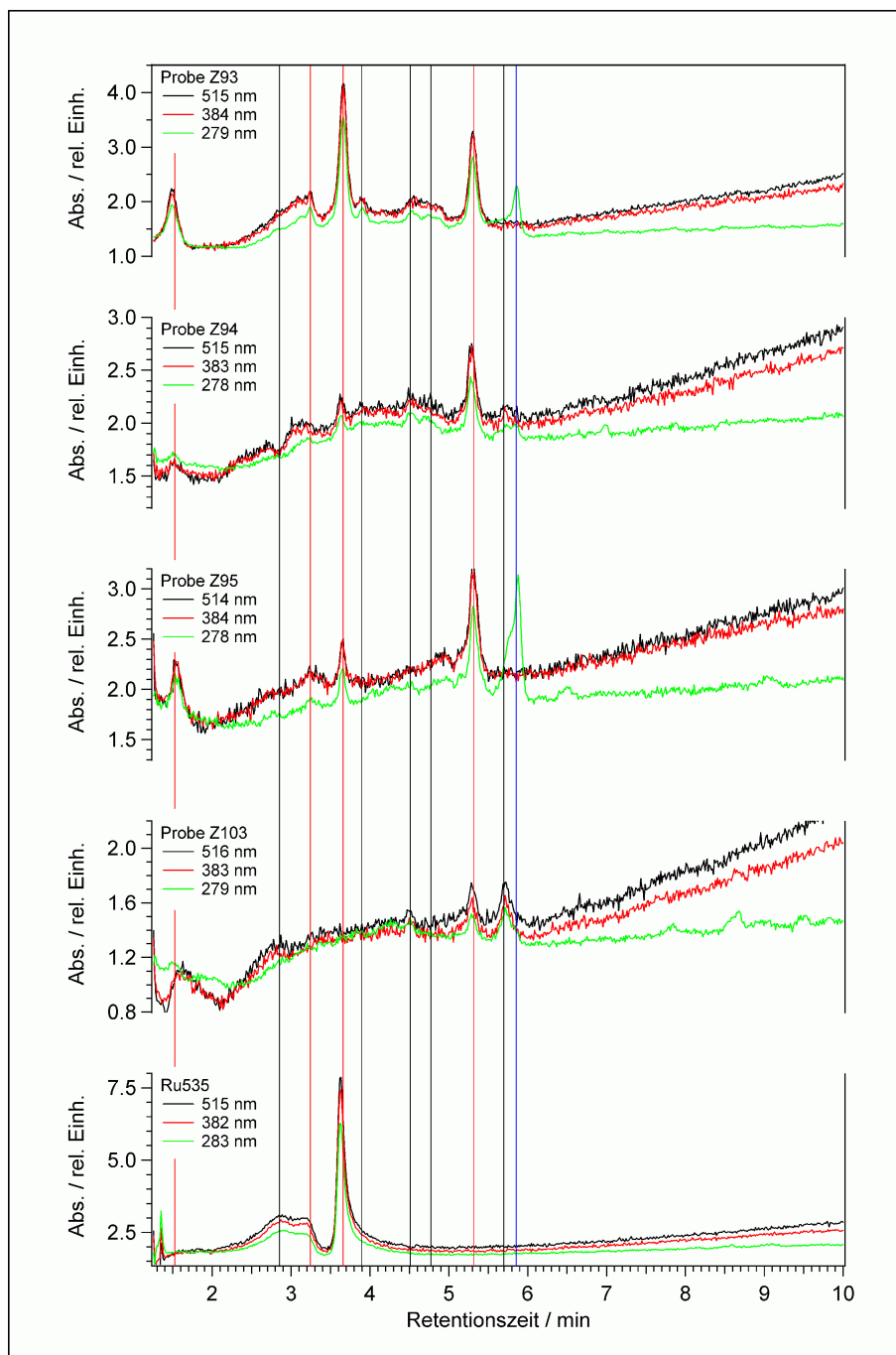


Abb. 11.8: Chromatogramme der Proben Z93, Z94, Z95, Z103 und der Ru535-Vergleichsprobe, aufgenommen bei 515 nm, 383 nm und 279 nm. Es werden gegenüber Ru535 neue, zusätzliche Fraktionen beobachtet. Die Fraktionen bis 5,8 min zeigen ein Ru535-ähnliches Spektrum, das bei 5,85 min (blau markiert) zeigt deutliche Abweichungen. Die Spektren der rot markierten Fraktionen sind in Abb.11.10 dargestellt.

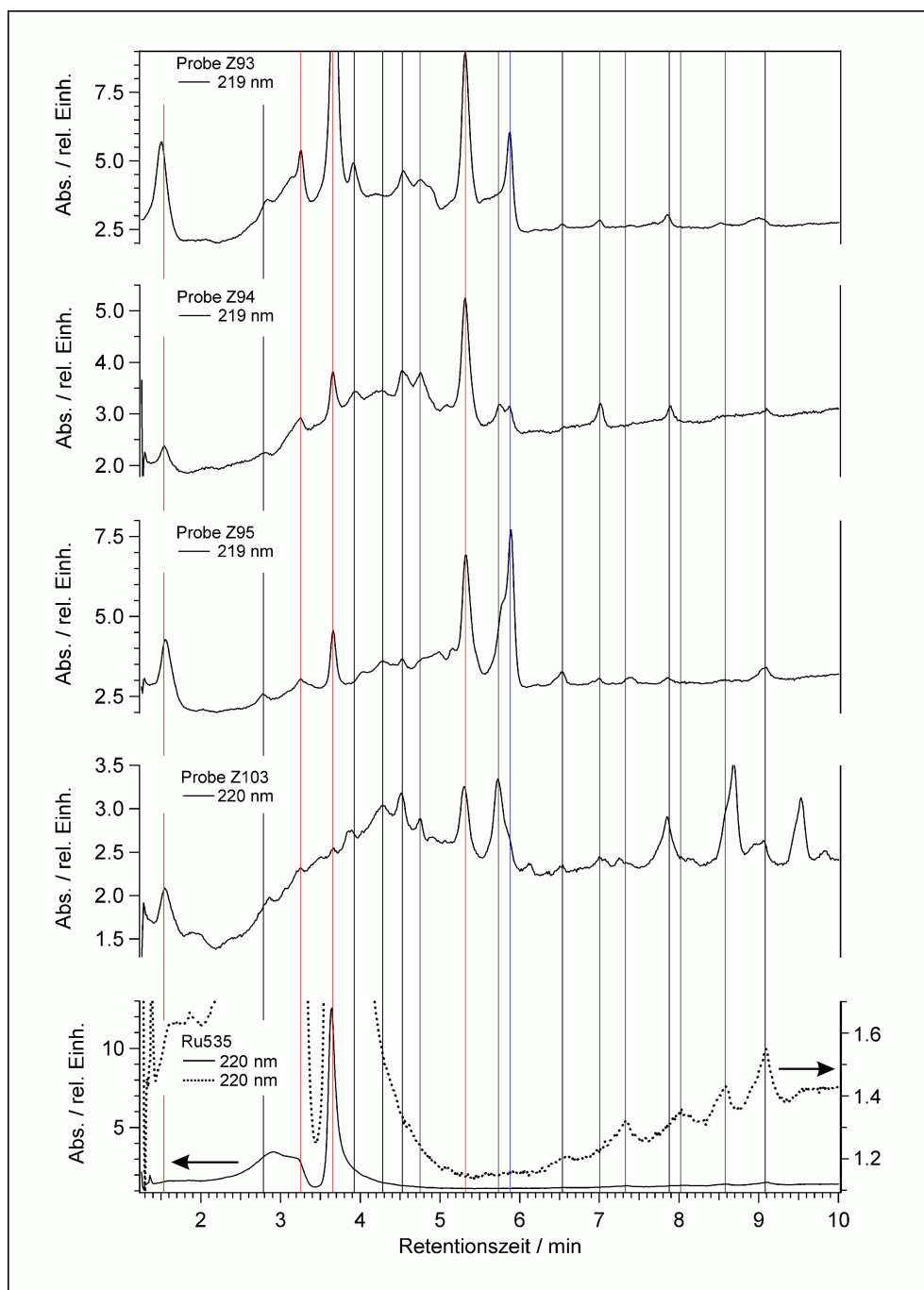


Abb. 11.9: Chromatogramme der Proben Z93, Z94, Z95, Z103 und der Ru535-Vergleichsprobe, aufgenommen bei 220 nm. Gegenüber der Vergleichsprobe werden zusätzliche Fraktionen gefunden. Die Spektren der Fraktionen mit Retentionszeiten bis 5,8 min ähneln denen des Ru535 (rot markiert: siehe Abb.11.10). Bei 5,85 min wird eine Fraktion mit abweichendem Spektrum gefunden (blau markiert). Die nachfolgenden Fraktionen besitzen ab 250 nm ansteigende Absorptionen ohne auswertbare Peaks. Zum Teil sind sie auf Verunreinigungen zurückzuführen, die auch in der Vergleichsprobe auftreten.

Maxima bei ungefähr 530 nm, 390 nm und 315 nm. Darüberhinaus wird eine Fraktion festgestellt, die nach 5,85 min den Detektor erreichte. Ihr Absorptionsspektrum weicht von dem der vorherigen Fraktionen deutlich ab und liegt nur im Bereich kleinerer Wellenlängen als 350 nm. Bei größeren Retentionszeiten werden im untersuchten Wellenlängenbereich keine weiteren Fraktionen reproduzierbar aufgefunden.

Aufgrund der höheren Absorption bei kürzeren Wellenlängen und der besseren Übersichtlichkeit wird das bei 219 nm gemessene Chromatogramm für die Zellproben und die Ru535-Vergleichsprobe getrennt in Abb.11.9 dargestellt.

