

# Technische Universität München

## WACKER Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie

Binukleare Wechselwirkungen in der photokatalytischen Reduktion  
von CO<sub>2</sub>

Christian Bruckmeier

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie  
der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Kai-Olaf Hinrichsen

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger
2. Univ.-Prof. Dr. Klaus Köhler
3. Univ.-Prof. Dr. Fritz E. Kühn

Die Dissertation wurde am 23. April 2012 bei der Technischen Universität München  
eingereicht und durch die Fakultät für Chemie  
am 11. Juni 2012 angenommen.



## **Danksagung**

Ohne die Unterstützung von Freunden, Verwandten und Kollegen hätte diese Arbeit nie entstehen können. An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit wahrnehmen, diesen Menschen zu danken. Allen voran meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger für die Themenstellung, das in mich gesetzte Vertrauen und die Freiheiten, welche ich während meiner Arbeit genießen durfte.

Ich danke dem Kuratorium des Fonds der Chemischen Industrie für großzügige Förderung durch Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Dem gesamten Arbeitskreis am WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie an der TUM möchte ich meinen Dank aussprechen für die produktive und freundliche Atmosphäre. Ich war sehr gerne bei Euch!

Der Elektronikwerkstatt der TUM und auch der Elementaranalyse der Anorganischen Chemie gebührt Dank für ihre zuverlässige Mithilfe.

Privat habe ich das große Glück, von der fürsorglichsten Familie, der liebsten Freundin und den besten Freunden bei all meinen Schritten begleitet zu werden. Danke: Andrea, Martin, Franz, Christina, Thom, Max, Berni, Matl, Richard, Bettina und Stefan sowie ganz besonders Mama und Papa ☺.

Vielen Dank Euch Allen!

## Publikationsliste

Teile dieser Arbeit wurden in wissenschaftlichen Artikeln veröffentlicht:

- C. Bruckmeier, M. W. Lehenmeier, R. Reitmeier, B. Rieger, J. Herranz, C. Kavakli, *Dalton, Trans.* **2012**, 41, 5026 – 5037: “*Binuclear Rhenium Catalysts for the Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub>*”.
- M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, F. E. Kühn, W. A. Hermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8510 – 8538: „*Transformation of Carbon Dioxide with Homogeneous Transition-Metal Catalysts: A Molecular Solution to a Global Challenge?*“ und *Angew. Chem.* **2011**, 123, 8662 – 8691.

## Abkürzungsverzeichnis

abs.	Absolut
Äq.	Äquivalente
ber.	Berechnet
bpy	2,2'-Bipyridin
BNAH	1-Benzyl-1,4-dihydronicotinamid
CMC	Kritische Mizellbildungskonzentration (engl. critical micelle concentration)
cod	Cyclooctadien
DCM	Dichlormethan
dmb	4,4'-Bis(methyl)-2,2'-bipyridin
DMF	Dimethylformamid
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
EtOH	Ethanol
GC	Gaschromatographie
gef.	Gefunden
h	Stunden
HP	High power
Jato	Jahrestonnen
Kat	Katalysator
kat.	Katalytisch
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LED	Licht-emittierende Diode, Leuchtdiode (engl. light emitting-diode)
LMCT	Ligand-zu-Metall-Charge-Transfer (engl. ligand to metal charge transfer)
MAC	Maximale Additivkonzentration (engl. maximum additive concentration)
mg	Milligramm
MHz	Megahertz (10 <sup>6</sup> Hz)

min	Minuten
mL	Milliliter
mM	Millimolar
mmol	Millimol
ND	Neutral Density
S	Siemens
NaDS	Natriumdodecylsulfat
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (engl. nuclear magnetic resonance)
OER	Einfach negative geladene Spezies (engl. one electron reduced species)
ppm	Parts per million
RT	Raumtemperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOA	Triethanolamin
THF	Tetrahydrofuran
TON	Turn over number
v/v	Volumen/Volumen

# Inhalt

	Seite
<b>I. Theoretischer Teil.....</b>	<b>4</b>
1. Einleitung.....	4
2. Die ökologische Bedeutung der atmosphärischen Kohlenstoffdioxid- konzentration.....	6
3. Möglichkeiten der Verminderung des atmosphärischen CO <sub>2</sub> - Anstiegs .....	8
4. Anwendungspotential von CO <sub>2</sub> als C <sub>1</sub> -Baustein.....	11
5. Photochemische Redoxreaktionen auf der Basis elektronisch angeregter Zustände .....	13
6. Photokatalytische CO <sub>2</sub> -Reduktion.....	17
7. Die photokatalytische CO <sub>2</sub> -Reduktion im Kontext der photo- chemischen Redoxreaktion.....	21
8. Aufgabenstellung.....	23
9. Versuchsaufbau der Photokatalyse .....	26
9.1 Aufbau der LED-Bestrahlungsquelle .....	26
9.2 Aktinometrie .....	30
9.3 Quantifizierung des Leistungseintrags der LED Leuchteinheit mittels Aktinometrie.....	34
9.4 UV-Lampe .....	39
9.5 Detektion des photokatalytisch gebildeten Kohlenmonooxid.....	43
10. Re-Re-Wechselwirkungen in homogener Lösung.....	45

10.1	Photophysikalische Eigenschaften ein- und zweikerniger Rheniumkomplexe .....	48
10.2	Ermittlung der Stern-Volmer-Konstante .....	52
10.3	Elektrochemie .....	58
10.4	Lebensdauer der OER.....	64
10.5	Photokatalytische Reduktionen von CO <sub>2</sub> zu CO .....	66
10.6	Fazit .....	75
<b>11. Re-Re-Wechselwirkungen in mizellaren Systemen .....</b>		<b>76</b>
11.1	Mizellen.....	76
11.2	Untersuchung lipophiler Komplexe .....	79
11.3	Kinetische Untersuchungen der photokatalytischen Reduktion von CO <sub>2</sub> .....	83
<b>12. Ruthenium als Photosensibilisator .....</b>		<b>86</b>
12.1	Vorarbeiten .....	86
12.2	Absorptionseigenschaften von Bipyridinruthenium(II)-komplexen ...	89
12.3	Kinetische Untersuchungen der photokatalytischen Reduktion von CO <sub>2</sub> mit Rutheniumphotosensibilisatoren .....	92
12.4	Fazit .....	98
<b>13. Ru-Re-Wechselwirkungen in mizellaren Systemen .....</b>		<b>99</b>
13.1	Synthese und photophysikalische Charakterisierung des lipophilen Photosensibilisators .....	99
13.2	Kinetische Untersuchungen mizellarer Effekte für die photokatalytische Reduktion von CO <sub>2</sub> mit Rutheniumphotosensibilisatoren .....	102
<b>14. Zusammenfassung.....</b>		<b>105</b>
<b>15. Summary.....</b>		<b>110</b>
<b>Anhang .....</b>		<b>114</b>

<b>II. EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>	<b>117</b>
<b>1. Allgemeine Arbeitsweise.....</b>	<b>117</b>
<b>2. Synthese der verwendeten Liganden.....</b>	<b>122</b>
<b>3. Synthese der Komplexe.....</b>	<b>130</b>
3.1 Rheniumkomplexe.....	130
3.2 Rutheniumkomplexe.....	158
<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>165</b>

# I. THEORETISCHER TEIL

## 1. Einleitung

Anlässlich der von verschiedenen Interessengruppen aus Wissenschaft, Politik, und Ökonomie angestoßenen Klimadebatte gelangt die Problematik einer rapide ansteigenden Kohlendioxidemission und seiner globalen Auswirkungen („Treibhauseffekt“) allmählich in das Bewusstsein einer kritischen Öffentlichkeit.

Neben der ökologisch bedeutsamen Tatsache einer Zunahme der atmosphärischen CO<sub>2</sub>-Konzentration sind es vor allem auch ökonomische Aspekte wie z.B. die kontinuierliche Verteuerung fossiler Energieträger, die dazu beitragen, dass Forschungsbereiche, die Kohlenstoffdioxid als natürlich verfügbaren C<sub>1</sub>-Baustein verwenden, wohl eine „Renaissance“ erleben dürften; so kann eine CO<sub>2</sub>-basierte Chemie im besonderen Maße alle erforderlichen Kriterien einer Ökonomie erfüllen, die auf nachhaltige und zukunftsverträgliche Entwicklungen ausgelegt ist.<sup>[1]</sup>

Der Kohlenstoffdioxidanteil in der Lufthülle unseres Planeten beträgt ca. 0,034 Vol.-%.<sup>[2]</sup> Unter Berücksichtigung aller natürlichen Carbonat- und Hydrogencarbonatvorkommen in der Atmosphäre, Hydrosphäre und Lithosphäre resultiert eine geschätzte Gesamtmenge an Kohlenstoffdioxid von ca. 10<sup>16</sup> Tonnen auf der Erde.<sup>[3]</sup> Hinzu kommen mehr als 30 Gigatonnen Kohlenstoffdioxid pro Jahr, welche durch anthropogene Einflussfaktoren entstanden sind.<sup>[4]</sup>

Neben den viel diskutierten klimatischen Folgen von CO<sub>2</sub> als Treibhausgas, die gewiss allein durch chemische Umwandlung von CO<sub>2</sub> mit einer Jahresmenge von derzeit ca. 120 Mt nicht zu lösen sein werden, zeichnet sich CO<sub>2</sub> auch als kostengünstigster C<sub>1</sub>-Baustein aus.<sup>[3]</sup> Die Forschung konzentriert sich folglich auf die Fragestellung, ob das ubiquitäre CO<sub>2</sub> als Reaktand in chemischen Reaktionen für die Synthese kommerzieller Großchemikalien verwendet werden kann.<sup>[5]</sup>

Von der Gesamtmenge an CO<sub>2</sub> auf der Erde werden lediglich 1‰ in der chemischen Synthese verwendet, was in erster Linie mit dessen thermodynamischer Stabilität sowie der aufwändigen Speicherung zusammenhängt.<sup>[6]</sup> Heute wird in der chemischen Industrie CO<sub>2</sub> hauptsächlich für die Produktion von Basischemi-

kalien wie Harnstoff, Salicylsäure, zyklische Carbonate, sowie Polypropylen-carbonat verwendet.<sup>[5]</sup>

Besonders unter dem Aspekt der Nachhaltigkeit erscheint es von unschätzbarem Vorteil, Sonnenlicht als Energiequelle zu nutzen, wie dies bei der photokatalytischen Reduktion von CO<sub>2</sub> geschieht. Die nahezu unerschöpflich verfügbare Energiequelle unserer Sonne ist für diesen Zweck geradezu prädestiniert: So gelangt innerhalb einer Stunde eine Strahlungsenergiemenge von der Sonne auf die Erdoberfläche, die dazu ausreicht, den gesamten Energiebedarf der Menschheit für fast ein ganzes Jahr zu decken.<sup>[7]</sup>

## **2. Die ökologische Bedeutung der atmosphärischen Kohlenstoffdioxidkonzentration**

Ein kontinuierlicher Anstieg der CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Erdatmosphäre führt im Laufe der Zeit zu einer Störung des empfindlichen thermodynamischen Gleichgewichts der evolutiv entstandenen, fein regulierten und aufeinander abgestimmten Ökosysteme unseres Planeten.

Eine „Schlüsselrolle“ für die Verursachung des Klimawandels nimmt der sog. Treibhauseffekt ein, der hauptsächlich auf zwei Faktoren zurückzuführen ist (Intergovernmental Panel on Climate Change [IPCC]):

Zum einen auf die Wärmeproduktion in Folge von Abgasemissionen, wie sie insbesondere im Energie-, Transport und Industriesektor auftreten und zum anderen durch ständigen Ausstoß von Treibhausgasen.<sup>[8]</sup>

Die daraus resultierende Klimaerwärmung geht mit einem Temperaturanstieg der Weltmeere bzw. dem Anstieg des Meeresspiegels einher. Anlässlich der Klimadebatte wird die Frage nach dem Einfluss des CO<sub>2</sub>-Effektes auf das Weltklima von vielen Experten aufgeworfen und durchaus kontrovers diskutiert. So veröffentlichte z.B. von Lindzen (1990) Zahlen, nach denen 98% des Treibhauseffektes auf Wasserdampf und nur 2% des Beitrages auf CO<sub>2</sub> zurückzuführen seien.<sup>[9]</sup> Diese und vergleichbare Studien unterscheiden jedoch nicht zwischen kondensierenden und nicht-kondensierenden Treibhausgasen; so kondensieren Gase wie z.B. CO<sub>2</sub>, Ozon, Stickoxide, Fluorchlorkohlenwasserstoffe und Methan nicht und werden der Atmosphäre unter den vorliegenden klimatischen Bedingungen nicht entzogen. Die genannten Gase gelten daher als die für eine stabile Temperaturstruktur der Atmosphäre maßgeblichen Einflussfaktoren und bedingen das Ausmaß an Wasserdampf- und Wolkenbildung bzw. die daraus resultierenden Auswirkungen auf den Treibhauseffekt. Aktuelle Studien beziffern den unmittelbaren Einfluss des Wasserdampfes auf ca. 75%. Ohne nicht-kondensierende Treibhausgase (CO<sub>2</sub>!) würde der Anstieg der Erdtemperatur deutlich geringer ausfallen. Nach Berechnungen von Lacis et al. (2010) würden die Weltmeere in Abwesenheit von CO<sub>2</sub> sogar einfrieren.<sup>[10]</sup>

Die atmosphärische Konzentration an CO<sub>2</sub> repräsentiert nur einen Bruchteil des gesamten terrestrischen CO<sub>2</sub>-Aufkommens. Ein großer Teil ist im Erdreich, in sämtlichen Pflanzenarten und im Meerwasser gespeichert. Die Weltmeere stellen nach dem Kalziumcarbonat-Vorkommen den zweitgrößten CO<sub>2</sub>-Speicher auf der Erde dar. Etwa die Hälfte des anthropogenen CO<sub>2</sub>-Ausstosses wird durch die Ozeane gebunden.<sup>[11]</sup>, ein Effekt, der zu einer messbaren Absenkung des pH-Wertes führt.<sup>[12]</sup> So ist die derzeitige Änderungsrate des maritimen pH-Wertes 100fach größer als jemals in der Geschichte der Menschheit zuvor; nach aktuellen Erwartungswerten sollen in oberen Meeresschichten die niedrigsten jemals vorliegenden Werte sogar unterschritten werden.<sup>[13]</sup> In einigen Studien wurden die schädlichen Folgen der „Ansäuerung“ unserer Weltmeere auf die Entwicklung verschiedenster maritimer Lebensformen (z.B. Korallen, Plankton) untersucht und nachgewiesen.<sup>[14]</sup>

Aufgrund der komplexen und dynamischen Wechselwirkungen und den mit Verzögerung einsetzenden Regulations- und Kompensationsprozessen der Ökosysteme werden sich die fatalen Auswirkungen einer fortgesetzten CO<sub>2</sub>-Emission erst mit großer zeitlicher Latenz zeigen.