Wieder sind die an mehr als zwei Proben reproduzierten Absorptionspeaks mit einer dünnen Linie markiert.

Zusätzlich zu den in den bei längeren Wellenlängen gemessenen Chromatogrammen werden Fraktionen mit einer Retentionszeit von 4,3 min, 7,0 min und 7,9 min aufgefunden. Weitere, die besonders oberhalb 6 min beobachtet werden, treten nur einmalig oder auch in der Ru535-Vergleichsprobe auf. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um Verunreinigungen.

In den bei 220 nm aufgenommenen Chromatogrammen (Abb.11.9) sind noch zwei stärker vertretene Fraktionen bei 7,0 min und 7,9 min zu nennen, ihr Spektrum weist lediglich eine bei 250 nm beginnende und mit kürzeren Wellenlängen ansteigende Absorption ohne weitere Peaks auf.

Insgesamt sind die Spektren der nur in diesem Bereich absorbierenden Fraktionen nicht aussagekräftig. Die Chromatogramme unterscheiden sich von den weiter unten in Abb.11.9 gezeigten Vergleichschromatogrammen noch durch weitere möglicherweise im Zellelektrolyten vorhandene Substanzen. Schließlich ist die über einen weiten Bereich des Vorlaufs von 0,5 min bis 0,9 min verteilte Substanz zu nennen, die ein deutlich ausgeprägtes stark vom Ru535-Spektrum abweichendes Spektrum besitzt.

Ergebnis

Es wurden Chromatogramme untersucht, die bei Wellenlängen von 514 nm, 383 nm, 279 nm und 220 nm das chronologische Eintreffen verschiedener Fraktionen darstellen. Die ersten beiden Wellenlängen entsprechen zwei Absorptionsmaxima des Ru535, die beiden anderen Wellenlängen wurden gewählt, weil dort schon in den Übersichtsdarstellungen Substanzen mit abweichendem Spektrum erkannt wurden.

Bei den ersten drei Wellenlängen wurden unterhalb 5,8 min mehrere Fraktionen mit einem Ru535-ähnlichen Spektrum jeweils in mehrere Proben gefunden. In diesem Wellenlängenbereich wurde bei 5,85 min eine Fraktion mit einem deutlich abweichenden Spektrum mehrfach gefunden.

In einem bei 220 nm aufgenommenen Chromatogramm wurden bis zu einer Retentionszeit von 5,9 min nur die auch zuvor gefundenen Fraktionen mit Ru535-ähnlichem, sowie eine mit abweichendem Spektrum beobachtet. Danach traten weitere auf, die nur im UV absorbieren und teilweise nur jeweils bei einer Probe gefunden wurden oder auch in der Vergleichsprobe auftraten. Ausgenommen davon sind drei schwache Fraktionen nach 6,5 min, 7 min und 7,9 min, deren Spektren aber keinen auswertbaren Absorptionspeak zeigten.

Für eine mögliche Charakterisierung der Substanzen können nur die Fraktionen mit Ru535-ähnlichem Spektrum unterhalb 5,8 min herangezogen werden, die zum Teil starke Verschiebungen der Spektren zeigen, sowie zwei bei 5,85 min und 0,8 min gefundene mit deutlich abweichendem Spektrum.

11.5.4 Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Spektren

Wie schon vorher erwähnt wurde, wurden bei einigen Fraktionen im Vorlauf und bei Retentionszeiten zwischen 1,5 min und 5,5 min dem Ru535 ähnliche Spektren beobachtet, bei denen die beiden Peaks bei ca. 520 nm und 380 nm deutlich verschoben waren. Ausschnitte dieser Spektren sind in Abb.11.10 gezeigt. Sie wurden an Probe Z93 gemessen, bei der die gemessenen Signale meist intensiver als bei den anderen Zellproben waren. Gegenüber der bei 3,68 min detektierten Fraktion zeigen die Spektren der anderen in Abb.11.10 gezeigten Fraktionen um bis zu 20 nm beim langwelligeren und 12 nm beim kurzwelligeren Peak.

Die Fraktion bei 3,68 nm trat in der Ru535-Vergleichsprobe als Hauptsignal nach dem Vorlauf auf. Wie später gezeigt wird, ist die beobachtete Verschiebung dieser Ru535-Fraktion eine Folge der unterschiedlichen Lösungsmittelzusammensetzung.

Ein weiteres Problem in der Deutung der Ru535-ähnlichen Spektren der verschiedenen Fraktionen besteht darin, daß der Farbstoff Ru535 als vierbasige Säure bei pH-Änderungen selbst dissoziieren und daher eine spektrale Verschiebung aufweisen kann [220]. Die stark polaren Farbstoffanionen sollten im Vorlaufbereich zu beobachten sein, wenn sie im sauren Milieu (ca. pH 3) noch merklich vorhanden sein sollten. In der in Abb.11.5 gezeigten Vergleichsprobe einer angesäuerten Ru535-Lösung, traten keine weiteren Fraktionen gegenüber der nicht angesäuerten Probe auf, nur die beobachteten Absorptionsverhältnisse der Fraktionen verschoben sich etwas. Es wäre aber nicht auszuschließen, daß sie je nach dem Grad ihrer Deprotonierung nacheinander, zuletzt der undissoziierte Farbstoff, die Säule durchwandern könnten.

Da auch ein Zusammenhang mit der Lösungsmittelzusammensetzung vermutet wurde, wurden die Peakverschiebungen des Ru535 in Mischungen von Acetonitril und Wasser, bzw. 0,5 mM Schwefelsäure mit einem Spektrophotometer⁷ gemessen.

Dazu wurde zunächst eine Lösung von 3,1 mg Ru535 in 50 ml getrocknetem Ethanol⁸ hergestellt. Wie bei der HPLC-Messung, bei der die Lösungsmittelanteile von der Mischpumpe volumenmäßig abgemessen werden, wurde zu jeweils 2, 4, 6 und 8 ml Acetonitril jeweils 8, 6, 4 und 2 ml Wasser bzw. in einer zweiten Reihe 0,5 mM Schwefelsäure gegeben. Zu diesen Mischungen und zu jeweils 10 ml der reinen Lösungsmittel wurden jeweils kurz vor der Messung des Spektrums 0,3 ml der 96,6 µM Ru535-Lösung gegeben. Unter der näherungsweise Annahme einer idealen Mischung wurden also 2,8 µM Lösungen des Farbstoffs eingesetzt.

Diese Meßergebnisse sind in Abb.11.11 zusammengefaßt. Auf der linken Seite (Abb.11.11 a) ist, ausgehend von einer Lösung in reinem Acetonitril, die Verschie-

⁷Spektrometer Omega 10; Bruins Instruments, Puchheim.

⁸Ethanol seccopur; Merck KGaA, Darmstadt.

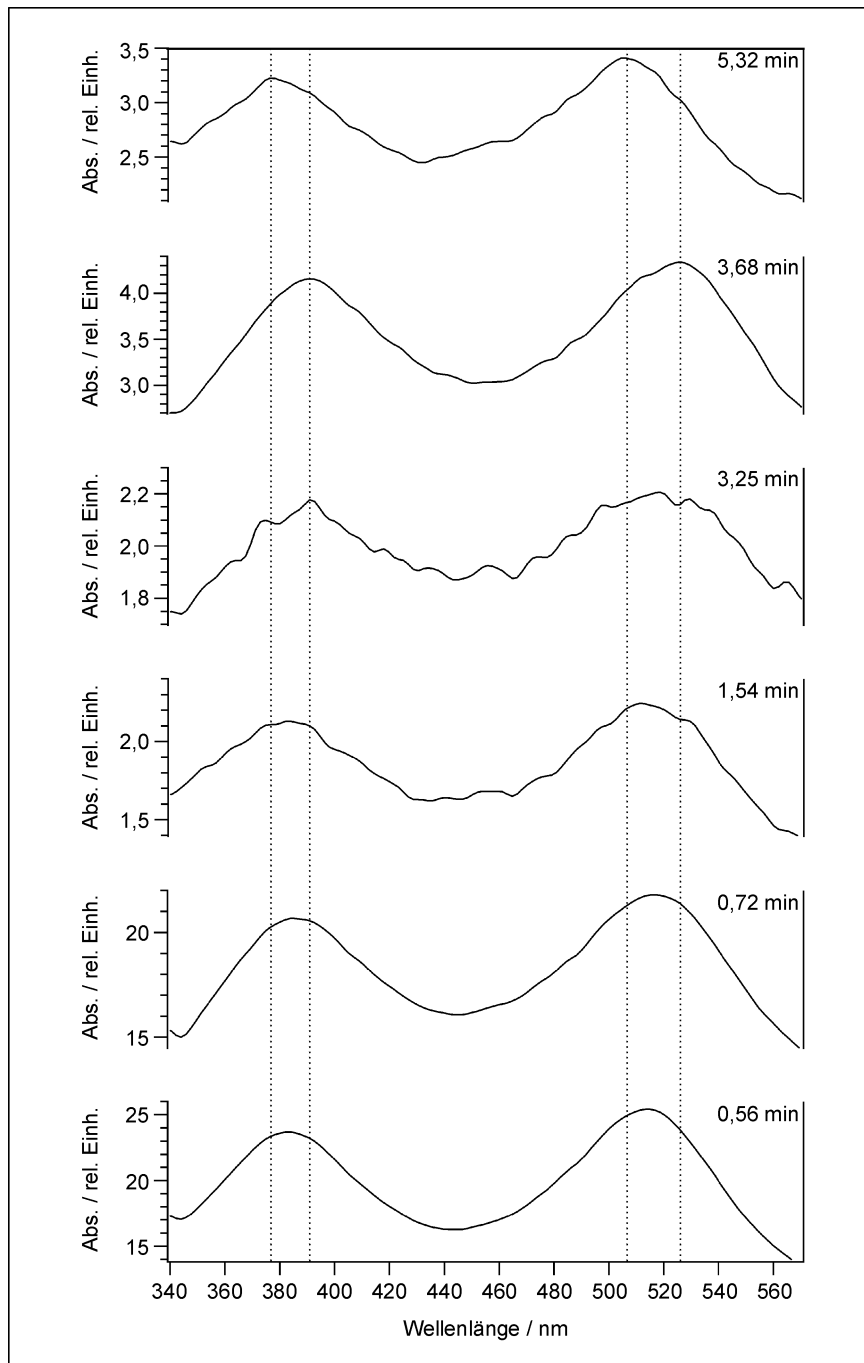


Abb. 11.10: Spektren der wichtigsten bei Probe Z93 erhaltenen Fraktionen mit Ru535-ähnlichem Spektrum. Die zwei für Ru535 charakteristischen Absorptionsmaxima sind gegenüber der Ru535-Fraktion (3,68 min) um bis zu 20 nm (langwelliger Peak) bzw. 12 nm (kurzwelliger Peak) verschoben. Neben der Verschiebung durch chemisch verschiedene Fraktionen ist eine Verschiebung durch die unterschiedliche Lösungsmittelzusammensetzung bei der Gradientenelution überlagert.

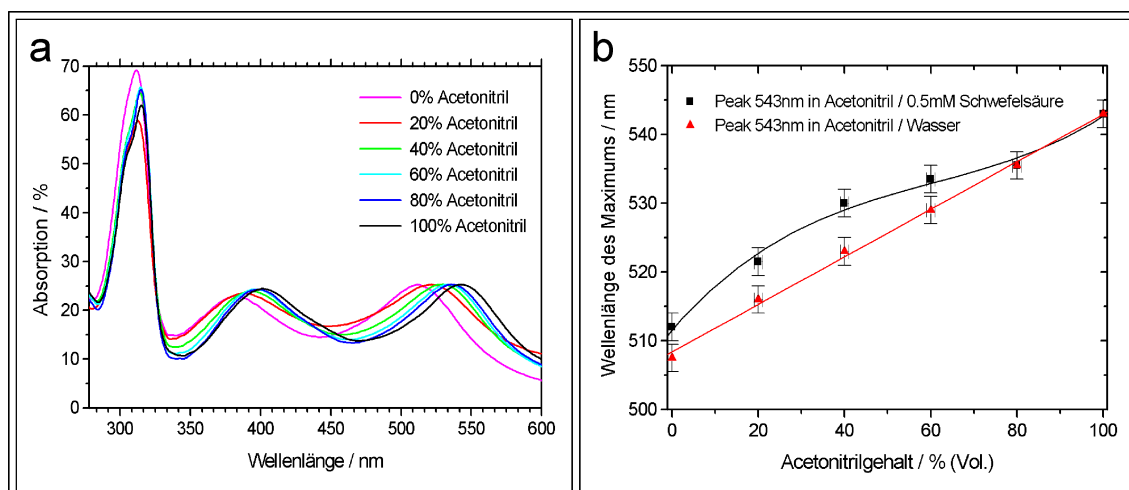


Abb. 11.11: Verschiebung der Ru535-Spektren in 0,5 mM Schwefelsäure bzw. Wasser mit unterschiedlichem Acetonitrilgehalt. Der Acetonitrilgehalt ist wie bei der HPLC-Messung in Vol. % vor dem Mischen angegeben.

a) Verschiebung der Spektren, auf gleiche Peakhöhe des langwelligen Maximums normiert;
 b) Verschiebung des langwelligen Peaks in 0,5 mM Schwefelsäure (gekrümmter Verlauf) und Wasser (linearer Verlauf) bei unterschiedlichem Acetonitrilgehalt.

bung der Absorptionsmaxima zu kürzeren Wellenlängen mit steigendem Gehalt an 0,5 mM Schwefelsäure zu erkennen. Die Spektren, deren Absorption untereinander nur wenig differierte, wurden auf das Maximum des langwelligsten Peaks des Spektrums in reinem Acetonitril normiert. Die Verschiebung des langwelligen Peaks beträgt bis zu 31 nm in 0,5 mM Schwefelsäure. Beim Maximum bei 400 nm ist die Verschiebung zu kurzen Wellenlängen weniger ausgeprägt, sie beträgt maximal in 0,5 mM Schwefelsäure 19 nm und bei der intensivsten Absorption bei 314 nm nur noch 3,5 nm.

Im rechten Bildteil (Abb.11.11 b) ist die Lage des langwelligsten Peaks über der jeweiligen Lösungsmittelmischung aufgetragen. Bei der Lösung von Ru535 in Acetonitril und Wasser ist ein linearer Verlauf der Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen bei steigendem Wassergehalt zu beobachten, wogegen in schwefelsaurer Lösung ein liegend S-kurvenförmiger Verlauf erhalten wird. Wahrscheinlich überlagern sich der Lösungsmittel- und der pH-Einfluß.

Ergebnis

Da bei den Fraktionen mit Ru535-ähnlichem Spektrum eine meist deutliche Verschiebung der zwei langwelligeren Peaks beobachtet wurde, es sich bei dem Farbstoff um eine vierbasige Säure handelt und auch in der Literatur schon spektrale Verschiebungen bei unterschiedlichen pH-Werten für Ru535 beschrieben wurden [220], wurden die Absorptionsspektren in Abhängigkeit von der Acetonitrilkonzentration in Konzentrationsreihen mit wäßriger und wie im HPLC-Experiment vorliegender schwefelsaurer Lösung (0,5 mM) vermessen.

Es zeigten sich erhebliche Veränderungen der spektralen Lage der beiden langwelligen Absorptionspeaks des Ru535, wobei auch deutliche Unterschiede zwischen der Konzentrationsreihe mit Acetonitril und Wasser sowie der Reihe mit Acetonitril und Schwefelsäure festgestellt wurden.

11.5.5 Vergleich mit den Fraktionen

Aus dieser Kurve (Abb.11.11 b) können die für Ru535 bei einer gegebenen Retentionszeit und dem resultierenden Acetonitrilgehalt der Lösung zu erwartenden spektralen Positionen der Absorptionsmaxima entnommen werden. Die für diese Messungen verwendeten Lösungsmittelgemische wurden auf die gleiche Art wie in der Mischpumpe der HPLC-Apparatur aus Volumenanteilen hergestellt.

Bei dem Peak bei 390 nm war der hier nicht gezeigte Kurvenverlauf bei Mischungen von Acetonitril 0,5 mM Schwefelsäure anähernd linear mit einer Verschiebung von 0,19 nm pro Volumenprozent Acetonitril und einer Wellenlänge von 384,1 nm in reiner 0,5 mM Schwefelsäure.

Für die in Abb.11.10 gezeigten Fraktionen mit Ru535-ähnlichem Spektrum wurden aus ihrer Retentionszeit der entsprechende Volumenanteil von Acetonitril (AN) im Eluenten und damit die für Ru535 zu erwartenden spektralen Lagen der Absorptionsmaxima errechnet. In Tab.11.1 sind diese Werte mit den tatsächlich gemessenen Wellenlängen der Peaks zusammengefaßt.

Retentionszeit / min	AN-Teil / % Vol.	Peak 1 / nm		Peak 2 / nm		Bemerkung
		Messung	erwartet (0,5mM H ₂ SO ₄)	Messung	erwartet (0,5mM H ₂ SO ₄)	
0,56	23,7	384	388	513	524	Ru535 ³⁻ ?
0,72	24,8	385	389	517	525	Ru535 ³⁻ ?
1,54	30,3	382	390	516	526	Ru535 ²⁻ ?
3,25	41,7	390	392	519	530	Ru535 ⁻ ?
3,68	44,5	391	393	526	530	Ru535
4,55	50,3	385	394	506	531	unbekannt
4,80	52,0	385	394	507	532	unbekannt
5,32	55,5	376	395	506	532	unbekannt
5,70	58,0	395	395	517	533	unbekannt

Tab. 11.1: Auswertung der Ru535-ähnlichen Spektren der wichtigsten Fraktionen (siehe Abb.11.8 und Abb.11.9) anhand der spektralen Verschiebung der zwei langwelligen Peaks (Abb.11.10). Die spektrale Lage der Peaks wird durch chemisch unterschiedliche Fraktionen, aber auch durch die Lösungsmittelzusammensetzung (Gradientenelution) beeinflusst. Die gemessene Lage ist mit der für Ru535 bei entsprechendem Acetonitrilgehalt berechneten Lage eingetragen. Neben der Ru535-Fraktion werden chemisch unterschiedliche Fraktionen identifiziert.

Für die berechneten Wellenlängen werden Fehler von ± 2 nm für den kurzwelligeren Peak 1 und ± 2 nm für Peak 2 angenommen. Für die Fehler der gemessenen Wellenlängen wird ein Wert von ± 4 nm angesetzt, bei den schwächeren Fraktionen bei 4,55 min, 4,80 min und 5,70 min werden größere Fehler von ± 4 nm für den kurzwelligeren und ± 6 nm für den langwelligeren Peak angenommen.

Damit kann aus Tab.11.1 die Fraktion mit einer Retentionszeit von 3,68 min mit Ru535 identifiziert werden, da innerhalb der angenommenen Fehlergrenzen die Spektren übereinstimmen. Diese Fraktion trat auch in der Ru535-Vergleichsprobe als Hauptfraktion nach dem Vorlauf auf.