### 3. Möglichkeiten einer Verminderung des atmosphärischen CO<sub>2</sub>-Anstiegs

Nach aktuellen Prognosen werden in den kommenden 20 Jahren ca. 80-85% des Weltenergiebedarfs mit fossilen Energieträgern gedeckt werden. Aufgrund zukünftiger Entwicklungen und einem damit einhergehenden rasant anwachsenden globalen Energiebedarf, der u.a. auf demographischen Umwälzungen und der Effizienz des Energieeinsatzes beruht, ist ein rasch progredientes CO<sub>2</sub>-Aufkommen auf diesem Planeten zu erwarten (Tabelle 1)

**Tabelle 1:** Technologien zur Verminderung der CO<sub>2</sub>-Emission<sup>[5]</sup>

Technologie	Anwendungsbeispiel	Kommentar
Effizienz	Stromerzeugung	Effizienzsteigerungspotential von 32% auf über 50% bei Umwandlungen von chemischer in elektrischer Energie
	Energieumwandlung	Energiesparmaßnahmen durch verantwortlichen Umgang mit den jeweiligen Energieträgern
Umstellung auf andere Energieresourcen	Wechsel von Kohle auf Gas	50% weniger CO <sub>2</sub> Emission bei Einsatz von Gas statt Kohle (bei identischer Energiegewinnung)
Erneuerbare Energiequellen	Wind-, Solar- und Wasserkraft	Abhängig von geographischen Gegebenheiten
Carbon dioxide capture and storage (CCS)	Abtrennung und Speicherung von CO <sub>2</sub>	Energieaufwendiges Verfahren abhängig von geographischen Gegebenheiten nicht überall anwendbar
CO <sub>2</sub> als C <sub>1</sub> Baustein	Photosynthese	Mögliche Wertschöpfung aus einem Abfallprodukt

Obwohl die Möglichkeiten, einer solchen Entwicklung entgegenzuwirken, vielfältig sind, muss bei allen denkbaren Maßnahmen angesichts der Quantität des

totalen CO<sub>2</sub>-Pools ihr tatsächliches Realisierungspotenzial berücksichtigt werden; so wird vermutlich keine der angeführten Technologien kurz- und mittelfristig eine Umkehr dieses Trends hervorrufen können.

Ein höherer Energiebedarf muss, selbst wenn man nicht-fossile Energiequellen unberücksichtigt lässt, nicht unbedingt mit einer Nutzungssteigerung und verstärkten Ausbeutung von Öl-, Kohle- oder Gasreserven korrelieren. Alleine durch Verbesserung des Wirkungsgrades einer bereits verfügbaren Energieumwandlungstechnologie (z.B. Kraft-Wärme-Kopplung) kann ein erhöhter Energiebedarf gedeckt werden. So reduziert sich z.B. bei Verwendung von Gas anstatt Kohle aufgrund seines niedrigeren Kohlenstoff- bzw. höheren Wasserstoffanteils die CO<sub>2</sub>-Emission in beträchtlichem Umfang. Auch das Potenzial sogenannter erneuerbarer Energien wie z.B. Windenergie, Solarenergie oder Wasserkraft kann zukünftig von Bedeutung sein, auch wenn das Ausmaß ihres Beitrages für die Energieversorgung derzeit unklar ist und daher kontrovers diskutiert wird.

Die Nutzung von Kernenergie, die eine CO<sub>2</sub>-emissionsfreie Energiequelle darstellt, kommt prinzipiell als eine von zahlreichen denkbaren Technologien in Betracht; diese Art der Energiegewinnung wird jedoch aufgrund verschiedener Erwägungen (z.B. Gefährdungspotenzial) in unserem Land kritisch betrachtet und daher zum gegenwärtigen Zeitpunkt abgelehnt. Das „Carbon dioxide capture and storage“-Verfahren (CCS) wird nicht nur hinsichtlich seiner Ökobilanz (CO<sub>2</sub>-Transport und -Pumpvorgang sind ebenfalls energieaufwendige Verfahren!), sondern auch im Hinblick auf seine ökologische Verträglichkeit geprüft.

Die Verwendung von CO<sub>2</sub> als C<sub>1</sub>-Baustein konstituiert in erster Linie den Parameter eines Recyclingprozesses, der unabhängig von seinem schwierig abschätzbaren Einflusspotential auf die Gesamtbilanz und einer bislang ungeklärten Ökobilanz (es existieren nur wenige ausgereifte Verfahren mit klaren Umsatzbilanzen) einen wichtigen Beitrag zum verantwortungsbewussten Umgang mit diesem Abfallprodukt darstellt. Nur 10% der CO<sub>2</sub>-Emission sind auf die Verwendung von Chemikalien zurückzuführen, während der weitaus größere Anteil auf Energieprodukten basiert.<sup>[15]</sup>

Aus ökonomischer Sicht wird die Hauptmotivation für die Entwicklung spezifischer Produktionsverfahren mit einem steigenden Ölpreis begründet. Aufgrund dieser Tatsache bietet sich CO<sub>2</sub> mit einem Preis von 15–20 Euro/Tonne (Reinheit > 99%) als kostengünstige Kohlenstoffquelle an.<sup>[16]</sup>

Neben der Nutzung natürlicher CO<sub>2</sub>-Vorkommen wäre es ein lohnenswertes Ziel, Kohlenstoffdioxid unmittelbar aus Abgasen zu gewinnen und nach Reinigung einer sinnvollen Wiederverwendung zuzuführen. Solche Technologien erfordern jedoch v.a. im Zusammenhang mit katalytischen Prozessen eine effektive Abtrennung von sogenannten Katalysatorgiften wie NO<sub>x</sub> und SO<sub>x</sub> oder die Verwendung entsprechend selektiv bindender Katalysatoren.

#### 4. Anwendungspotential von CO<sub>2</sub> als C<sub>1</sub>-Baustein

Bereits seit der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts wird Kohlenstoffdioxid als essentieller Synthesebaustein in der chemischen Industrie verwendet. Betrachtet man die in Tabelle 2 aufgelisteten vielseitigen Anwendungen von CO<sub>2</sub> für unterschiedlichste Produktionsbereiche, so lassen sich neben den Verfahren, die sich noch im Forschungsstadium befinden, einige Prozesse eruieren, die bereits in großtechnischen Anlagen der chemischen Industrie realisiert wurden.

Die technisch bedeutendsten Synthesen sind die Produktion von Harnstoff (70 Mt/Jahr) und Salizylsäure (20 kt/Jahr). Daneben findet Kohlenstoffdioxid neben Kohlenstoffmonoxid auch ein Anwendungspotential als Zusatz in der Methanol-Herstellung (6 Mt CO<sub>2</sub>/Jahr) und technisches Lösungsmittel (18 Mt/Jahr).

Nach der Ölkrise im Jahre 1973 wurden neue Anwendungen wie die Carboxylierung von Epoxiden und Aziridinen untersucht und entwickelt. Die aus einer entsprechenden Umsetzung mit Kohlendioxid resultierenden Polycarbonate und Polyurethane sind wichtige Ausgangsstoffe für technische Werkstoffe, Folienmaterialien und Schäume. Darüber hinaus wird CO<sub>2</sub> in der präparativen Chemie für die Umsetzung von Metallorganyle (v.a. Grignard-Reagenzien) zu den entsprechenden Carbonsäuren verwendet.<sup>[17]</sup>

Die Liste an Edukten für Umsetzungen von CO<sub>2</sub> beschränkt sich im Wesentlichen auf Propylenoxid, Ethylenoxid, Wasserstoff und Ammoniak. Dies liegt v.a. an der hohen Stabilität des Kohlenstoffs in dieser hohen Oxidationsstufe, welche durch Umsetzung mit energetisch hochliegenden Edukten überwunden wird. Ziel photochemischer Umsetzungen ist es, die benötigte Aktivierungsenergie nicht über chemische Energieträger, sondern mit Hilfe von Sonnenlicht bereitzustellen.

**Tabelle 2:** Reaktionen mit CO<sub>2</sub> als Synthesebaustein<sup>[18]</sup>

Produkte	Edukte	Bedingungen	Bewertung
<b>CO<sub>2</sub> + chemische Energieträger</b>			
<b>C-O-Verknüpfung</b>			
Polycarbonate; exergonisch	Epoxide	Co-, Zn-, Cr- Katalysatoren	Vor Markt- einführung
Cyclische Carbo- nate; exergonisch	Epoxide	Homogene und heterogene Katalysatoren	Kommerzielle Pro- duktion
Dimethyl- carbonat; schwach exergonisch	Methanol	Homogene und heterogene Katalysatoren	Problem: Entfer- nung von Reaktionswasser nicht ökonomisch gelöst
<b>C-C-Verknüpfung</b>			
Essigsäure; endergonisch	Methan	Heterogene Pd-, Rh- Katalysato- ren, thermische Energie	Geringe Ausbeuten, noch ineffizient
Acrylsäure; schwach exergonisch	Ethylen	Homogene Reaktionen, Mo, Ni als aktivierende Metalle	Bisher nur stöchio- metrische Teil- schritte bekannt
Heterocyclen; exergonisch	Alkene, Alkine, Diene	Homogene Ni-, Pd- Katalysa- toren	Feinchemikalien, TON relativ gering
<b>C-N-Verknüpfung</b>			
Harnstoffe; exergonisch	Ammoniak und Amine	Häufig unkatalysiert	Technische Produk- tion, ca. 70 Mio Jato
<b>C-H- Verknüpfung (Hydrierung)</b>			
Ameisensäure, Dimethyl- formamid formiat; exergonisch	H <sub>2</sub> Methyl-H <sub>2</sub> , Me <sub>2</sub> NH	Homogene Ru-, Rh- Katalysa- toren	Hohe TON und TOF, dennoch nicht konkurrenzfähig
Methanol; exergonisch	H <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> OH	Heterogene Zn-CuO-Katalysa- toren	Hohe Selektivität, marktfähig
<b>CO<sub>2</sub> + Lichtenergie</b>			
Kohlen-monooxid Methanol, Methan	H <sub>2</sub> O, R <sub>3</sub> N u.a. Elektronen-donoren	Homogene und heterogene Katalysatoren, u.a. Ru-Re, TiO <sub>2</sub>	
Aceton	Methan	Heterogene CdS/Cu-TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> Katalysatoren	Sehr geringe Aus- beuten, langsame Reaktion

## 5. Photochemische Redoxreaktionen auf der Basis elektronisch angeregter Zustände

Anders als bei thermischen ist für photochemische Reaktionen das Verhalten elektronisch angeregter Zustände wesentlich. Der intramolekulare Elektronentransfer ändert durch Population des einen und Depopulation eines anderen Orbitals die physikalischen Eigenschaften (Geometrie, Bindungsstabilitäten etc.) des Moleküls. Insbesondere bedingt ein hochliegendes angeregtes Elektron eine Änderung der Redox Eigenschaften. Entsprechend kann dieser elektronisch angeregte Zustand mit charakteristischer Energie, Elektronenverteilung und damit einhergehenden physikalischen und chemischen Eigenschaften als eigene Verbindung angesehen werden. Es bleibt jedoch zu beachten, dass die Lebensdauer des durch Elektronenanregung aus dem Grundzustand erzeugten energetisch tiefsten angeregten Elektronenzustands nur ca.  $10^{-10}$ – $10^{-8}$  s bzw. die des tiefsten Elektronenspinisomeren ca.  $10^{-7}$ – $10^{-2}$  s beträgt.<sup>[19]</sup>

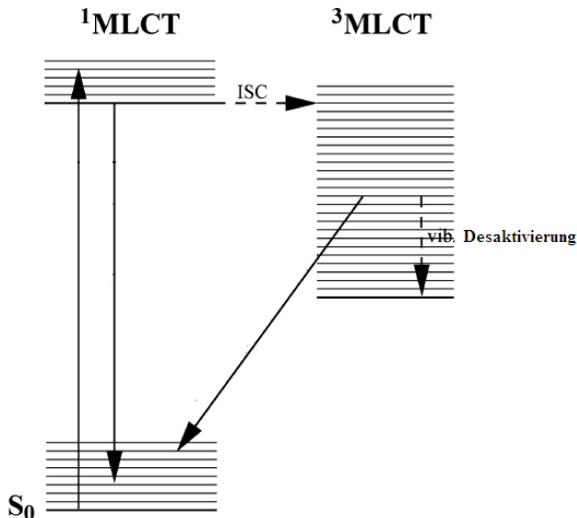
Der strahlungsgekoppelte Wechsel zwischen zwei Potentialflächen (Absorption bzw. Emission) ändert nicht nur den Elektronenzustand, sondern auch den Schwingungszustand. Die Schwingungsstruktur in Molekülabsorptionsspektren ist über das Franck-Condon-Prinzip erklärbar. Im Schwingungsgrundzustand vor der Lichtanregung ist der wahrscheinlichste Abstand im Molekül der Gleichgewichtsabstand  $R_e$ , aus dem auch der elektronische Übergang stattfindet. Quantenmechanisch betrachtet findet dieser Übergang in einen Schwingungszustand des angeregten elektronischen Zustands statt, der dem Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands am meisten ähnelt. Diese Ähnlichkeit ist durch das Überlappungsintegral gegeben, das mit Hilfe der Born-Oppenheimer-Näherung (Kern- und Elektronenbewegung kann separiert betrachtet werden) abgeleitet werden kann:

$$\begin{aligned}
 \mu_{fi} &= \langle \varepsilon_f v_f / -e \sum_i r_i + e \sum_I -Z_i R_i / \varepsilon_i v_i \rangle \\
 &= -e \sum_i \langle \varepsilon_f / r_i / \varepsilon_i \rangle \langle v_f / v_i \rangle + e \sum_I -Z_i \langle \varepsilon_f / \varepsilon_i \rangle \langle v_f / R_I / v_i \rangle \\
 &\langle \varepsilon_f / \varepsilon_i \rangle = 0 \text{ (orthogonale Wellenfunktionen)} \\
 \mu_{fi} &= -e \sum_i \langle \varepsilon_f / r_i / \varepsilon_i \rangle \langle v_f / v_i \rangle = \mu_{\varepsilon_f, \varepsilon_i} S(v_f, v_i)
 \end{aligned}$$

Das Übergangsdipolmoment lässt sich entsprechend faktorisieren in ein Produkt des elektronischen Übergangsdipolmoments (Umverteilung der Elektronen während des Übergangs) und des Überlappungsintegral zwischen dem Schwingungsgrundzustand f und dem Schwingungszustand i. Das Betragsquadrat des Überlappungsintegrals ist der Franck-Condon-Faktor, zu dem die Übergangsintensität proportional ist.