Es fällt im Vergleich mit den theoretisch erwarteten Retentionszeiten bei den ersten fünf Fraktionen bis zum Ru535 auf, daß alle Peaks, auch die des Ru535, bei etwas kürzeren Wellenlängen als erwartet, gemessen werden. Es könnte sich dabei um einen systematischen Fehler der Mischpumpe oder einen Effekt deiner möglichen Verdünnung der Lösung in der Küvette des Spektrometers handeln.

Wenn angenommen würde, daß dieser systematische Fehler 3 - 4 nm beträgt, würden alle Fraktionen bis zum Ru535 innerhalb der Fehlergrenzen mit denen des Ru535 bei dem entsprechenden Mischungsverhältnis von Acetonitril und 0,5 mM Schwefelsäure entsprechen.

Dagegen würden die nach der Ru535-Fraktion eintreffenden Fraktionen bei 4,55 min, 4,8 min, 5,32 min und 5,7 min immer noch erhebliche Abweichungen in der Größenordnung von 10 nm bis 15 nm aufweisen und damit vom Ru535-Spektrum in dem entsprechenden Lösungsmittelgemisch stark abweichen.

Es bleiben zwei Fraktionen (0,8 min und 5,8 min) übrig, die ein völlig anderes Spektren als das des Ru535 besitzen, und welches deutliche Peaks zeigt.

Die Spektren dieser beiden übrigen, bei Retentionszeiten von 0,8 min und 5,85 min erhaltenen Fraktionen sind in Abb.11.12 gezeigt. Zum Vergleich sind die Absorptionsspektren des dem Zellektrolyten zugesetzten 4-tert.-Butylpyridin und des möglicherweise als Fragment entstandenen 4,4'-Dicarboxy-2,2'-bipyridin und von Thiocyanat eingezeichnet.

Ähnlichkeiten der Spektren mit denen der Vergleichssubstanzen sind aber nicht festzustellen.

Ergebnis

Die Lage der beiden langwelligeren Peaks in den Absorptionsspektren der Fraktionen mit Ru535-ähnlichen Spektren (siehe Abb.11.8) wurden mit den Wellenlängen der Peaks verglichen, die für Ru535 bei dem entsprechenden Eluentengemisch zu erwarten gewesen wären. Die Werte der Peaks der Fraktionen, die innerhalb der Retentionszeit des Ru535 detektiert wurden, stimmten innerhalb der Fehlergrenzen mit den erwarteten Werten überein. Daher könnte es sich auch um, entsprechend dem jeweils vorliegenden Elutionsgemisch, partiell deprotonierten Sensibilisator (Ru535) handeln.

Weitere später detektierte Fraktionen mit einem Ru535-ähnlichen Spektrum zeigen Absorptionsspeaks, die zu stark verschoben sind, um mit denen von Ru535 im

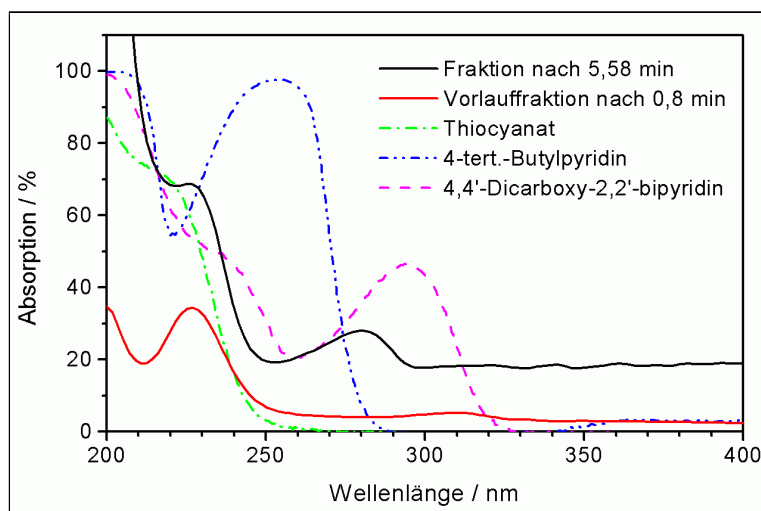


Abb. 11.12: Spektren der nach einer Retentionszeit von 0,8 min und 5,58 min im Chromatogramm bei 220 nm (siehe Abb.11.9) aufgefundenen Fraktionen. Es besteht keine spektrale Ähnlichkeit der Fraktionen mit Ru535 und den zum Vergleich eingezeichneten Spektren von Substanzen, die in den Zellen vorliegen könnten. Alle Spektren wurden in wässriger Lösung gemessen.

gleichen Eluentengemisch identifiziert werden zu können.

Zwei weitere Fraktionen zeigen deutlich andere Spektren, die aber auch von möglichen Fragmenten wie dcbpy, Thiocyanat oder dem außerdem möglicherweise vorhandenen 4-tert.-Butylpyridin abweichen.

11.6 Untersuchungen zur Probenherstellung

Während der Herstellung von Lösungen für Vergleichsspektren wurde in einem Fall die Probenaufarbeitung für die HPLC-Messung simuliert, um zu untersuchen, ob die Farbstoffablösung vom TiO_2 -Träger selbst zu neuen Produkten führen könnte.

3,00 mg Ru535 wurden in 50 ml getrocknetem Ethanol gelöst, so daß eine $93,53 \mu\text{M}$ Lösung erhalten wurde (Lsg.1). Zu 5 ml dieser Lösung wurden $100 \mu\text{l}$ 0,5 M Schwefelsäure und eine kleine Spatelspitze Natriumiodid gegeben. Nach kurzem Schütteln fiel ein weißer, voluminöser Niederschlag aus, während die Lösung zunächst noch rotviolett gefärbt blieb.

Während der Beobachtung, besonders unter starker Beleuchtung, färbte sich die Lösung zunehmend braun. Diese Lösung ist mit dem Niederschlag nach einer Belichtung von ca. einer halben Stunde zusammen mit der ursprünglichen Ru535-Lösung in Abb.11.13 gezeigt.

Eine unbelichtete gleichartig mit Schwefelsäure und Natriumiodid versetzte Vergleichsprobe blieb farblich unverändert, zeigte aber unter Belichtung im Sonnenlicht

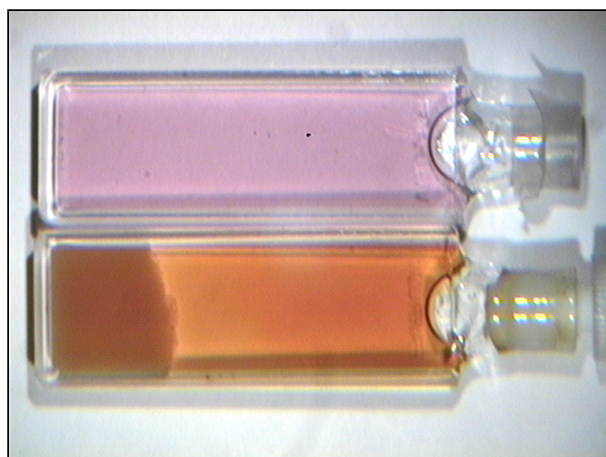


Abb. 11.13:

unten: Ru535-Lösung schwefelsauer mit NaI:
Niederschlag, bei Belichtung Braunfärbung.
oben: unbehandelte Ru535-Vergleichslösung

nach wenigen Minuten die gleiche Braunfärbung.

Der Niederschlag wurde abfiltriert, er war gut wasserlöslich.

Zwei gleichartig nur mit jeweils Schwefelsäure oder Natriumiodid versetzte Vergleichslösungen blieben auch nach ca. einer halben Stunde unverändert, ein Niederschlag war nicht zu beobachten.

Um die Reaktionsbedingungen genauer zu untersuchen, wurden zu 5 ml der $93,53 \mu\text{M}$ Ru535-Lösung (Lsg.1) $112 \mu\text{l}$ einer $33,35 \text{ mM}$ Natriumiodidlösung (Lsg.2) und $7,5 \mu\text{l}$ von $0,5 \text{ M}$ Schwefelsäure gegeben. Die molaren Verhältnisse betragen dabei $1 (\text{Ru535}) : 10 (\text{NaI}) : 10 (\text{H}_2\text{SO}_4)$. Ein Niederschlag oder eine Braunfärbung waren nicht zu beobachten.

Die für die beschriebenen Untersuchungen verwendeten Lösungen sind in Tab.11.2 zusammengefaßt.

Auch nach erneuter Zugabe von $112 \mu\text{l}$ Natriumiodidlösung und $7,5 \mu\text{l}$ Schwefelsäure war keine Veränderung zu beobachten. Es wurde angenommen, daß der steigende Wassergehalt die Ausfällung des wasserlöslichen Niederschlags stören würde, daher wurde ab jetzt Natriumiodid in fester Form zugegeben, welches sich auflöste. Erst nach einer Zugabe von insgesamt $74,5 \text{ mg}$ NaI und $30 \mu\text{l}$ $0,5 \text{ M}$ Schwefelsäure in vier Schritten, wurde wenig des weißen Niederschlags sichtbar, der sich nach weiterer Zugabe von $7,5 \mu\text{l}$ Schwefelsäure wieder löste. Nach der schrittweisen Zugabe von zusätzlichen $37,5 \mu\text{l}$ Schwefelsäure fiel der weiße Niederschlag in vergleichbarer Stärke wie zuvor aus.