Klassisch erklärt bedeutet dies, dass: Kerne viel schwerer sind als Elektronen und daher ihre Abstände während der sehr schnellen elektronischen Übergänge nicht verändern. Nach der elektronischen Anregung sind durch Änderung der Elektrodichte an bestimmten Stellen die Kerne einem neuen Kraftfeld ausgesetzt, wodurch ein neuer Umkehrpunkt der Schwingung entsteht. Es ist also zu beachten, dass durch Absorptionsmessungen nicht direkt die Energiedifferenz der elektronischen Zustände gemessen wird, da die Anregung in höhere Schwingungszustände des elektronisch angeregten Zustandes erfolgt.

Fluoreszenz ist die spontane Emission von Strahlung einige Nanosekunden nach Abschalten der anregenden Strahlungsquelle. Entsprechend des „Energy-Gap-Law“ erfolgt nach der Absorption und Anregung eines bestimmten Schwingungszustandes des angeregten elektronischen Zustandes durch schnelle Stoßrelaxation die Abregung in den Schwingungsgrundzustand des angeregten elektronischen Zustandes. Der große Energiebetrag des elektronischen Übergangs ist entsprechend langlebig (kann nicht so einfach von der Umgebung aufgenommen werden) und kann daher unter Umständen entsprechend lange existieren, um die verbleibende Anregungsenergie durch spontane Emission abzugeben. Auch hier gilt das Franck-Condon-Prinzip, weshalb hier ein Übergang in angeregte Zustände des elektronischen Grundzustands erfolgt.

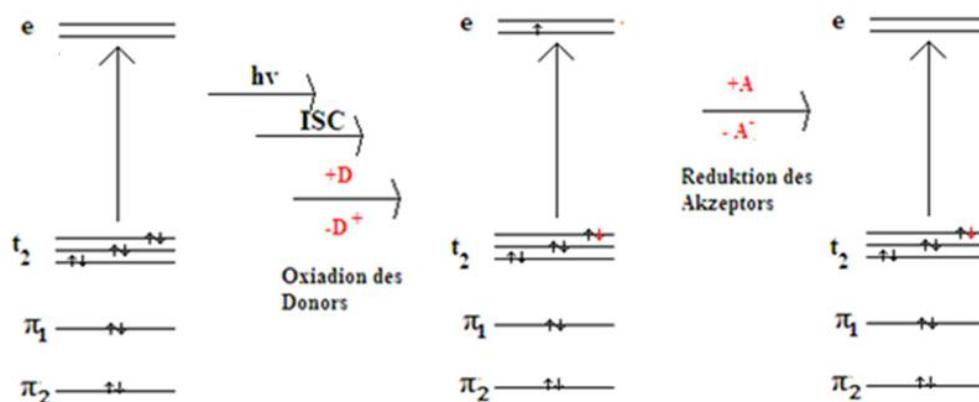


**Abbildung 1:** Vereinfachtes Jablonski-Diagramm.

Die Lebensdauer des elektronisch angeregten Zustandes kann durch Intersystem Crossing (ISC), also einem Wechsel von einem Singulett- in einen Triplettzustand entscheidend verlängert werden (Abbildung 1). An einem Punkt gleicher Kernanordnung für Singulett- und Triplettzustand (Schnittpunkt der Potentialkurven) kann, unter Entkopplung der Elektronenspins, ein strahlungsloser Übergang zwischen Singulett- und Triplettzustand erfolgen. Voraussetzung für diesen Übergang ist eine ausreichend starke Spin-Bahn-Kopplung. Auch hier erfolgt eine Abregung in den Schwingungsgrundzustand durch Stoßrelaxation. Die Abregung in den elektronischen Grundzustand durch Emission (Phosphoreszenz) ist nun aus dem Triplettzustand spinverboten (bzw. schwach erlaubt durch Spin-Bahn Kopplung), was damit zur Langlebigkeit des Zustands führt.<sup>[20]</sup>

Diese langlebigen Triplettzustände (v.a.  $^3\text{MLCT}$ ) sind für photochemische Redoxvorgänge von entscheidender Bedeutung. Der langlebig angeregte Zustand des photokatalytisch aktiven Komplexes verfügt über ein höheres Oxidationspotential als der Grundzustand und kann somit über einen Einelektronentransfer selbst von einem Donor reduziert werden, der dadurch oxidiert wird. Die so gebildete einfach negativ geladene Verbindung besitzt nun ein erhöhtes Reduktions-

potential und kann damit einen weiteren Eielektronentransfer mit einem Akzeptor eingehen, der dadurch unter Rückgewinnung der Ausgangsverbindung des photokatalytisch aktiven Komplexes (ungeladen, elektronischer Grundzustand) reduziert wird (Abbildung 2).

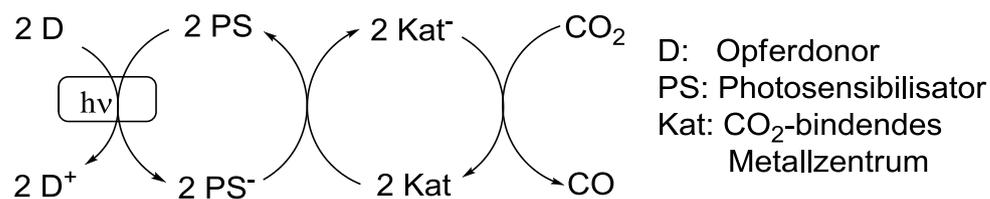


**Abbildung 2:** Vereinfachtes Schema der elektronischen Abläufe in der photokatalytischen Redoxreaktion.<sup>[21]</sup>

## 6. Photokatalytische CO<sub>2</sub>-Reduktion

Seit der ersten Veröffentlichung zur Reduktion von Co(III)- zu Co(II)-Komplexen durch Bestrahlung des Komplexes [Ru(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> mit Licht in wässriger Lösung,<sup>[22]</sup> sind Ru- und Re-Komplexe die wichtigsten Photosensibilisatoren in der Photokatalyse. Neben Ruthenium- und Rhenium-basierten Komplexen gibt es auch einige Veröffentlichungen zu Pt(II)-,<sup>[23]</sup> Ir(III)-<sup>[24]</sup> und Os(II)-<sup>[25]</sup> basierten Chromophoren, wobei deren Bedeutung in der photokatalytischen Reduktion von CO<sub>2</sub> eher gering ist.

Die erste photokatalytische Reduktion von CO<sub>2</sub> wurde in wässriger Lösung mit [Ru(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> als Photosensibilisator, CoCl<sub>2</sub> als CO<sub>2</sub>-koordinierendem Katalysator und einen Opferdonor (z.B. Triethanolamin) durchgeführt.<sup>[26]</sup> Ein Nachteil dieses Systems ist seine geringe Selektivität für die Bildung von CO aus CO<sub>2</sub>, da durch die Reduktion von Wasser in dem wässrigen System Wasserstoff als das eigentliche Hauptprodukt entsteht. Ersetzt man CoCl<sub>2</sub> durch RhCl<sub>3</sub>, NiCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub> oder K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, so nimmt das molare Verhältnis CO/H<sub>2</sub> auf der Produktseite noch weiter ab. Ungeachtet ihrer geringen Selektivität ist diese Reaktion mit einer TON von 32 bezogen auf [Ru(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> ein katalytischer Prozess. Mechanistisch setzt sich diese Reaktion aus drei unterschiedlichen Elektronenübertragungsschritten zusammen (Schema 1). Nach der Absorption eines Photons wird der erste angeregte Zustand des Photosensibilisators von dem Opferdonor durch Bildung der einfach reduzierten Spezies [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> abgefangen.<sup>[27]</sup> Im Folgenden wird mit Hilfe des CO<sub>2</sub>-koordinierenden Katalysators CO<sub>2</sub> reduziert.



**Schema 1:** Vereinfachter Mechanismus der photokatalytischen Umwandlung von CO<sub>2</sub> zu CO.

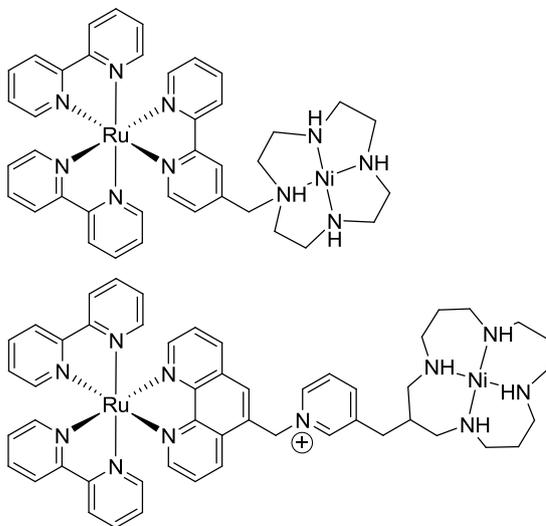
Aufgrund des hohen Reduktionspotentials der Einelektronenreduktion (-1,9 V gegen die Standardwasserstoffelektrode) sind Mehrelektronenprozesse begünstigt.<sup>[28]</sup> Um diese Voraussetzungen zu erfüllen, wurde von MacDonnell et al. ein Ruthenium-basierter Photokatalysator entwickelt, der bis zu 4 Elektronen speichern kann.<sup>[29]</sup> Soweit es die photokatalytische Reduktion von CO<sub>2</sub> betrifft wurde dieses Konzept bislang nicht weiterverfolgt.

Charakteristisch für die Effizienz photokatalytischer Prozesse ist neben der Ausbeute und der TON die Angabe der Quantenausbeute  $\Phi$ . Sie wird definiert als Quotient der Anzahl umgesetzter Moleküle CO<sub>2</sub> zur Anzahl absorbierter Photonen. Das System von Lehn et al. erreicht eine Quantenausbeute von 0,012. Dieselbe Arbeitsgruppe berichtete über [Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>X]-basierte Systeme (X = Cl, Br), die als Photosensibilisator und Katalysator dienen.<sup>[30,31]</sup> Solche Katalysatoren erreichen Quantenausbeuten von bis zu 0,14. Auch hier ist die Bildung des einfach negativ geladenen Photosensibilisators durch Abfangen seines angeregten Zustandes mit Hilfe des Opferdonors der initiale Schritt.<sup>[32]</sup> Dies führt zu einer instabilen 19 Valenzelektronenspezies, in der durch Dissoziation eines Liganden eine Koordinationsstelle frei wird.<sup>[31]</sup> Die Frage, welcher Ligand dissoziiert, wird in der Literatur ausführlich diskutiert und ist in seinen mechanistischen Aspekten in einem kürzlich erschienenen Aufsatz zusammengefasst worden.<sup>[33]</sup> Abschließend lässt sich feststellen, dass die Dissoziation des Liganden X von der einfach negativ geladenen Spezies des Photosensibilisators wesentlich für die photokatalytische Reduktion von CO<sub>2</sub> ist.

Eine weitere mechanistische Frage bezieht sich auf den Ursprung des zweiten Elektrons, da die Reduktion von CO<sub>2</sub> zu CO einen Zweielektronenprozess darstellt. In diesem Zusammenhang wurde von Fujita et al. die binukleare Re-C(O)O-Re Spezies als zentrales Intermediat identifiziert.<sup>[34]</sup> Im Folgenden wurde der [Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}]<sup>+</sup> Komplex von Ishitani et al. als der in diesem Zusammenhang aktivste Katalysator durch Modifikation der bekannten Re(I)-Photosensibilisatoren erhalten, der eine stark lichtintensitätsabhängige Quantenausbeute von bis zu 0,38 erreicht.<sup>[35]</sup> Verwendet man ein Gemisch aus

$[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{MeCN})]^+$  und  $[\text{Re}\{4,4'-(\text{MeO})_2\text{bpy}\}(\text{CO})_3(\text{POEt})_3]^+$ , so lässt sich die Quantenausbeute auf bis zu 0,59 steigern.<sup>[36,47]</sup>

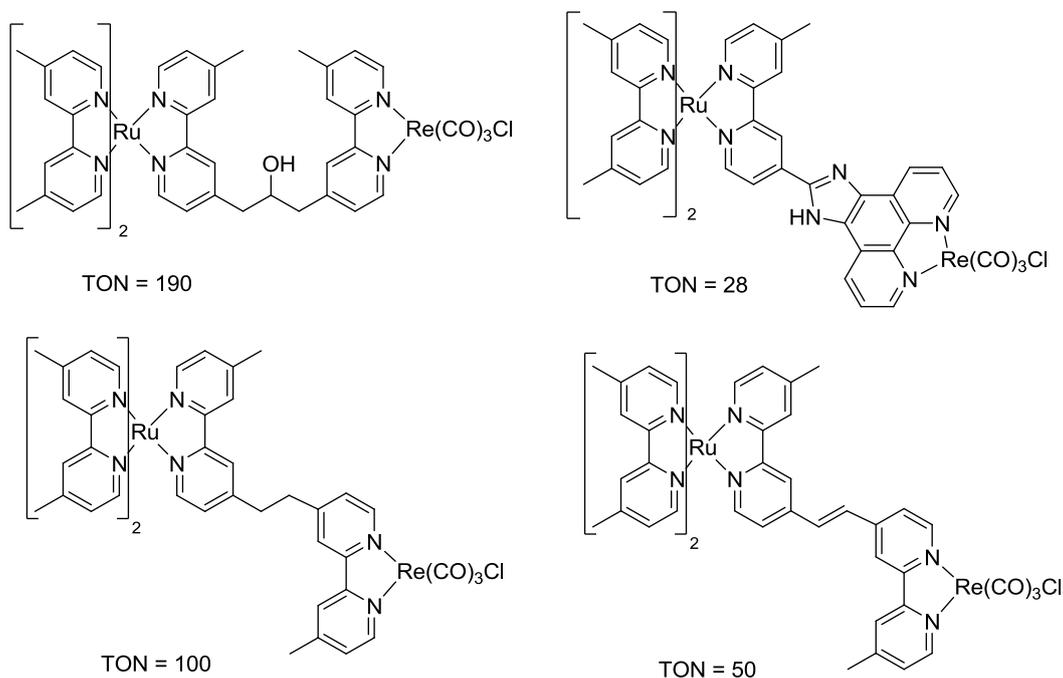
Trotz der hohen Aktivität Re-basierter Katalysatoren ist es ein gemeinsames Merkmal dieser Komplexe, dass sie nur im unteren Wellenlängengrenzbereich des sichtbaren Lichtes absorbieren, was in Hinblick auf die Nutzung von Sonnenlicht als Energiequelle einen erheblichen Nachteil darstellt.<sup>[33]</sup> Eine Lösung für dieses Problem bietet die Verwendung Ruthenium-basierter Photosensibilisatoren mit breiter Absorption im Spektrum des sichtbaren Lichtes. Hierfür wurden eine Reihe von Ruthenium-Komplexen untersucht, die kovalent mit CO<sub>2</sub> koordinierenden Katalysatoren verbunden sind.<sup>[37]</sup> Kimura et al. entwickelten Ni-Cyclam-Katalysatoren für die photokatalytische Reduktion von CO<sub>2</sub> (Abbildung 3).<sup>[38]</sup> Mangels ausreichender Selektivität für die Bildung von CO statt H<sub>2</sub> und anderen nicht näher beschriebenen Nebenreaktionen zeigen diese Komplexe jedoch nur sehr geringe Aktivität. Die Menge an gebildetem CO ist in diesen Fällen unterstöchiometrisch zum eingesetzten Komplex.



**Abbildung 3:** Bimetallische Ru-Ni-Katalysatoren für die photokatalytische Reduktion von CO<sub>2</sub>.<sup>[38]</sup>

Ishitani et al. berichteten über die Verwendung kovalent verlinkter mehrkerniger Ru-Re-Komplexe in der photokatalytischen Reduktion von CO<sub>2</sub>, die eine verbesserte Lichtausbeute im Spektrum des sichtbaren Lichtes und eine wesentlich verbesserte Aktivität erbringen (Abbildung 4).<sup>[39]</sup>

Entscheidend für Aktivität dieser intramolekularen Komplexe ist die Gestalt der kovalenten Brücke zwischen Photosensibilisator und der CO<sub>2</sub>-koordinierenden Untereinheit, welche die spektroskopischen und elektronischen Eigenschaften dieses supramolekularen Systems definiert.<sup>[40]</sup> Eine stark ausgeprägte elektronische Kommunikation durch den Brückenliganden verringert die photokatalytische Aktivität, obwohl sie den Elektronentransfer zwischen den Untereinheiten beschleunigt.<sup>[41]</sup> Alkyl-verbrückte Komplexe besitzen trotz ihrer schwächeren Wechselwirkungen zwischen den Untereinheiten deutlich höhere TONs (Abbildung 5).

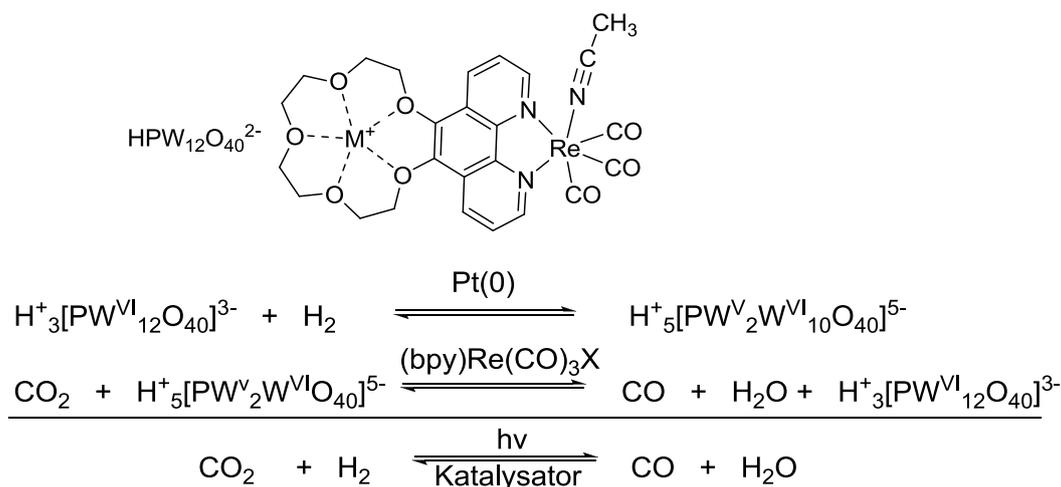


**Abbildung 4:** Bimetallische Photokatalysatoren für die Reduktion von CO<sub>2</sub> zu CO.<sup>[40,41]</sup>

## 7. Die photokatalytische CO<sub>2</sub>-Reduktion im Kontext der photochemischen Redoxreaktion

Besondere Aufmerksamkeit verdient die Tatsache eines weiteren Elektronentransferschritts neben der Elektronenübertragung zwischen Photosensibilisator und CO<sub>2</sub>-koordinierendem Zentrum, die aus einer Reduktion des optisch angeregten Photosensibilisators resultiert (Schema 1). In den meisten Veröffentlichungen wird darauf hingewiesen, dass die Elektronen für diesen Reduktionsschritt von einem Opferdonor (zumeist Triethanolamin) stammen. In einer aktuellen Publikation konnten Neumann et al. diesen Opferdonor durch Wasserstoff ersetzen; dies stellt als Gesamtreaktion eine umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion dar (Abbildung 5).<sup>[42]</sup>

Die Möglichkeit, Wasserstoff mit Polyoxometallaten in Gegenwart von Pt(0) zu oxidieren, war in der Literatur bereits bekannt.<sup>[43]</sup> Durch Komplexierung des Keggin-Polyoxometallates mit einem Kronether, der wiederum mit einem Rheniumphenanthrolin-Komplex verlinkt ist, war es möglich, die Oxidation des Wasserstoffs (katalysiert durch das Polyoxometallat) mit der Reduktion von CO<sub>2</sub> (katalysiert vom Re(I)-Phenanthrolin-Komplex) zu kombinieren.



**Abbildung 5:** Photoreduktion von CO<sub>2</sub> durch H<sub>2</sub> katalysiert durch einen Re(I)-Phenanthrolin-Polyoxometallat Hybridkomplex.

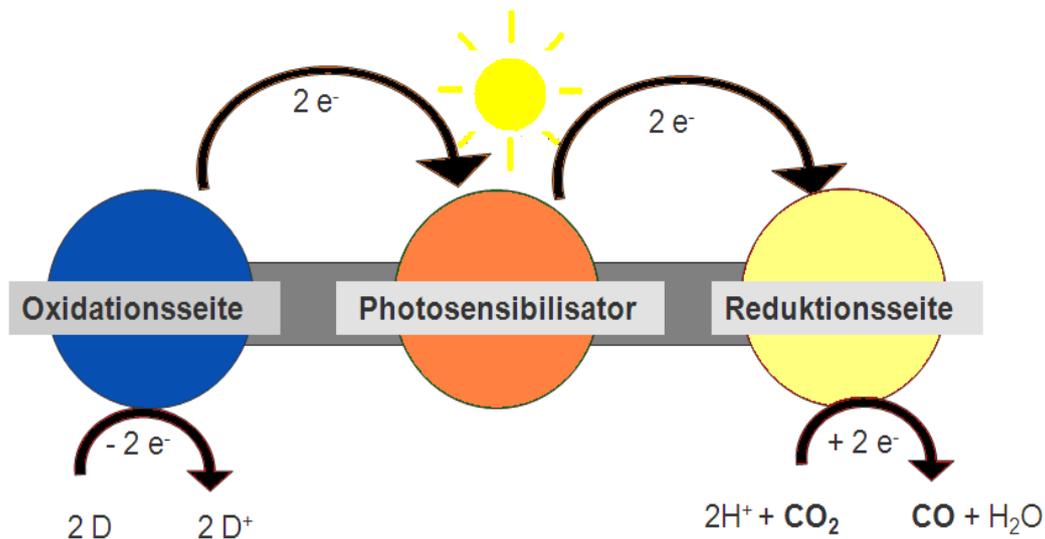
## Photokatalytische CO<sub>2</sub>-Reduktion im Kontext der photochemischen Redoxreaktion

Diese Reaktion stellt ein erstes erfolgreiches Beispiel dafür dar, wie zwei kontrollierte photokatalytische Reaktionen (keine Opferamine) über einen Katalysator gekoppelt werden können. Die tatsächliche Intramolekularität der Reaktion und die aktivitätsbestimmenden Parameter wurden nicht untersucht.

## 8. Aufgabenstellung

Die vorliegende Dissertation wurde mit dem Ziel konzipiert, molekulare Strukturparameter supramolekularer Katalysatoren für die photokatalytische Aktivität in der Reduktion von  $\text{CO}_2$  anhand geeigneter Modellkomplexe zu untersuchen. Fernziel dieser Forschung ist es, die Halbzellenreaktion mit einer sinnvollen Oxidationsreaktion zu kombinieren um auf diesem Weg einen Zugang zu sonnenlichtgetriebenen Redoxreaktionen zu finden, die technisch relevante Produkte liefern können.

Die Kopplung von Oxidation und Reduktion soll dazu über einen supramolekularen Katalysator erfolgen, der für beide Halbzellenreaktionen optimierte Bindungsseiten aufweist und in zweckmäßiger Weise mit einem Photosensibilisator verbunden ist, um Licht als optimale Energiequelle nutzen zu können (Abbildung 6).



**Abbildung 6:** Schematische Darstellung gekoppelter Photoredoxreaktionen; Reduktionsseite: Photokatalytische Bildung von CO aus  $\text{CO}_2$

Parallel zu dieser Arbeit wurden im Rahmen der Dissertation von Richard Reithmeier (R. R.) geeignete Oxidationsreaktionen, etwa die photokatalytische Oxida-

tion von Alkoholen und Olefinen, untersucht. Die vorliegende Arbeit beschränkte sich auf relevante Aspekte der Reduktionsseite.

Im ersten Schritt war eine Versuchsanordnung für photokatalytische Reaktionen zu entwickeln, die es ermöglicht, die CO-Bildungsrate von Modellkomplexen zeitabhängig reproduzierbar darzustellen. Die Wahl geeigneter Parameter wie Bestrahlungsleistung, CO<sub>2</sub>-Konzentration und Komplexkonzentration soll dabei gewährleisten, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt auf Seite der Metall-Metall-Wechselwirkungen liegt. Mögliche Einflüsse der Oxidationskomponente (z.B. reduktives „Quenchen“ des Katalysators) müssen hierfür aus Gründen der Vergleichbarkeit der Messungen eliminiert werden. Die Katalysatoren sollen eine hohe Aktivität und Produktselektivität aufweisen.

Die Auswertungen kinetischer Untersuchungen geben Einblick in mechanistische Aspekte der photokatalytischen CO<sub>2</sub>-Reduktion, mit deren Hilfe Aussagen darüber möglich sind, wie reduktionsseitige Faktoren in zukünftigen supramolekularen Systemen gestaltet werden müssen. In einem weiteren Schritt ist die optimale Ausnutzung des sichtbaren Anteils im elektromagnetischen Spektrum des Sonnenlichtes zu berücksichtigen. Da das Maximum der Intensität des Sonnenlichtes bei einer Wellenlänge von 550 nm liegt, ist es notwendig, [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>-Komplexe angesichts ihrer für diesen Zweck besonders geeigneten Eigenschaften (z.B. <sup>3</sup>MLCT-Eigenschaften im sichtbaren Bereich, Langlebigkeit angeregter Zustände, Stabilität im wässrigen Medium, etc.) mit der Potenz hochaktiver CO<sub>2</sub>-koordinierender Katalysatoren (z.B. Re(I)-Komplexe) zu kombinieren.

Im ersten Abschnitt der Prozeduren nahmen die Optimierung und das mechanistische Verständnis der CO<sub>2</sub>-koordinierenden Rheniumseite eine zentrale Rolle ein. Insbesondere sollte der Frage intermolekularer kinetisch relevanter Re-Re-Wechselwirkungen nachgegangen werden. Im Folgenden wurde nach Methoden gesucht, mit Hilfe derer die für unsere Fragestellung prädestinierten Absorptionseigenschaften der [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>-Komplexe in dieses System implementiert werden können.

Es ist im Zuge dieses Gemeinschaftsprojektes vorgesehen, die mittels der Halbzellenreaktion der CO<sub>2</sub>-Reduktion gewonnenen Erkenntnisse mit den entspre-

chenden Forschungsergebnissen (R. R.) zu Modellreaktionen photokatalytischer Oxidationen zusammenzuführen, um eine effektive Gesamtredoxreaktion aufstellen zu können. In der vorliegenden Arbeit wurde die Oxidationskomponente von Opferaminen bearbeitet, die zwar kein nutzbares Oxidationsprodukt liefern, jedoch eine effektive Untersuchung der  $\text{CO}_2$ -Reduktion und seiner Parameter möglich machen.