In einem weiteren Experiment wurden 5 ml der $93,53 \mu\text{M}$ Ru535-Lösung (Lsg.1) mit $250 \mu\text{l}$ Wasser und $225 \mu\text{l}$ $0,5 \text{ M}$ Schwefelsäure versetzt. Auch bei wiederholter Zugabe mehrerer Spatelspitzen NaI war keine Fällung und keine Verfärbung zu beobachten. In einer Vergleichsprobe (Lsg.3) ohne Wasserzusatz, aus 5 ml $93,53 \mu\text{M}$ Ru535-

Lsg.1 :	93,53 μ M Ru535 aus 3,00 mg Ru535 in 50 ml trockenem Ethanol
Lsg.1a:	Lsg.1 verdünnt: 0,3 ml auf 10 ml Ethanol
Lsg.2:	33,35 mM NaI aus 50 mg NaI in 10 ml Wasser
Lsg.3:	5 ml 93,53 μ M Ru535-Lösung (Lsg.1), 225 μ l 0,5 M H ₂ SO ₄ und 75 mg NaI, nach abzentrifugieren des Niederschlages
Lsg.4:	0,05 M Iod und 1 M Kaliumiodid in Wasser
Lsg.4a:	Lsg.4 verdünnt: ca. 1:100 mit Wasser
Lsg.5:	eine Spatelspitze Silbernitrat in 10 ml Wasser
Lsg.6:	eine Spatelspitze Kaliumiodid in 10 ml Wasser
Lsg.7:	0,1 M Kaliumthiocyanatlösung aus 98,6 mg KSCN in 10 ml Wasser
Lsg.8:	0,46 M Natriumazidlösung aus 302,2 mg NaN ₃ in 10 ml Wasser
Lsg.9:	ein Spatel BaCl ₂ 10 ml Wasser, zwei Tropfen 1 M HNO ₃
Lsg.10 :	Entfärbung mit Azid: 2 ml Lsg.3 + 1 ml Lsg.8 + einige Tropfen Lsg.7

Tab. 11.2: Verwendete Lösungen.

Lösung, 225 μ l 0,5 M Schwefelsäure und 75 mg Natriumiodid fiel der voluminöse Niederschlag dagegen wieder aus.

Ergebnis

Um eine Vergleichslösung zu erhalten, die etwa wie die Farbstoffproben aus den belichteten Zellen hergestellt wurden, wurde Ru535 in getrocknetem Ethanol gelöst, eine kleine Spatelspitze Natriumiodid und 100 μ l 0,5 M Schwefelsäure zugegeben.

Nach kurzem Schütteln fiel ein voluminöser weißer, gut wasserlöslicher Niederschlag aus. Bei Belichtung unter Sonnenlicht färbte sich die darüber stehende Lösung im Verlauf einer halben Stunde braun, unbelichtet blieb die Lösung farblich unverändert.

11.6.1 Untersuchung des Niederschlages

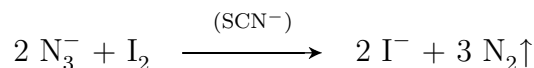
Wegen des hohen Preises des Ru535 standen für die Versuche nur geringe Mengen zur Verfügung und die folgenden Untersuchungen wurden mit wenigen Milligramm des Niederschlages in Reagenzglasversuchen durchgeführt.

Der Niederschlag wurde mit getrocknetem Ethanol gewaschen und getrocknet. Er war sehr gut wasserlöslich und zeigte mit einer Silbernitratlösung (Lsg.5) keinen Niederschlag, während bei Zugabe eines Tropfens einer Kaliumiodidlösung (Lsg.6) sofort ein gelblich weißer Niederschlag unlöslichen Silberiodids ausfiel.

Thiocyanat wurde wegen der sich anschließenden Reaktion als mögliches Produkt eines Austausches eines NCS-Liganden gegen Iodid als weitere Möglichkeit angesehen. Aber auch hier hätte ein Ausfallen von weißem, unlöslichem Silberthiocyanat erfolgen müssen. Ein zur Kontrolle zugesetzter Tropfen der Thiocyanatlösung (Lsg.6) ließ sofort einen weißen Niederschlag ausfallen. Thiocyanat hätte dabei aus

dem Isothiocyanat-Liganden durch Iodid-katalysierte Tautomerie entstehen können. Somit sollte es sich nicht um Iodid oder Thiocyanat gehandelt haben.

Um sicher zu gehen, wurde auch die sehr empfindliche Iod-Azid-Probe zum Nachweis möglicherweise freigesetzten Thiocyanats eingesetzt. In Gegenwart von Schwefel in der Oxidationsstufe -II (Sulfid, Thiocyanat etc.), das die Reaktion katalysiert und damit nicht verbraucht wird, wird Azid mit Iod nach folgender Reaktionsgleichung zu Iodid und Stickstoff umgesetzt [221]:



Dabei wurden zu 2 ml der Natriumazidlösung (Lsg.8) 2 ml der Iod-Iodidlösung (Lsg.4) und einige Tropfen einer Lösung des Niederschlags gegeben. Eine Gasentwicklung war nicht zu beobachten. Dagegen setzte sie bei Zugabe eines Tropfens der Thiocyanatlösung (Lsg.7) sofort ein, eine Abnahme der Braunfärbung der iodhaltigen Lösung war bald zu beobachten.

Auch das Ausfallen von Natriumsulfat wurde als Möglichkeit in Betracht gezogen, aber wegen der geringen Restmenge des Niederschlags zunächst noch nicht untersucht.

Da sich auch das 4,4'-Dicarboxy-2,2'-bipyridin (dcbpy) in den vorhergehenden Untersuchungen als sehr wenig wasserlöslich erwiesen hat, hätte auch der Verlust eines Teils der dcbp-Liganden des Ru535 für den Niederschlag verantwortlich sein können. Daher wurden eine Infrarot-Transmissionsmessung⁹ von 1 mg des trockenen Niederschlags in einem KBr-Preßling durchgeführt. Das zugehörige IR-Spektrum des Niederschlags ist in Abb.11.14 gezeigt.

C-H-Schwingungen, die für eine organische Substanz typisch wären (C-H: (2960 - 2850 cm⁻¹, 2890 - 2880 cm⁻¹, 1470 - 1430 cm⁻¹, 1390 - 1370 cm⁻¹; C=C arom. 1600, 1580 und 1500 cm⁻¹; -NCS 2140 - 1990 cm⁻¹) wurden nicht gefunden, dagegen zwei sehr intensive Peaks bei 1120 cm⁻¹ und 610 cm⁻¹, von denen die erste für die S-O-Schwingung bei Sulfat charakteristisch ist [222]. Eine schwächere Absorption bei 1650 cm⁻¹ wird einer Verunreinigung zugeschrieben. Um Reste von Ru535 oder dcbpy sollte es sich dabei nicht handeln, da zwar ihre COOH-Gruppen für diese Schwingung verantwortlich sein könnten, aber die anderen in Vergleichspektren ähnlich stark auftretenden Schwingungen hier nicht zu beobachten sind.

In einer ebenfalls eingezeichneten Vergleichsmessung von Natriumsulfat werden die zwei Absorptionspeaks mit geringer Abweichung reproduziert. Die Vergleichsmessung wurde nicht als KBr-Preßling sondern in einer ATR-Zelle¹⁰ (ATR: attenuated total reflection) mit einer ZnSe-Optik zwischen zwei Diamantkristallen durchgeführt. Dabei wird das IR-Licht mehrfach zwischen den Diamantoberflächen reflektiert, wobei die Probensubstanz an den charakteristischen Wellenlängen absorbiert und damit das reflektierte Signal schwächt. Dies ist die Ursache einiger erkennbarer Abweichungen.

Abschließend wurde der gesamte Rest des Niederschlags in wenigen Tropfen Wasser gelöst und einer leicht salpetersauren Bariumchloridlösung (Lsg.9) zugesetzt. Der

⁹Bruker Equinox 55; Bruker Optics Inc., Billerica, MA, USA.

¹⁰DuraSamplIR; SensIR Technologies, Danbury, CT, USA.

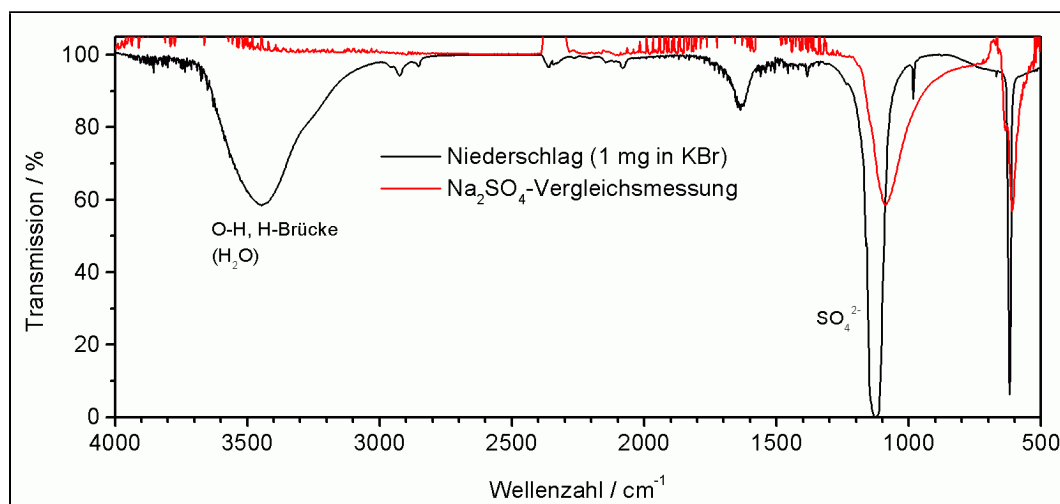
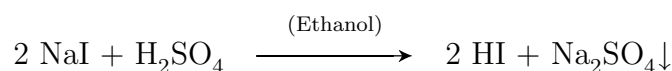


Abb. 11.14: Infrarot-Transmissionsspektrum des aus schwefelsaurer Ru535-Lösung in getrocknetem Ethanol nach Zugabe von Kaliumiodid ausfallenden Niederschlags. Es wird eine für Sulfat typische Bande bei 1120 cm^{-1} gefunden. In einem Vergleichsspektrum von Natriumsulfat in einer Diamantzelle werden die zwei Banden bei 1120 cm^{-1} und 610 cm^{-1} mit geringer Abweichung reproduziert.

deutliche weiße Niederschlag spricht dafür, daß es sich um Sulfat handelt, das bei Zugabe des Kaliumiodids zur schwefelsauren Lösung aus der wasserarmen ethanolischen Lösung ausfiel:



Ergebnis

Anfangs wurde vermutet, daß es sich bei dem Niederschlag um Natriumthiocyanat aus der einer Reaktion mit Ru535 unter Ligandenaustausch mit Iodid hätte handeln können. Thiocyanat hätte in einer Tautomerisierungsreaktion aus Isothiocyanat entstehen können. Die Iod-Azid-Probe, bei der aus Natriumazid und Iod in Gegenwart von Thiocyanat Stickstoff entwickelt werden sollte, blieb aber negativ.