## **9. Versuchsanordnung für die Photokatalyse**

### 9.1 Aufbau der LED-Bestrahlungsquelle

Die zentrale Baueinheit bei kinetischen Studien zur photokatalytischen Reduktion von CO<sub>2</sub> ist die Bestrahlungsquelle. Eine hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse kann nur aufgrund einer hohen Leistungskonstanz der Lichtquelle erzielt werden. Temporäre Leistungsschwankungen müssen minimiert und die Lebensdauer der Lampe berücksichtigt werden. Bei mehreren Langzeitversuchen mit einer Bestrahlungsdauer über mehrere Stunden hinweg, wird die Leistungsfähigkeit der Lampe während der gesamten Betriebszeit oft erheblich herabgesetzt (bei Halogenlampen resultiert daraus eine bis zu 50%ige Leistungsschwankung nach 1000 h Betriebsdauer), ein Umstand, der zu einer beträchtlichen Minderung der Aktivitäten beitragen kann (bei geringer Bestrahlungsstärke besteht eine lineare Abhängigkeit von der Lichtintensität).

Eine hohe Lebensdauer und Leistungsstabilität weisen besonders Leuchtdioden (engl. LED) auf, die selbst nach 70.000 Betriebsstunden noch über 90% ihrer Ausgangsleistung liefern. Aufgrund der Preisgünstigkeit der LED kann eine konstante Lichtleistung unter anderem durch regelmäßigen Austausch der Lampen gewährleistet werden. Darüber hinaus lässt sich die Lichtemission über die eingestellte Stromstärke regulieren (Abbildung 8).<sup>[44]</sup> Die Verteilung der relativen spektralen Intensität handelsüblicher LED ist in Abbildung 9 dargestellt. Für photochemische Bestrahlungen im sichtbaren Licht bietet sich besonders blaues Licht mit einer Wellenlänge von 456 nm an.<sup>[44]</sup>

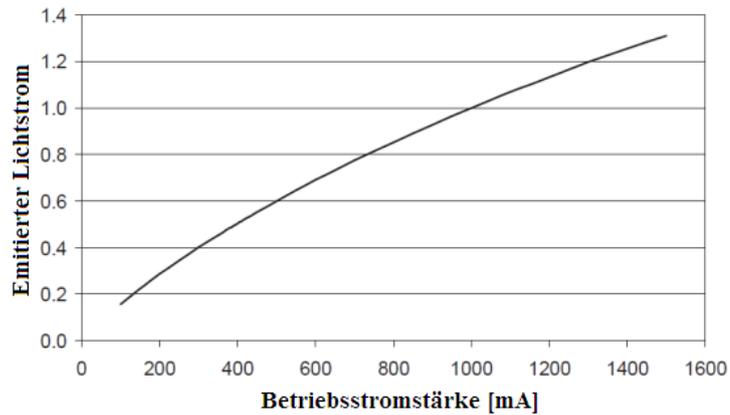


Abbildung 7: Emittierter Lichtstrom in Abhängigkeit der Stromstärke.<sup>[44]</sup>

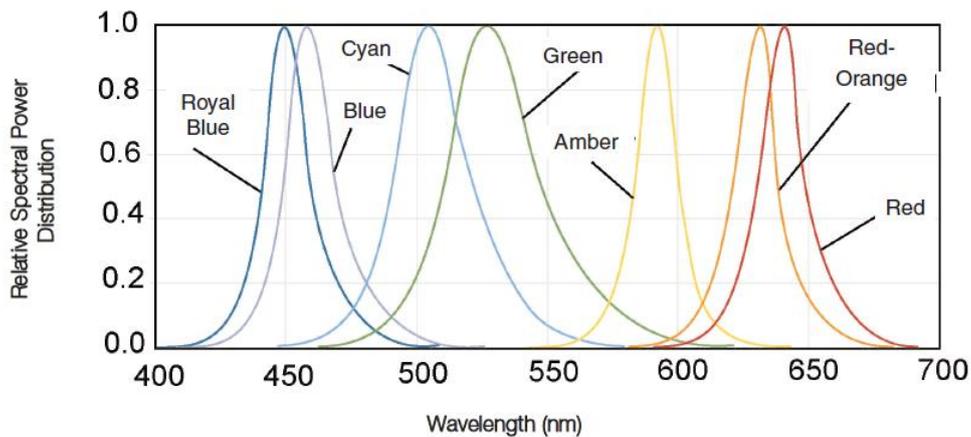
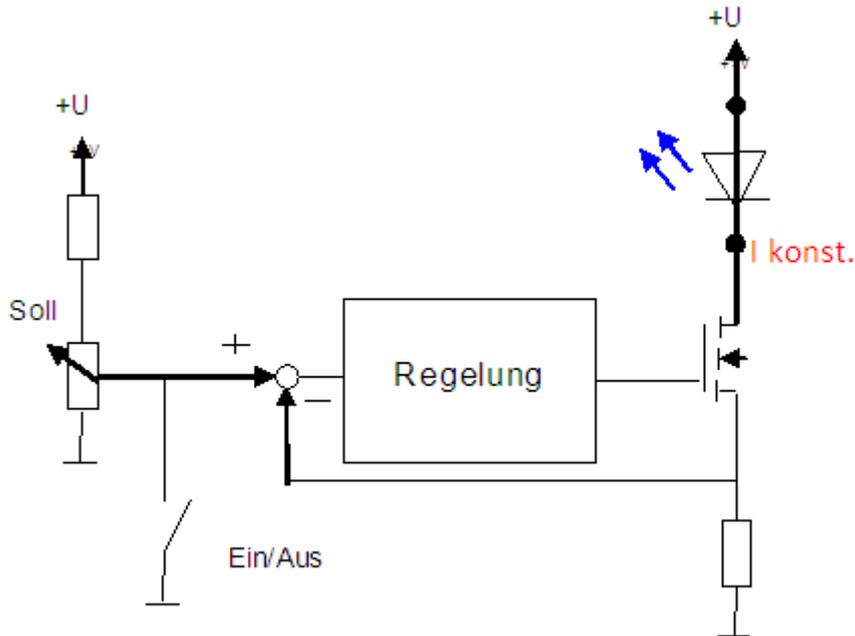


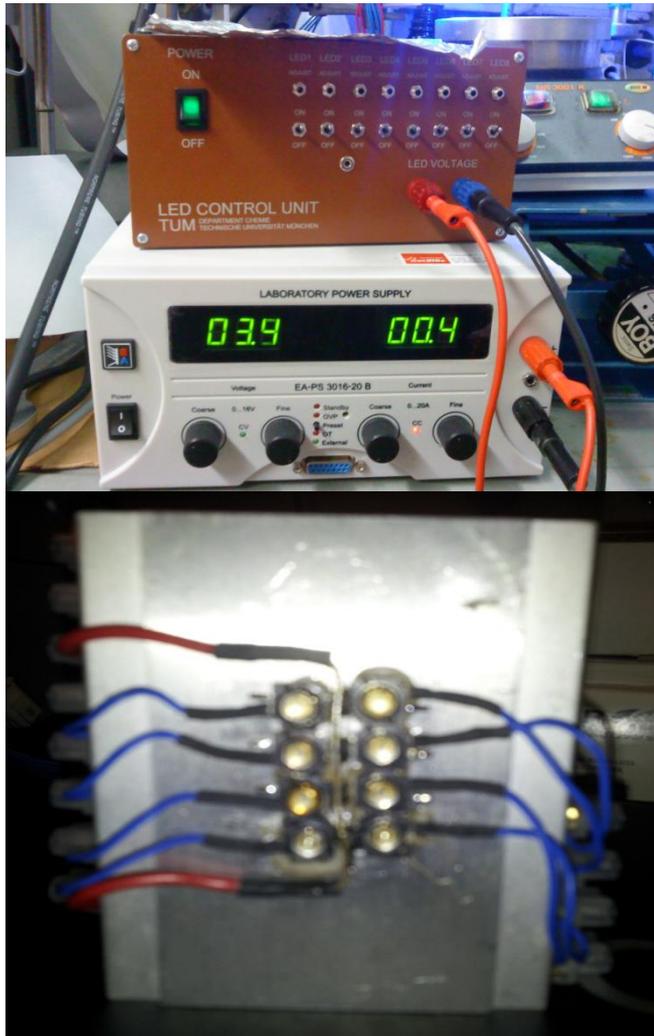
Abbildung 8: Verteilung der spektralen Intensität der LED.<sup>[44]</sup>

Um eine entsprechend hohe Bestrahlungsintensität zu erzielen, wurde in Zusammenarbeit mit der Fachwerkstatt für Elektronik der Technischen Universität München eine Leuchteinheit von 8 „high power“-LED gebaut. Um bei dieser hohen Lampendichte die entstandene Wärme abzuführen, wurde eine Luftventilationskühlung in das System integriert. Der prinzipielle Aufbau enthält ein Netzteil mit 220-240 V bei 50 Hz und einen Spannungsanschluss für einen Lüfter (Abbildung 11). Außerdem können 8 LED über eine externe Spannungsversorgung an-

geschlossen werden, die eine konstante Helligkeit durch einen konstanten Stromfluss liefern. Die LED sind getrennt schalt- und regelbar, sodass sich ihre Lichtintensität einzeln einstellen lässt. Alle 8 Lampen sind eng und rechteckig in 2 Reihen angeordnet, um selbst kleine Flächen intensiv bestrahlen zu können. Die Schaltung erfolgt über 8 parallelgeschaltete Stromkreise, die mit Hilfe eines integrierten Richters auf eine einstellbare Stromstärke konstant gehalten werden (Abbildung 9). Über die Stromstärke kann die Lichtintensität näherungsweise linear angepasst werden (Abbildung 8). Die Maximalstromstärke ist entsprechend der maximalen Betriebsstromstärke der Lampen auf 1.5 A begrenzt, um Überhitzungsschäden an den LED zu vermeiden.



**Abbildung 9:** Schaltung der Leuchteinheit.



**Abbildung 10:** Regeleinheit der Leuchtdioden (oben) mit 8 angeschlossenen LED (unten).

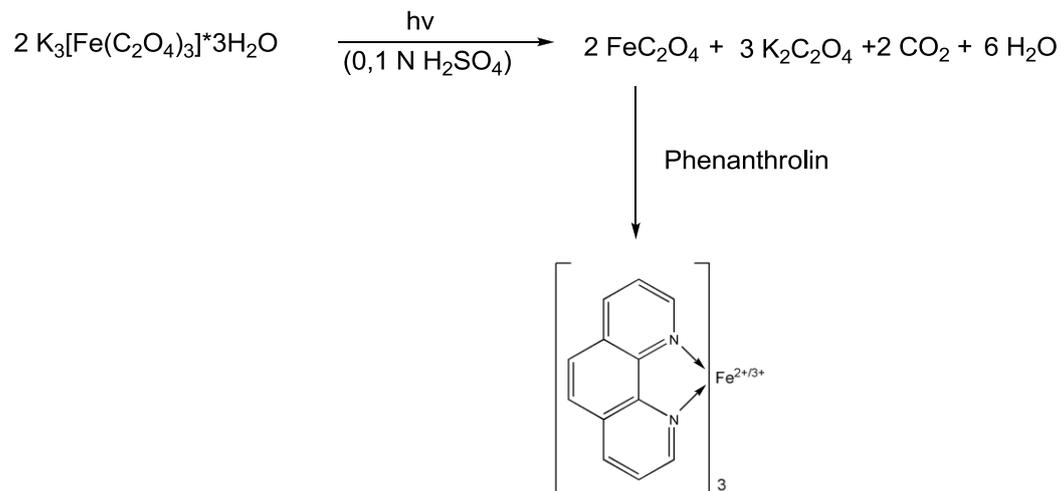
## 9.2 Aktinometrie

Der Umsatz photochemischer Reaktionen ist von vielen Faktoren abhängig. Dazu gehören insbesondere Quantenausbeute, Lichtintensität, Wellenlänge und Bestrahlungsdauer sowie die Anordnung des Versuchsaufbaus. Um reproduzierbare Ergebnisse für die Untersuchung der Effektivität der Katalysatorsysteme mit verschiedenen Liganden am Photosensibilisator zu erhalten, muss die Bestrahlungsintensität der Lichtquelle ermittelt werden. Mit Hilfe dieser Messgröße lässt sich aus der Produktausbeute die entsprechende Quantenausbeute ermitteln. Die Bestimmung der Bestrahlungsintensität kann durch Aktinometrie mit dem geringsten Fehler erfolgen. Dabei wird der Umsatz einer geeigneten chemischen Photoreaktion bestimmt,<sup>[45]</sup> der in direktem Zusammenhang zur Anzahl der eingestrahnten Photonen stehen muss. Über die Ermittlung der Reaktionsrate wird schließlich auf den Photonenfluss unter der Voraussetzung geschlossen, dass die Absorptionsrate während der Reaktion konstant ist. Diese Bedingung ist für den einfachsten zu behandelnden Fall der vollständigen Absorption gegeben.

Das beschriebene Verfahren der Aktinometrie ist seit ca. 70 Jahren in der Photochemie als einfache und präzise Methode zur Quantifizierung des Photonenflusses etabliert.<sup>[45]</sup> Der besondere Vorteil der Aktinometrie etwa zu elektronischen Messgeräten (z.B. Photometer) liegt darin begründet, dass mathematisch kaum fassbare Größen wie aufbaubedingte Lichtstreuungen und Glasreflexionen bei der Aktinometrie-Reaktion im gleichen Umfang auftreten, wie bei der späteren Zielreaktion, sofern beide im selben Reaktionsgefäß stattfinden und daher mit erfasst werden. Elektronische Messgeräte hingegen detektieren nur die tatsächliche Leistung der Strahlungsquelle. Unter Beachtung dieser Einflussfaktoren ist bei allen aktinometrisch erhaltenen Messwerten zu berücksichtigen, dass nicht die Leistungsdichte erfasst wird, die durch die Strahlungsquelle emittiert wird, sondern nur der Anteil der für die Reaktion zur Verfügung steht.

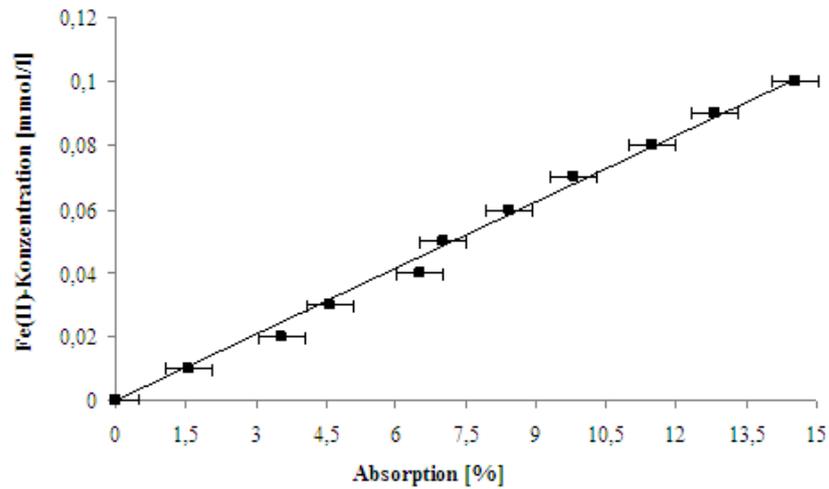
Für ein geeignetes Aktinometer soll die photochemische Reaktion reproduzierbar und unter standardisierten bzw. einfach einstellbaren Reaktionsbedingungen erfolgen, da nur dann die aus der Literatur bekannten Daten auf verschiedene Systeme übertragen werden können. Die Quantenausbeute muss für eine möglichst große Anzahl verschiedener Wellenlängen bekannt und vor allem unabhängig von der Lichtintensität sein, um auf verschieden leistungsstarke Lichtquellen anwendbar zu sein.<sup>[45]</sup>

Für die Auswertung bietet sich die Wahl eines Aktinometers an, das über einfache optische Maßnahmen (UV/vis Spektroskopie) Angaben zum Reaktionsumsatz erlaubt. Das meist verwendete chemische Aktinometer ist Kalium-Eisen(III)-(tris)oxalat Trihydrat, ( $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ , Hatchard-Parker-Aktinometer), das sich neben seiner einfachen Handhabung durch den weiten Einsatzbereich bis hin zum sichtbaren Licht (250–500 nm,  $\varphi = 1,25-0,9$ ) auszeichnet. Die Bestimmung des Umsatzes erfolgt durch UV/vis Detektion des Fe(II)-1,10-Phenanthrolin-Komplexes [Tris(1,10-phenanthrolin)eisen(II)] in saurer Pufferlösung. Diese Methode ist extrem empfindlich und bei der Synthese und Aufreinigung der Aktinometerlösung einfach zu handhaben. Durch Kristallisation kann die aktive Aktinometersubstanz nach der Synthese in größtmöglicher Reinheit erhalten werden. Die Substanz ist nicht hygroskopisch und nicht luft- bzw. feuchtigkeitsempfindlich, wodurch Fehler in der Präparation vermindert werden. Die zugrunde liegende Reaktion ist die Photolyse des Komplexes gemäß Schema 2.



**Schema 2:** Photochemische Bildung von Fe(II)oxalat mit anschließender Umsetzung zum Phenanthrolinkomplex.<sup>[45]</sup>

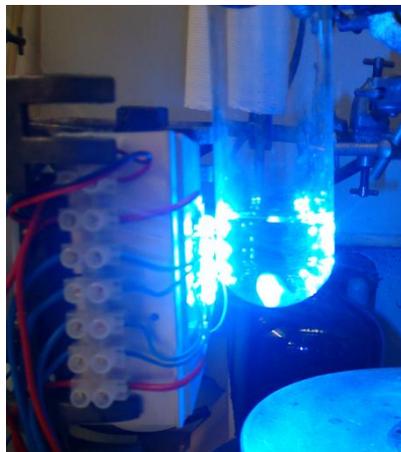
Im Rahmen dieser Arbeit wird der Photonenfluss in der im Folgenden vorgestellten Reaktionsanordnung mit Hilfe dieses Aktinometers quantifiziert. Durch Komplexierung mit Phenanthrolin wird die Produktbildung durch UV/vis Absorptionsmessung erfassbar. Für die Quantifizierung des Umsatzes der Photolyse wurde eine entsprechende Verdünnungsreihe mit einer Fe(II)-sulfat-Lösung erstellt und jeweils mit Phenanthrolin versetzt, um den Komplex zu erhalten. Die Absorptionwerte der resultierenden Lösungen wurden durch Photometrie bei einer Wellenlänge von 510 nm und 10 Sekunden Messzeit ermittelt. Unser Photometer weist bei der Absorptionsmessung einen statistischen Fehler von 0,5% auf. Der Fehler der Steigung der Kalibriergeraden wurde gleich Null gesetzt, da im Rahmen der gültigen Ziffern der Wert identisch reproduziert werden kann. Man erhält so eine lineare Abhängigkeit der bestimmten Absorption in Abhängigkeit von der Fe(II)-konzentration (Abbildung 11).



**Abbildung 11:** Eichkurve zur Bestimmung des Umsatzes der Photolyse von Fe(III) zu Fe(II).

### 9.3 Quantifizierung des Leistungseintrags der LED Leuchteinheit mittels Aktinometrie

Zur Bestrahlung einer Probe werden 20 mL einer 4 mM  $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$  Lösung in 0,05 M  $H_2SO_4$  in ein 190 mL fassendes Schlenkrohr unter Rotlicht gegeben. Anschließend wird mittels eines 1 mm dicken Abstandhalters für jeden Bestrahlungsversuch die gleiche Distanz von Schlenkrohr zur Bestrahlungsquelle eingestellt. Bei der Leuchteinheit wird das korrekte Positionieren der Probe durch Anpassen der oberen LED-Reihe an die obere Flüssigkeitsgrenze der Lösung erzielt (Abbildung 12).



**Abbildung 12:** Bestrahlung von 20 mL Aktinometer-Lösung mittels Leuchteinheit.

In Ermangelung eines automatischen Shutters im Falle der LED-Einheit wird die Bestrahlungsdauer manuell mittels einer Stoppuhr verfolgt, was einen absoluten Fehler von 0,5 Sekunden Abweichung bedingt (s. Anhang: Fehlerdiskussion). Die Bestrahlungszeit wurde deshalb möglichst lang gewählt, um den resultierenden Zeitfehler zu minimieren. Da bei der Bestrahlung der Fe(III)-Probe mit blauem Licht eine möglichst große Genauigkeit der Analyse angestrebt wird, wird ein Umsatz von 5% als Zielgröße formuliert.<sup>[45]</sup> Um die gewünschte Umsatzrate bei möglichst geringem Zeitfehler zu erzielen, wurde nur eine der 8 LED zur

Bestrahlung der Proben benutzt. Es zeigte sich, dass ein optimaler Umsatz bei einer Bestrahlungsdauer von 10 Sekunden mit einer LED resultiert. Außerdem wurden Proben mit allen vier Lampen einer Reihe für je 10 Sekunden bestrahlt, wobei eine identische Leistungsstärke für alle Lampen einer Reihe sichergestellt wurde.

Anhand der Eichkurve (Abbildung 12) kann den gemessenen Absorptionswerten aus Tabelle 1 eine Fe(II) Konzentration ( $c[\text{Fe(II)}]$ ) und damit die umgesetzte Stoffmenge  $n$  zugeordnet werden.

$$n = c(\text{Fe(II)}) \cdot f \cdot V_0$$

So wird z.B. bei einer Stromstärke von 0,8 A eine Fe(II) Konzentration von 30,6  $\mu\text{mol/L}$  erreicht. Mit dem Verdünnungsfaktor  $f = 4$  und dem Volumen der bestrahlten Lösung  $V_0 = 0,02 \text{ L}$  lässt sich die umgesetzte Stoffmenge berechnen:

$$n_{450\text{nm}} = 3,06 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot 4 \cdot 0,02 \text{ L} = 2,44 \cdot 10^{-6} \text{ mol} = 2,44 \mu\text{mol}$$

Mithilfe des Umsatzes können über die Quanteneffizienz der Reaktion  $q = 1,11$  bei 450 nm<sup>[45]</sup> und über die Avogadrokonstante  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$  die Anzahl der emittierten Quanten berechnet werden. Um die Anzahl der Quanten pro Sekunde zu ermitteln, muss außerdem die Bestrahlungszeit von 10 Sekunden berücksichtigt werden. Die Lichtintensität  $I$  wird am Beispiel des Absorptionswertes bei 0,8 A Betriebsstromstärke nach folgender Gleichung ermittelt:

$$I = \frac{n \cdot q}{t} \cdot N_A = \frac{2,44 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot 1,11}{10 \text{ s}} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$= 1,63 \cdot 10^{17} \text{ Quanten} \cdot \text{s}^{-1}$$

Die Energie pro Photon ergibt sich aus der bekannten Beziehung:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Planck'sches Wirkungsquantum:  $h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$  ;

Lichtgeschwindigkeit:  $c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  ;

Wellenlänge:  $\lambda = 450 \text{ nm} = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}$

Daraus erhält man pro Photon eine Energie von  $4,42 \cdot 10^{-19} \text{ W}$ . Für die Leistung der Lampe bei einer Betriebsstromstärke folgt demnach:

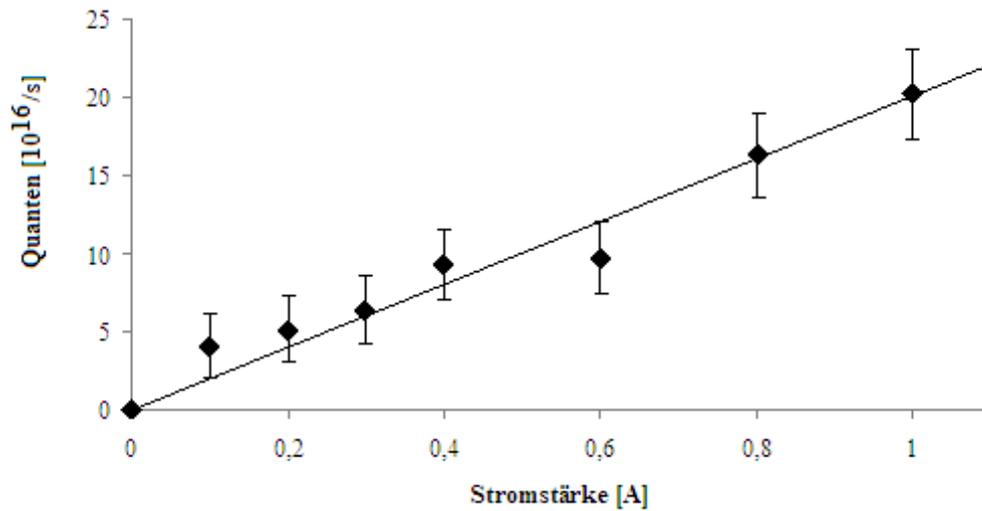
$$\begin{aligned} P &= \text{Quanten} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \frac{h \cdot c}{\lambda} = 1,63 \cdot 10^{17} \text{ Quanten} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \frac{6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 3,0 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{4,50 \cdot 10^{-7} \text{ m}} \\ &= 4,29 \cdot 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} = 42,9 \text{ mW} \end{aligned}$$

Die ermittelten Werte für die Leuchtdiodeneinheit (LED-Array) sind in Tabelle 3 zusammengefasst (Fehlerrechnung: s. Anhang). Für die untersuchte Leuchteinheit erhält man eine linear ansteigende Beziehung zwischen Photonenfluss und Stromstärke (Abbildung 13).

**Tabelle 3:** Messwerte für die untersuchte Leuchtdiodeneinheit je LED.

<b>Betriebs- stromstärke [A]</b>	<b>Absorption [%]</b>	<b>Konzentration Fe(II) [<math>\mu\text{mol/l}</math>]</b>	<b>n Fe(II) [<math>\mu\text{mol}</math>]</b>	<b>Quanten/sek [<math>10^{16}/\text{s}</math>]</b>	<b>Energie- eintrag [mW]</b>
0,1	1,11	7,67	0,614	<b>4,10</b>	18
0,2	1,39	9,61	0,769	<b>5,14</b>	22
0,3	1,74	12,0	0,962	<b>6,43</b>	28
0,4	2,51	17,4	1,39	<b>9,28</b>	40
0,5*	2,72*	18,7*	1,50*	<b>10,0*</b>	44*
0,6	2,63	18,1	1,45	<b>9,72</b>	42
0,7*	3,80*	26,3*	2,10*	<b>14,1*</b>	62*
0,8	4,42	30,6	2,44	<b>16,3</b>	72
0,9*	4,89*	33,8*	2,70*	<b>18,1*</b>	80*
1,0	5,47	37,8	3,03	<b>20,2</b>	89
1,1*	5,97*	41,3*	3,30*	<b>22,1*</b>	98*
1,2*	6,52*	45,1*	3,60*	<b>24,1*</b>	106*
1,3*	7,06*	48,8*	3,90*	<b>26,1*</b>	115*
1,4*	7,60*	52,6*	4,20*	<b>28,1*</b>	124*
1,5*	8,15*	56,3*	4,51*	<b>30,1*</b>	133*

\*interpolierte Werte



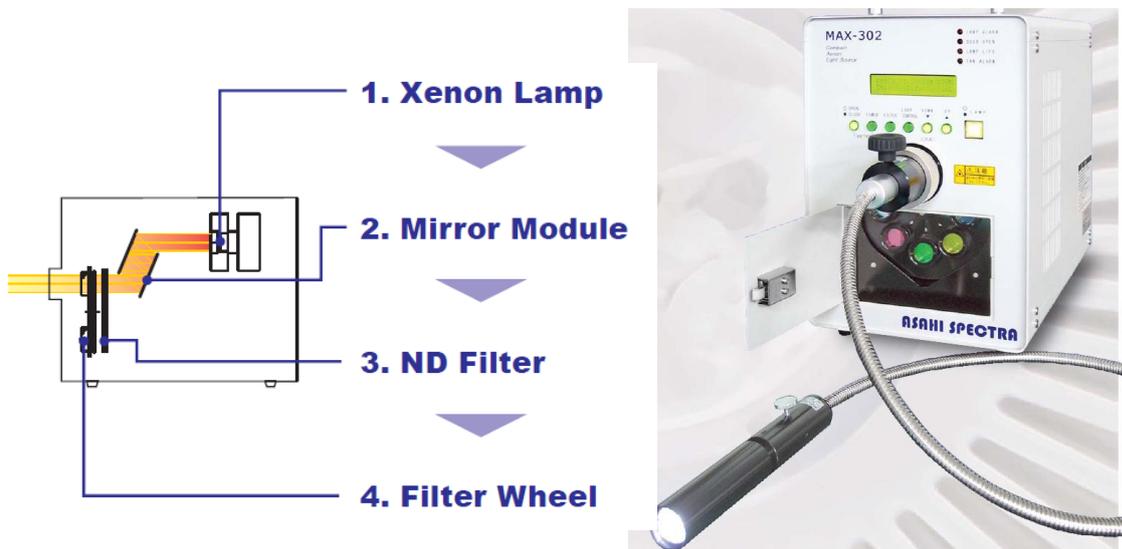
**Abbildung 13:** Zusammenhang von Photonenfluss und Stromstärke.