Mit salpetersaurer Silbernitratlösung gab es keinen Niederschlag, Iodid konnte damit ebenfalls ausgeschlossen werden.

Auch ein Ausfällen von dcbpy-Liganden (dcbpy: 4,4'-Dicarboxy-2,2'-bipyridin) wurde erwogen, da dcbpy auch bei unterschiedlichen pH in Ethanol und Wasser sehr unlöslich ist. In einer Messung mit einem FTIR-Spektrometer wurden aber weder für dcbpy noch für Isothiocyanat charakteristische Banden gefunden. Dagegen wurden Schwingungen gefunden, die für Sulfat sprachen, was in einer Vergleichsmessung mit Natriumsulfat bestätigt wurde.

Mit Bariumchloridlösung wurde schließlich ein Niederschlag beobachtet, der auch in verdünnter Salzsäure unlöslich blieb.

Somit kann angenommen werden, daß es sich bei dem beobachteten Niederschlag lediglich um in trockenem Ethanol unlösliches Kaliumsulfat handelte, und keine Umsetzung des Farbstoffs mit der Ausfällung verbunden war. In der Lösung sollte nun aber statt Schwefelsäure Iodwasserstoffsäure vorliegen.

11.6.2 Untersuchung der Photoreaktion

Die Ru535-Lösung mit Schwefelsäure und Natriumiodid (Lsg.4) wurde für drei Minuten im Sonnenlicht belichtet und der Niederschlag abzentrifugiert. Die mittlerweile braun gefärbte Lösung wurde darauf mit dem Spektrometer untersucht, wobei erst nach 20-facher Verdünnung mit Ethanol das dominierende Iodspektrum aufgelöst wurde.

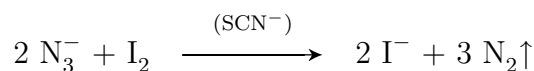
In Abb.11.15 a sind diese Messungen dargestellt. Als Ausgangspunkt ist das Spektrum von Lsg.1a (2,72 μ M Ru535 in Ethanol) gezeigt. Nach Zugabe von Schwefelsäure und Iodid zu Lsg.1 und dreiminütiger Belichtung erkennt man im Spektrum (Lsg.2) die starke Zunahme der Absorption unterhalb 500 nm, die sich nach zwanzigfacher Verdünnung im Wesentlichen als das Spektrum des Iods erweist.

Der noch vorhandene Peak bei 540 nm deutet darauf hin, daß entweder noch Reste von Ru535 vorhanden sind, oder ein Produkt entstanden ist, bei dem dieses Maximum bei derselben Wellenlänge auftritt. Außerdem ist das Spektrum des Niederschlags gezeigt, der nach Waschen mit Ethanol secc. in Wasser gelöst wurde.

Um möglicherweise aus dem Ru535 entstandene Produkte spektrometrisch nachweisen zu können, wurde versucht, Iod aus der Lösung zu entfernen.

Bei Zugabe von unlöslicher Stärke und einigen Tropfen Wasser, war eine intensive Blauschwarzfärbung der Stärke zu beobachten, was durch das Entstehen von Iodstärke ebenfalls auf das Vorhandensein von Iod hinweist. Die Lösung entfärbte sich fast vollständig, trotzdem war Iod noch nicht quantitativ entfernt.

Besser eignete sich Natriumazid, das in Gegenwart von Schwefel in der Oxidationsstufe -II (Sulfid, Thiocyanat etc.) mit Iod nach folgender Reaktionsgleichung zu Iodid und Stickstoff reagiert [221]:



Zu 2 ml der nach dem Abzentrifugieren mittlerweile 30 min in der Sonne belichteten Lösung 2 wurde 1 ml der Azidlösung (Lsg.8) gegeben. Erst nach Zugabe einiger Tropfen der KSCN-Lösung (Lsg.7) wurde eine anfangs heftige Gasentwicklung und ein Aufhellen der braunen Lösung beobachtet. Es wurde bis zur augenscheinlichen Entfärbung weiter Azidlösung hinzugetropft (ca. 2 ml).

Die anschließend gemessenen Absorptionsspektren in Abb.11.15 b zeigen, daß Iod dabei quantitativ entfernt wurde. Das erste nach der Zugabe von Azid und Thiocyanat gemessene Spektrum zeigt Ähnlichkeit mit dem Ru535-Vergleichsspektrum (Lsg.1a), die beiden langwelligeren Peaks sind aber deutlich zu kurzen Wellenlängen verschoben. Die spektrale Lage der Maxima entspricht in etwa der für eine wäßrige

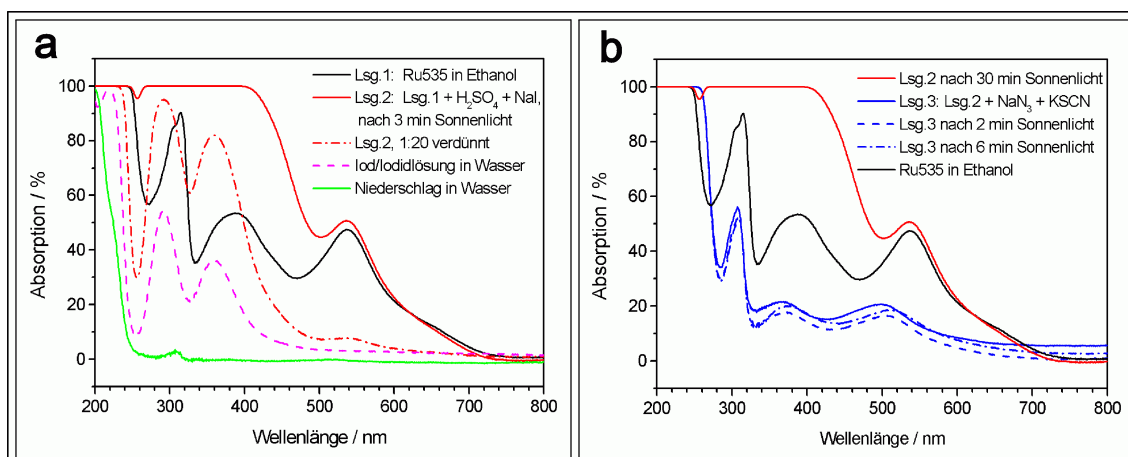


Abb. 11.15: Simulation der Probenaufarbeitung: Photoreaktion von Ru535 in Gegenwart von NaI und H_2SO_4 bzw. HI nach Abtrennen des Niederschlages.

a) Die unter Belichtung braungefärbte Lösung enthält neben Ru535 auch neuentstandenes Iod, das erst in 20-facher Verdünnung anhand des Spektrums identifiziert wird. Der abgetrennte Niederschlag zeigt keine Absorption bei Wellenlängen oberhalb 260 nm.

b) Iod wird von Azid in Gegenwart von Thiocyanat quantitativ entfernt (Lsg.10). Das unter dem Iodspektrum verborgene Spektrum des Ru535 oder ähnlicher Produkte kann aufgelöst werden. Bei weiterer Belichtung wird schwache Gasentwicklung und eine spektrale Verschiebung beobachtet. Dies deutet auf eine Photoreaktion des Ru535 und Bildung von Produkten mit ähnlichen Spektren hin.

Lösung zu erwartenden Werte, so daß wegen der Zugabe wäßriger Lösungen zu der überwiegend ethanolischen Lösung 2 nicht ohne weiteres auf ein neu entstandenes Produkt geschlossen werden kann. Es könnte sich zumindest zum Teil noch um Reste unreaktierten Ru535s handeln.

Unter Belichtung wurde weiter schwache Gasentwicklung beobachtet, daher wurden nach 2 min und 6 min Sonnenbelichtung weitere Spektren aufgenommen, die gegenüber dem ersten Spektrum eine leichte Verschiebung zu längeren Wellenlängen aufweisen. Da bei diesen keine Änderung der Lösungsmittelzusammensetzung mehr vorliegt, kann diese Verschiebung auf eine ablaufende Reaktion unter Beteiligung dieser Ru535-ähnlichen Substanzen hinweisen. Nach 6 min unter Belichtung war keine Gasentwicklung mehr zu beobachten. Die beobachteten Absorptionen können insbesondere bei der zusätzlich 2 min lang belichteten Lösung durch die laufende Gasentwicklung herabgesetzt worden sein.

Eine Beteiligung des Azids an der spektralen Verschiebung der zuletzt gemessenen Spektren kann nicht ganz ausgeschlossen werden. Wegen der anhaltenden Gasentwicklung unter Belichtung, die auf eine weiter ablaufende Iod-Azidprobe hindeutet, wird aber angenommen, daß eine Photoreaktion zwischen Iodid und Ru535 unter Iodfreisetzung für die spektrale Verschiebung verantwortlich ist.

Ergebnis

Die spektrometrische Untersuchung (VIS) der nach Belichtung braun gefärbten, sauren und Iodid-haltigen Ru535-Lösung zeigte nach starker Verdünnung ein Iodspektrum, das alle weiteren möglichen Absorptionen verdeckte.

Es wurde versucht, mit unlöslicher Stärke Iod aus der Lösung zu entfernen, was aber nur partiell gelang. Dagegen konnte das Iod mit Natriumazidlösung und wenig katalytisch wirkendem Kaliumthiocyanat vollständig zu Iodid umgesetzt, und somit die Lösung entfärbt werden.

Ein schwaches, Ru535-ähnliches Spektrum konnte nun beobachtet werden. Es war wegen der unklaren Lösungsmittelzusammensetzung nicht sicher, ob es sich dabei um Farbstoffreste oder das Spektrum eines Ru535-ähnlichen Reaktionsprodukts handelt.

Unter Belichtung wurde fortlaufend eine leichte Gasentwicklung beobachtet, woraus geschlossen wurde, daß die Photoreaktion unter Iodfreisetzung weiter ablief. Da zwischen jeweils einigen Minuten langen Belichtungsintervallen gemessene Ru535-ähnliche Spektren eine zunehmende Verschiebung der beiden langwelligeren Peaks zeigten, wurde geschlossen, daß Ru535 bei Belichtung in saurer Lösung mit Iodid unter Iodfreisetzung zu einem Produkt mit Ru535-ähnlichem Spektrum reagiert. Aber auch eine Änderung des pH-Wertes könnte zu der beobachteten Verschiebung des Spektrums führen.

11.7 Diskussion

Insgesamt ergibt sich der Eindruck, daß sich die bei den HPLC-Messungen der Proben aus belichteten Injektionszellen aufgetrennten Fraktionen in drei Gruppen einteilen lassen:

Fraktionen mit einem Ru535-ähnlichen Spektrum, die noch vor dem Ru535 detektiert werden, solche mit ähnlichem Spektrum aber größerer Retentionszeit als Ru535 und solche Fraktionen, die ein völlig abweichendes Spektrum zeigen.

Die erste Gruppe wurde in den Proben, wie auch in Ru535-Vergleichsmessungen gefunden, wo sie als drei Fraktionen im Vorlauf und als ein verschmierter Bereich mit kleinen Maxima im mittleren Bereich bis zum Ru535 auftraten.

Es konnte gezeigt werden, daß es sich dabei weder um Ru²⁺-Kationen noch um eine fehlerhafte oder überladene Säule handelte.

Es wurde weiter festgestellt, daß ihre Spektren in etwa denen des Ru535 entsprechen, die in einer Vergleichsmessung im gleichen Eluentengemisch gemessen wurden.

Da Ru535 eine vierbasige Säure ist, könnte angenommen werden, daß es sich bei diesen Fraktionen um Ru535-Anionen handelt, die mit zunehmender negativer Ladung schneller durch die HPLC-Säule wandern würden.

Zuerst würden ein Ru535⁴⁻-Anion, dann Ru535³⁻, Ru535²⁻, Ru535⁻ und zuletzt Ru535 austreten. Bei Ansäuern mit Schwefelsäure sollte sich das Verhältnis zu den niederwertigeren Anionen und zum Ru535 hin verschieben. Diese später austreten-

den Fraktionen sollten dann stärkere Absorptionen zeigen. Auch dies wurde in einer Vergleichsmessung (Abb.11.5) beobachtet.

Sicherlich könnten diese Anionen auch während der Wanderung an der stationären Phase teilweise protoniert werden oder weiter dissoziieren, was sich in der beobachteten Verbreiterung, bzw in einem leichten Verschmieren der Fraktionen äußern könnte.

Diese Beobachtung des verschmierten Bereichs, der Ru535-ähnlichen Absorption über ein breites Retentionszeitintervall zwischen dem Vorlauf und der Ru535-Fraktion, könnte aber auch auf der Grundlage der Isomerie möglicher Anionen erklärt werden:

Der Farbstoff Ru535 ist eine chirale Verbindung, die als Racemat eines Δ - und eines Λ -Enantiomers vorliegt. Die Chiralität beruht auf zwei möglichen Anordnungen der beiden in cis-Stellung befindlichen dcbpy-Liganden (dcbpy: 4,4'-Dicarboxy-2,2'-bipyridin), die sich wie ein Rechts- und ein Linksgewinde verhalten.

Die beiden Enantiomere sollten ein gleiches chemisches Verhalten zeigen und an der achiralen stationären Phase mit der gleichen Geschwindigkeit wandern. Es werden auch gleiche Absorptionsspektren beobachtet. Unterschiede könnten bei der unterschiedlichen Drehung der Polarisationssebene polarisierten Lichtes beobachtet werden.

Würde nun aber das Ru535 an einer Carboxylatgruppe dissoziieren, entstünden vier mögliche unterscheidbare Anionen, von denen je zwei Enantiomere ein Diastereomerenpaar bilden. Die spiegelbildlichen Enantiomere verhalten sich jeweils gleich, aber die nicht spiegelbildlichen Diastereomeren führen zu zwei verschiedenen Fraktionen.

Bei zweifach dissoziiertem Ru535 ergeben sich drei chemisch unterschiedliche Gruppen von Molekülen. Nur eine Fraktion bilden die Dianionen, wenn beide negative Ladungen an einem dcbpy-Liganden liegen, da nur ein Enantiomerenpaar vorliegt. Durch die Dissoziation von zwei Carboxyl-Gruppen an unterschiedlichen dcbpy-Liganden kommt aber wieder ein Diastereomerenpaar hinzu, das durch Stellung der negativ geladenen Gruppen in cis- oder trans-Stellung zueinander entsteht. Dieses steuert zwei zusätzliche unterschiedliche Fraktionen bei.

Bei einem Trianion ergeben sich die gleichen Anordnungsmöglichkeiten wie bei einem Monoanion, so daß ein Diastereomerenpaar und zwei unterschiedliche Fraktionen erwartet werden.

Bei vier Substituenten gibt es nur eine Möglichkeit der Anordnung, daher sollte auch nur eine Fraktion zu beobachten sein.

In der Reihe von 0 bis zu 4 Substituenten würde eine Verteilung der zu detektierenden Fraktionen von 1 : 2 : 3 : 2 : 1 resultieren, die insgesamt zu neun verschiedenen Fraktionen führen würden.

Die polarereren vierfach und dreifach geladenen Anionen könnten den drei in den Ru535-Vergleichsproben und den Zellproben beobachteten Vorlauffraktionen entsprechen, da sie auch die kürzesten Retentionszeiten aufweisen sollten.

Im verschmierten mittleren Bereich würden zuerst die drei Fraktionen des Dianions, dann noch die zwei des Anions zu erwarten sein.

Zuletzt würde der Farbstoff selbst die Säule verlassen.

Allein durch die Dissoziation des Ru535 würde bei kürzeren Retentionszeiten bis zur Detektion der Ru535-Fraktion eine Fülle verschiedener Fraktionen zu erwarten sein.

Diese Überlegungen würden genauso gelten, wenn eine Reaktion an den Carboxygruppen, etwa eine Veresterung, stattfinden würde. Die hier durch die Gegenwart von Ethanol bei der Farbstoffextraktion möglicherweise entstandenen Ethylester könnten daher ebenfalls als eine Vielzahl von Isomeren zu beobachten sein. Sie sollten als gegenüber dem Ru535 unpolare Substanzen erst nach der Farbstofffraktion aus der HPLC-Säule austreten.

Die zweite Gruppe umfaßt etwa vier Fraktionen mit Ru535-ähnlichem Spektrum, die erst nach dem Ru535 detektiert wurden. Daher dürfte es sich nicht um Anionen des Farbstoffs handeln, die polarer als dieser sind. Außerdem sind die Spektren gegenüber dem des Ru535 so stark verschoben, daß es sich um andere Substanzen handeln muß. Die Grundstruktur sollte wegen der spektralen Ähnlichkeit dabei noch erhalten geblieben sein, und diese Substanzen sollten wegen ihrer größeren Retentionszeiten unpolare als der Farbstoff sein.

Eine Möglichkeit diese Fraktionen zu erklären wäre die Bildung von Ethylestern, etwa während der Probenherstellung. Wie bei den Anionen beschrieben wurde, würden auch hier viele Fraktionen durch Diastereomerenbildung zu erwarten sein. Es wurden zwar in der Kontrollprobe mit Ru535 in angesäuerter ethanolischer Lösung keine zusätzlichen Fraktionen beobachtet, aber es gab doch zwei Unterschiede in der Herstellung. So wurde die aus der Zelle extrahierte Farbstoffprobe in leicht schwefelsaurer ethanolischer Lösung für 7 min im Ultraschallbad behandelt, um eine verbesserte Farbstoffablösung zu erreichen.

Es können aber gerade unter Ultraschalleinfluß chemische Reaktionen anders oder schneller ablaufen (Sonochemie, [223]), und wie erst später erfahren wurde, wird Ultraschall auch gerade zur schnelleren Esterbildung zum künstlichen Altern von Weinen eingesetzt [62].

Auch ein Ligandenaustausch des NCS^- gegen I^- wäre denkbar, würde aber nur maximal zwei Fraktionen liefern. Die Polarität und die Retentionszeit sollte sich dabei aber kaum ändern. Wegen seiner Stellung in der spektrochemischen Reihe sollte der Austausch des Iodids aber nicht sehr wahrscheinlich sein.