Bei einem maximalen Betriebsstrom von 1,5 A und einer mittleren Wellenlänge von 456 nm entspricht der Energieeintrag 89 mW für eine Leuchtdiode. Bei Betrieb aller 8 LEDs ergibt sich ein maximaler Photonenfluss von  $2,08 \cdot 10^{18}$  Quanten pro Sekunde ( $=3,45 \cdot 10^{-6}$  Einstein/s) und ein Energieeintrag von 1,06 W.

## 9.4 UV-Lampe

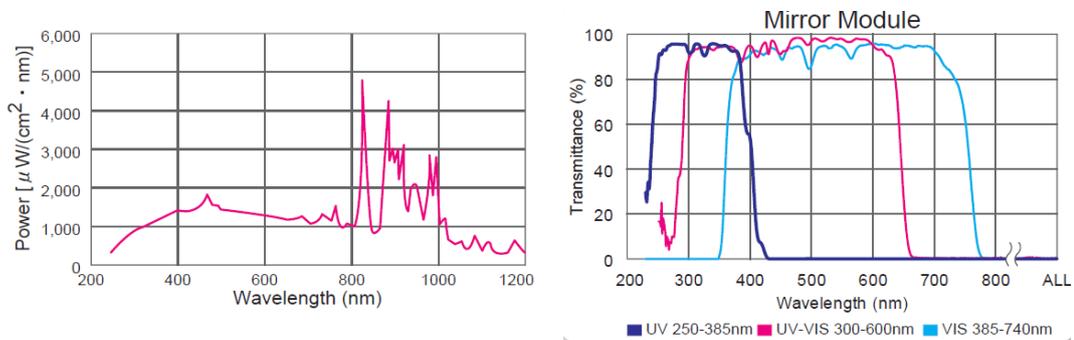
Um im Grenzbereich UV/vis (Wellenlänge: 300–400 nm) Bestrahlungsexperimente vornehmen zu können, wurde zusätzlich eine UV-Lampe als Bestrahlungsquelle in die Versuchsanordnung integriert. Dazu wurde eine Xenon-Lichtquelle mit einer Strahlungsleistung von 300 W benutzt (Abbildung 15).

Der emittierte Wellenlängenbereich der kaltstrahlenden Lampe kann mithilfe dreier verschiedener Spiegelmodule reguliert und die Leistungsstärke der Lampe durch den ND-Filter („Neutral Density-Filter“) stufenlos von 5 bis 100% eingestellt werden. Zusätzlich stehen acht weitere Filter zur Verfügung, die in Kombination mit dem jeweils benutzten Spiegelmodul den emittierten Wellenlängenbereich der Lampe weiter eingrenzen können. Eine eingebaute Abschirmvorrichtung dient zur Regulierung der Bestrahlungsdauer.



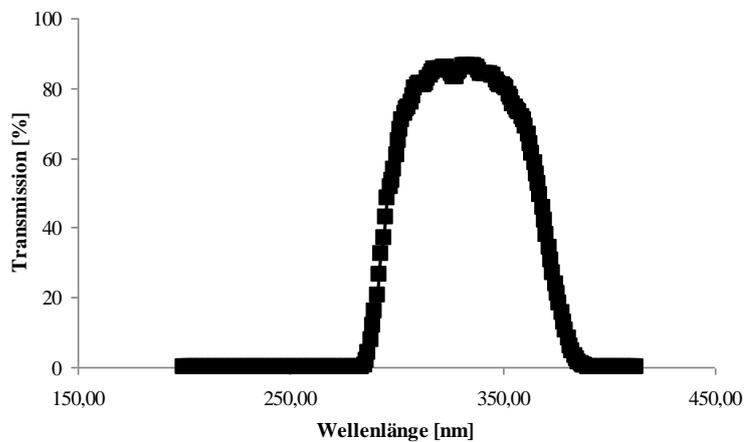
**Abbildung 14:** Bauprinzip und Modell einer Xenonlampe Typ MAX-302 (Fa. Asahi Spectra).

Die Leistung der Xenonlampe und ihre Abhängigkeit von der Wellenlänge sowie die Durchlässigkeit der verschiedenen Spiegelmodule sind in Abbildung 15 dargestellt.<sup>[46]</sup>



**Abbildung 15:** Intensität der UV-Lampe und Durchlässigkeit der Spiegelmodule in Abhängigkeit von der Wellenlänge des verwendeten Lichts.

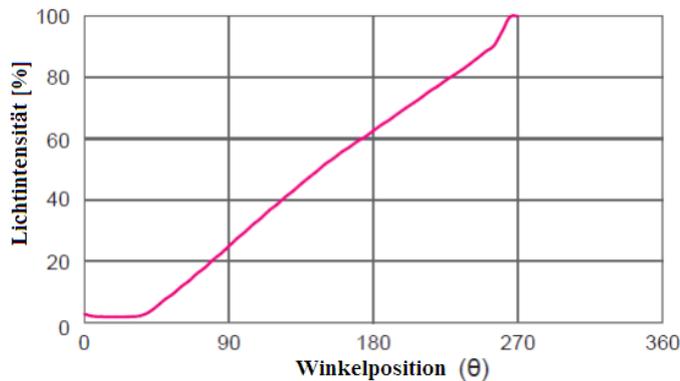
Das Spiegelmodul wird mit einem optischen Filter kombiniert, dessen Transmissionswerte in Abbildung 16 zeigt. Die Durchlässigkeit des Filters beschränkt sich auf die Wellenlängen von 285 bis 390 nm, wobei das Maximum der Transmission von 86% bei einer Wellenlänge von 332 nm erreicht wird.



**Abbildung 16:** Transmission des Filters in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Mithilfe des eingebauten ND-Filters kann über seine Winkelposition die Lichtleistung stufenlos von 5 bis 100% gesteuert werden. Die Abhängigkeit der Lichtintensität von der Winkelposition des Filters ist in Abbildung 18

aufgetragen. Laut Angaben des Herstellers besteht zwischen Lichtintensität und Winkelposition des ND-Filters eine nahezu lineare, d.h. proportionale Relation (Abbildung 18).<sup>[46]</sup>



**Abbildung 17:** Abhängigkeit der Lichtintensität von der Winkelposition des ND-Filters.

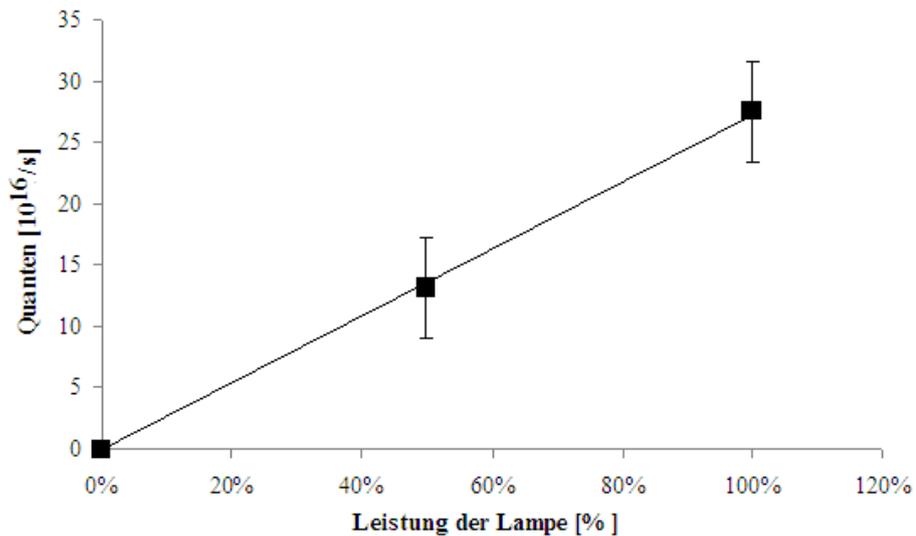
Die Ermittlung des Photonenflusses und der Leistung der Halogenlampe erfolgt analog zu den unter Abschnitt 9.1. angestellten Berechnungen. Allerdings ist zu beachten, dass der optische Filter ein Transmissionsmaximum bei 332 nm besitzt. Daher wird dieser Wert als mittlere Wellenlänge der Berechnung des Energieeintrags zu Grunde gelegt. Die Quanteneffizienz des Absorptionsmediums beträgt bei dieser Wellenlänge  $q = 1,23 \text{ s}^{-1}$ .<sup>[45]</sup> Mit Hilfe der erhaltenen Werte für den Photonenfluss wurde die Linearität der Leistungseinstellung über die Winkelposition des ND-Filters bestätigt (Tabelle 4, Abbildung 18, Fehlerrechnung: siehe Anhang).

Der erzielbare Leistungseintrag ist in etwa vergleichbar mit dem einer LED, jedoch entsprechend Wellenlängenverschoben. Bei Betrieb aller acht LED ist der Leistungseintrag des Leuchtdiodenkomplexes zu der Halogenlampe deutlich erhöht. Dies bedeutet jedoch nicht, dass die Betriebsleistung der LED größer wäre. Der Vorteil der LED beruht auf ihrem hohen Wirkungsgrad und der Emission eines ausgewählten Wellenlängenbereichs. Die Halogenlampe hingegen emittiert über den gesamten Wellenlängenbereich, von dem durch entsprechende

Spiegelmodule und Filter nur ein geringer Energieanteil selektiert wird (Abbildung 15).

**Tabelle 4:** Messwerte der Halogenlampe.

Leistung der Lampe [%]	Absorption [%]	Konzentration Fe(II) [ $\mu\text{mol/l}$ ]	N Fe(II) [ $\mu\text{mol}$ ]	Quanten/sek [ $10^{16}/\text{s}$ ]	Energieeintrag [mW]
50	1,60	11,1	0,89	<b>13,1</b>	78
100	3,36	23,2	1,86	<b>27,5</b>	165

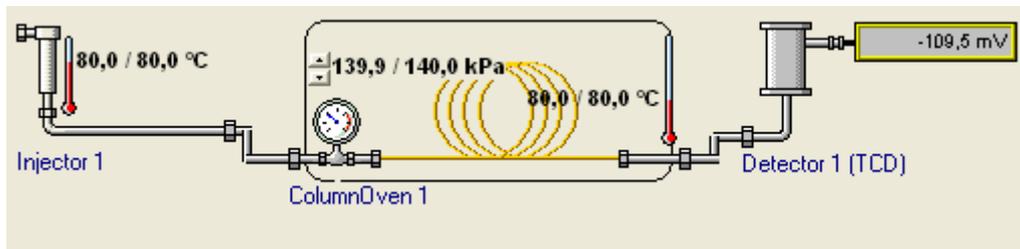


**Abbildung 18:** Abhängigkeit des Photonenflusses von der eingestellten Leistung der Lampe.

### 9.5 Detektion des photokatalytisch gebildeten Kohlenmonooxid

Der Nachweis von Gasen hat den Vorteil einer einfachen Abtrennung vom Reaktionsgemisch, da eine Anreicherung im Gasraum auftritt, die dann direkt gemessen werden kann. Gaschromatographie weist dabei eine sehr hohe Empfindlichkeit auf.

Der Aufbau der Chromatographieanordnung ist in Abbildung 19 schematisch dargestellt. Es wurde ein Mikro-GC mit einer speziell für CO<sub>2</sub>-Abtrennungen entwickelten Säule mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor verwendet (Column: 492001450 CO<sub>X</sub> 1m, heated, Trägergas: He).

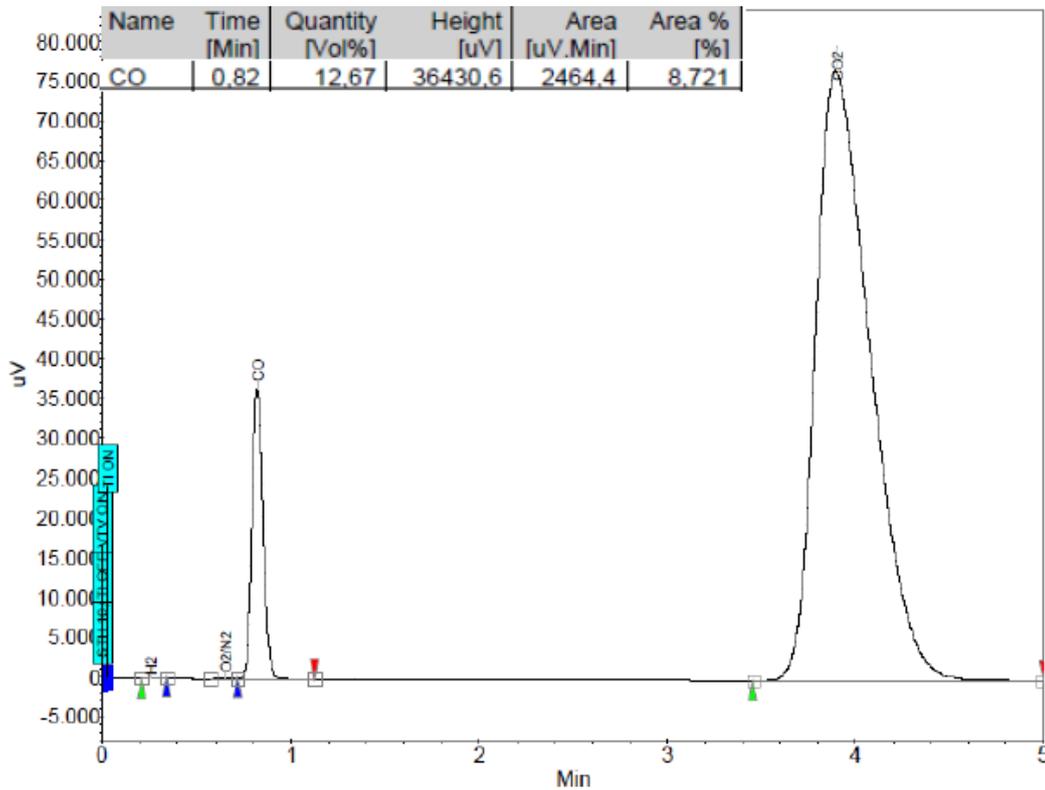


**Abbildung 19:** Schematischer Aufbau der Mikro-GC.

Dieses Chromatographie-Programm wurde optimiert, um den großen Überschuss an CO<sub>2</sub> von CO ohne Signalüberlappung abzutrennen und möglichst kurze Messzeiten zu erhalten, wie man sie für Serienmessungen zur Kinetikbestimmung benötigt. Dennoch muss die Dauer der Messzeit v.a. bei Serienmessungen so eingestellt sein, dass keine Reste der vorangegangenen Messung die folgende Messung beeinflussen.