Auch das Auftreten gebildeter Bindungsisomere mit Thiocyanato- anstatt Isothiocyanatoliganden wäre denkbar, es wurde auch schon zuvor in [220] beschrieben. Leider sind die Bezeichnung der HPLC-Säule und die genaue Lösungsmittelzusammensetzung in dieser Literaturstelle nicht angegeben, so daß ein Vergleich der Retentionszeiten nicht möglich ist.

Außerdem wäre eine Iodid-katalysierte Tautomerisierung des Isothiocyanato- zu einem Thiocyanatoliganden möglich, die bei einem Thiocyanatoliganden ein Diastereomerenpaar mit zwei beobachtbaren Fraktionen liefern würde und bei zwei Thiocyanatoliganden eine zusätzliche Fraktion.

In der dritten Gruppe finden sich Fraktionen mit Spektren, die deutlich von dem

des Ru535 abweichen. Abgesehen von einigen schwachen Fraktionen, die nur im UV absorbieren, sind das eine Fraktion mit einer Retentionszeit von 5,8 min und eine im Vorlaufbereich mit 0,8 min.

Es könnte sich theoretisch um Fragmente des Farbstoffs handeln, am wahrscheinlichsten sollten dies die dcbpy-Liganden sein. In Vergleichsspektren wurde mit dcbpy aber keine Ähnlichkeit festgestellt und auch andere möglicherweise noch in Spuren vorhandene Substanzen, wie 4-tert.-Butylpyridin oder Thiocyanat konnten anhand ihrer Spektren als Erklärung für diese Fraktionen ausgeschlossen werden.

Aufgrund der komplizierten Verhältnisse mit vielen möglichen Isomeren auch nur weniger Produkte kann nicht abschließend festgestellt werden, ob der Ru535-Farbstoff in den Zellen unter Belichtung degradiert ist, oder ob die beobachteten Fraktionen nicht alle aufgrund des Säure-Base-Verhaltens des Farbstoffs im zeitlich veränderlichen Eluenten, den Umständen der Probenextraktion und dabei abgelaufenen Reaktionen oder Verunreinigungen bzw. noch in der Zelle vorhandenen Substanzen erklärbar ist.

Dagegen wurde das als Farbstofffragment erwartete dcbpy unter den verschiedenen Fraktionen nicht aufgefunden. Es hätte anhand seines Spektrums erkennbar sein sollen.

Es wurden aber Ergebnisse gewonnen, die einen Eindruck von den Möglichkeiten der Entstehung und Interpretation der einzelnen Fraktionen liefern, die für gründliche weiterführende Versuchen wertvolle Anregungen liefern können.

11.8 Zusammenfassung

Vier von Bernd Macht [2] hergestellte Injektionszellen auf der Basis von TiO_2 und Ru535-Sensibilisator mit einem Elektrolyten aus Iod, Lithiumiodid und 4-tert.-Butylpyridinzusatz wurden nach einer etwa einmonatigen Belichtung mit der HPLC-Technik untersucht. Dabei stand die Frage im Vordergrund, ob mögliche Zersetzungsprodukte des Sensibilisators Ru535 gefunden werden können, die in einer während des Zellbetriebs ablaufenden Photoreaktion entstanden sein könnten.

Die Zellen wurden durch kurzzeitiges Erwärmen auf 130°C geöffnet. Der festhaltende Ru535-Farbstoff wurde mit jeweils 2 Tropfen 0,5 M Schwefelsäure in 10 Tropfen trockenem Ethanol abgelöst und unter Lichtabschirmung am gleichen Tag am HPLC-Gerät vermessen.

Zur Auswertung der Meßdaten wurde das selbstentwickelte Programm i-HPLC eingesetzt, das eine viel detailliertere und schnellere Auswertung der Ergebnisse ermöglichte.

Gegenüber der eigentlichen Ru535-Fraktion traten bei den Messungen der Probenlösungen weitere deutlich erkennbare Fraktionen auf.

Der als mögliches Fragment gesuchte dcbpy-Ligand und Ru^{2+} -Ionen, die bei einer kompletten Zerstörung des Farbstoffkomplexes zu erwarten gewesen wären, konnten darunter spektrometrisch nicht nachgewiesen werden.

Für die meisten der noch vor dem Ru535 detektierten Fraktionen wurde im Diskussionsteil eine mögliche Deutung vorgeschlagen, die sie als Folge der partiellen Dissoziation der vierbasigen Säure Ru535 im zeitlich veränderten Lösungsmittelgemisch beschreibt, da diese Fraktionen auch in einer angesäuerten Ru535-Vergleichsprobe auftraten.

Weitere später als das Ru535 detektierte Fraktionen mit großer spektraler Ähnlichkeit zum Ru535 könnten als Ethylester erklärt werden, die bei der Probenherstellung entstanden wären. Möglicherweise hätte die Ultraschallbehandlung der Proben im Gegensatz zur Vergleichsprobe einen Einfluß darauf.

Andere Möglichkeiten, diese gefundenen Fraktionen zu interpretieren, sind etwa ein Ligandenaustausch des Isothiocyanates gegen Iodid, wie er auch in [184, 218] beschrieben wurde, um die Bildung von Bindungsisomeren, bei denen Thiocyanat- statt Isothiocyanatliganden an das Ru-Zentralatom gebunden sind [220] oder das Entstehen eines Cyano- bzw. Dicyanokomplexes durch Schwefelverlust des Isothiocyanatoliganden [218].

Daneben wurden weitere zusätzliche Fraktionen beobachtet, deren Spektren keine Ähnlichkeit mit dem des Ru535 aufweisen. Darunter vor allem eine Fraktion nach 5,85 min, die ein deutlich ausgeprägtes Spektrum mit zwei Absorptionspeaks bei 275 nm und 223 nm besitzt. Ihr Spektrum weicht auch vom Spektrum des 4-tert.-Butylpyridins, und von denen des 4,4'-Dicarboxy-2,2'-bipyridins und des Thiocyanats, die als Reaktionsprodukte entstanden sein könnten, deutlich ab. Außerdem wäre eine weitere Fraktion nach 0,8 min, also aus dem Vorlaufbereich zu nennen, für die es zur Zeit keine plausible Deutung gibt.

Weitere, weniger stark auftretende Fraktionen, absorbierten nur im UV bei Wellenlängen kleiner als 250 nm. Ihre Spektren waren daher nicht auswertbar. Es ist nicht auszuschließen, daß es sich dabei wenigstens zum Teil um Verunreinigungen der Lösungsmittel handelt.

In einer nachträglichen Simulation der Probenherstellung mit neu bestelltem Farbstoff wurde durch Zugabe von trockenem Ethanol und leichtem Ansäuern mit 0,5 M Schwefelsäure eine sehr lichtempfindliche Mischung erhalten, die im Verlauf einer halben Stunde unter Sonnenlichteinwirkung durch Iodbildung braun gefärbt war.

Nach Entfernen des Iods mit Hilfe der Iod-Azid-Reaktion konnten Spektren gemessen werden, die dem des Ru535 stark ähnelten. Bei fortgesetzter Belichtung wurde eine Verschiebung der Spektren beobachtet, die auf ein entstehendes Reaktionsprodukt oder eine pH-Änderung hindeuten könnten.

Abschließend läßt sich somit sagen, daß eine Fülle von Fraktionen gefunden und Ergebnisse gewonnen wurden, die dennoch nicht die sichere Aussage erlauben, daß der Ru535-Farbstoff unter Belichtung in den Injektionszellen durch eine chemische Reaktion degradierte.

Weitere Messungen, die den Zeitrahmen dieser Arbeit sicher gesprengt hätten, erscheinen dazu notwendig, da dazu auch neue Injektionszellen herzustellen und über längere Zeiträume zu belichten wären.

Aufgrund der in dieser Arbeit gewonnenen Erfahrungen sollten in weiterführenden Untersuchungen folgende Punkte beachtet werden:

Alle mit der HPLC-Technik gefundenen Fraktionen sollten in einer weiteren Messung getrennt zur Identifizierung mit der $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie aufgefangen werden. Leider stand die $^1\text{H-NMR}$ Technik für diese Arbeit nicht zur Verfügung.

Vor der Ablösung der Esterbindung zwischen Ru535 und TiO_2 -Schicht mit ethanolischer Schwefelsäure, sollte die TiO_2 -Schicht gründlich mit Ethanol und danach mit Wasser gewaschen werden, um andere Produkte, Verunreinigungen und vor allem Iodidreste zu entfernen.

Die beim Reinigen erhaltene ethanolische Lösung sollte ebenfalls mit der HPLC-Technik auf Reaktionsprodukte hin untersucht werden.

Spätestens nach Zugabe der Schwefelsäure zum Ablösen des Farbstoffs muß die Lösung in völliger Dunkelheit aufbewahrt und vermessen werden.

Um eine mögliche Esterbildung während der Farbstoffablösung zu verhindern, sollte geprüft werden, ob nicht statt Ethanol auch Wasser verwendet werden könnte.

In einer Vergleichsprobe mit Ru535 sollte getestet werden, ob die Ultraschallbehandlung zur Bildung von Ethylestern führen kann, die mit der HPLC aufgetrennt werden könnten.

Wenn anstelle von Schwefelsäure zur Farbstoffablösung verdünnte Natronlauge verwendet werden sollte, müßte die Lösung unbedingt vor der Messung mit der HPLC wieder leicht angesäuert werden, da die Al_2O_3 -Säulenfüllung durch pH-Werte über 8 angegriffen wird, was bei der „reversed-phase“-Säule zu einer Ablösung der unpolaren Beschichtung führt.

Um eine Verunreinigung der Säule durch farbstoffbehaftete Nanokristallite des TiO_2 zu vermeiden, sollten die Farbstofflösungen, wie in dieser Arbeit, genügend lange zentrifugiert werden. Eine Filterung erscheint wegen der wahrscheinlich zu großen Poren eher ungeeignet.