Diese Bedingungen waren bei 80 °C Säulentemperatur und einer Messzeit von 5 min erfüllt. Das Zeitraster für die Dauer der Probenentnahme und das damit einhergehende Spülvolumen wird so gewählt, dass unter möglichst geringem Probenverbrauch geräteinterne Schläuche vor Messbeginn ausreichend mit der Probe gespült werden. In unserer Mikro-GC-Anordnung war dies in einem Zeitintervall von 20 Sekunden bei weniger als 2 mL Probenvolumen der Fall. Die

quantitative Analyse erfolgt über Einpunktkalibrierung mit entsprechendem Prüfgas (5% CO in CO<sub>2</sub>). Abbildung 20 zeigt beispielhaft ein Analysespektrum für die Bestimmung von CO aus den Bestrahlungsreaktionen unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre.



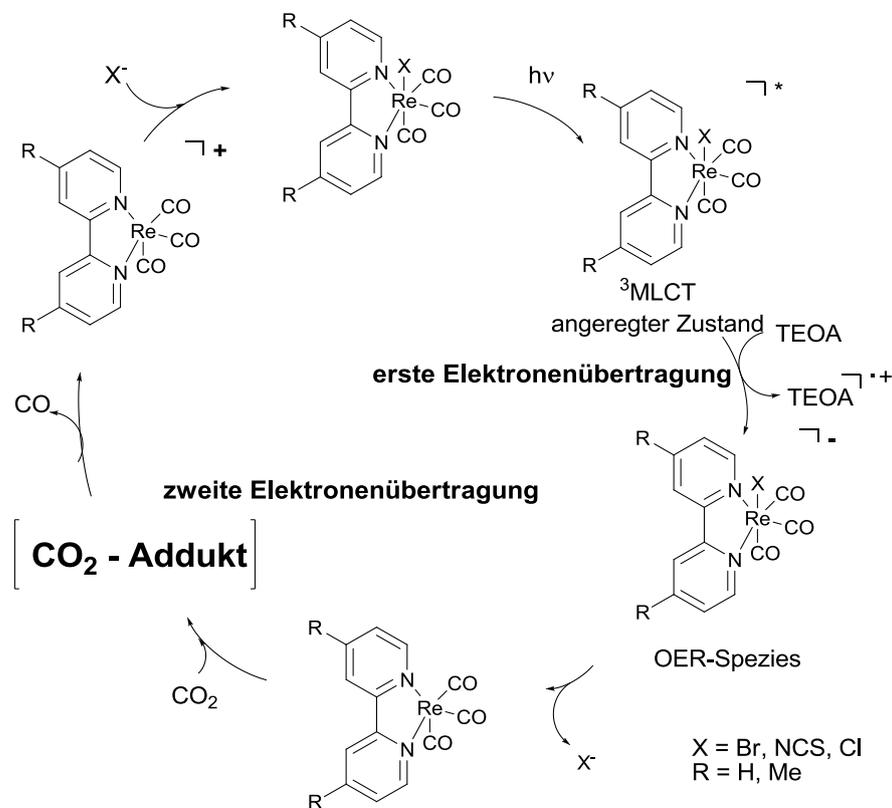
**Abbildung 20:** Beispielchromatogramm einer CO-CO<sub>2</sub> Auftrennung.

## 10. Re-Re-Wechselwirkungen in homogener Lösung

Die effektivsten Katalysatoren für die selektive Photoreduktion von  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CO}$  sind Rhenium(I)-Katalysatoren, deren Einsatz erstmals von J.-M. Lehn et al. beschrieben wurde; sie liefern Quantenausbeuten für die  $\text{CO}$ -Bildung von bis zu 0,59.<sup>[30,31,35,47]</sup> Eine interessante Eigenschaft dieser Komplexe ist ihre Fähigkeit, sowohl als Photosensibilisator, als auch als der eigentlich  $\text{CO}_2$ -reduzierende Katalysator zu agieren.

Es gibt zahlreiche Veröffentlichungen zu den mechanistischen Aspekten dieser Reaktion (Schema 1).<sup>[48,49,50,51,52,53,54,55,56]</sup> Der erste Schritt nach der Photoaktivierung des Rheniumkomplexes (MLCT) ist das reduktive Quenchen des angeregten Zustandes durch den Opferdonor (Amin), was mit Hilfe von Laserspektroskopie belegt wurde.<sup>[48,49,50,51]</sup> Dieser Vorgang führt zu einer kurzlebigen ein-Elektron-reduzierten Spezies (OER), in der erneut eine Koordinationsseite durch Abdissoziation eines Liganden frei werden kann. Die Frage nach dem abdissoziierten Liganden ( $\text{CO}$  bzw.  $\text{X}$ ) wurde in der Literatur ausführlich diskutiert. Der Nachweis von  $(\text{bpy})\text{Re}({}^{13}\text{CO})_3\text{X}$  im Reaktionsgemisch anlässlich erster  ${}^{13}\text{CO}_2$ -Tracer-Experimente wurde als Beleg dafür gewertet, dass die Dissoziation eines  $\text{CO}$ -Liganden für den katalytischen Zyklus relevant sein müsse.<sup>[30]</sup> Jedoch demonstrierten elektrochemische Studien vielmehr, dass die Dissoziation des Liganden  $\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Cl}$ ) für den katalytischen Prozess entscheidend ist.<sup>[57,58]</sup> Vergleicht man die photokatalytische Aktivität der Komplexe  $(\text{bpy})\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NCS}, \text{CN}$ ) hinsichtlich der Reduktion von  $\text{CO}_2$ , so zeigt sich, dass der Cyano-Komplex unter bestimmten Bedingungen völlig inaktiv ist, während  $\text{NCS}$ -,  $\text{Br}$ - and  $\text{Cl}$ - Komplexe hohe Aktivitäten aufweisen. Aufgrund dieser Befunde wird die Rolle des Liganden  $\text{X}$  für den Katalyseprozess untermauert (Schema 3).<sup>[47]</sup> Nach diesen Untersuchungen muss man davon ausgehen, dass der anionische Ligand  $\text{X}$  von der OER abdissoziiert, wodurch eine  $17\text{e}^-$ -Spezies gebildet wird. Diese Spezies wiederum ist in der Lage, mit  $\text{CO}_2$  zu reagieren; die OER selbst hingegen reagiert nicht mit  $\text{CO}_2$ .<sup>[47,53,54]</sup> Durch nukleophilen Angriff des Rheniumzentrums am elektrophilen Kohlenstoffatom

des CO<sub>2</sub>-Moleküls wird ein CO<sub>2</sub>-Addukt gebildet (Schema 3). Während die Intermediate des katalytischen Zyklus nicht zweifelsfrei identifiziert werden können, wurden zumindest einige Carboxylato-Metall-Komplexe des Rheniums isoliert, charakterisiert und ihre Reaktivität im Hinblick auf Decarboxylierung untersucht.<sup>[55,56]</sup>



**Schema 3:** Katalysezyklus für die photokatalytische Reduktion von CO<sub>2</sub> mit (bipyridyl)Re(CO)<sub>3</sub>X-Komplexen.<sup>[31]</sup>

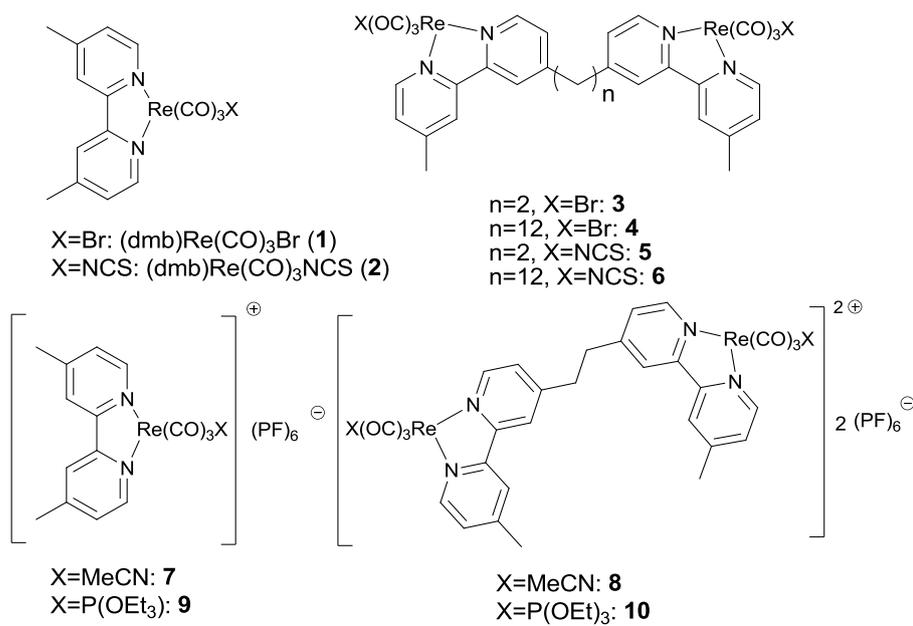
Die Bildung von CO aus CO<sub>2</sub> bedarf zweier Elektronen. Daher ist ein zweiter Elektronenübertrag nötig. Lehn et al. beschrieben dieses Reaktionsschema als monometallischen Weg, wobei das zweite Elektron direkt vom Opferamin zur Verfügung gestellt wird.<sup>[31]</sup> Ishitani et al. hingegen postulierten einen bimetallichen Reaktionsmechanismus, in dem das zweite Elektron von einer weiteren OER stammt.<sup>[47]</sup> Dieser bimetalliche Mechanismus stimmt mit den Ergebnissen

von Fujita et al. überein, die ein CO<sub>2</sub>-überbrücktes Dimer (CO)<sub>3</sub>(dmb)Re-CO(O)-Re(dmb)(CO)<sub>3</sub> als ein Intermediat in der photokatalytischen Reduktion von CO<sub>2</sub> identifizieren konnten.<sup>[49]</sup> Dieses „Schlüsselintermediat“ wurde bereits früher von Gibson et al. durch Thermolyse von (dmb)Re(CO)<sub>3</sub>(COOH) in DMF erhalten.<sup>[59,60]</sup>

Im Folgenden werden durch kinetische Studien die intermolekularen Wechselwirkungen von Rhenium(I)-Komplexen untersucht, um zu ermitteln, inwieweit bimetallische Reaktionsschritte kinetisch relevant sind. Darauf basierend wird die räumliche Nähe zwischen den Rheniumzentren dahingehend optimiert, dass auch bei Katalysatoren mit effektiver Ligandendissoziation die Reduktion des CO<sub>2</sub> Aduktes in einem bimetallischen Mechanismus erfolgen kann.

### 10.1 Photophysikalische Eigenschaften ein- und zweikerniger Rheniumkomplexe

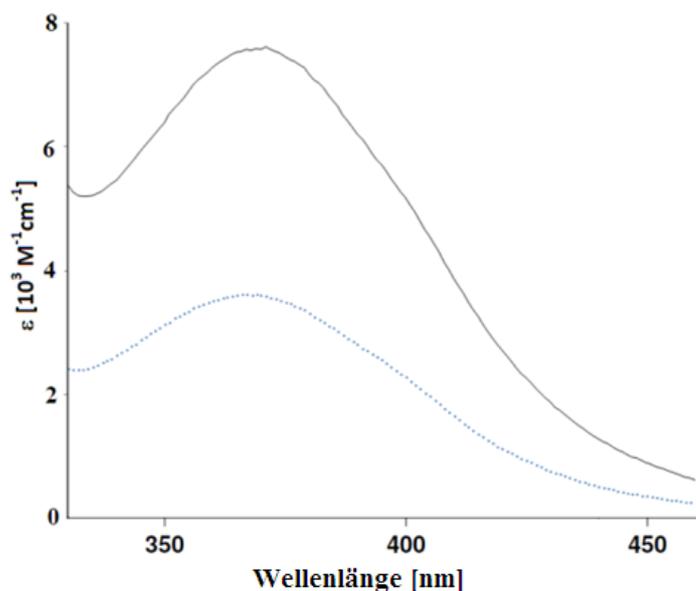
Mehrere einkernige Komplexe des Typs  $(\text{dmb})\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}$  (**1**, **2**, **7**, **9**) und ihre zweikernigen Analoga (**3**, **4**, **5**, **6**, **8**, **10**) wurden synthetisiert und bezüglich ihrer photokatalytischen Aktivität in der Reduktion von  $\text{CO}_2$  verglichen (Abbildung 21).



**Abbildung 21:** Darstellung mononuklearer und binuklearer Rheniumkatalysatoren (**1-10**).

Beim Anpassen des Abstands zweier Metallzentren in diesen Komplexen sollten insbesondere die elektronischen Parameter der Rheniumzentren möglichst unverändert bleiben. 1,2-bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]ethan<sup>[61,62,63]</sup> oder ähnliche di- und tripodale Liganden<sup>[64,65,66]</sup> mit gesättigten Alkylbrücken wurden in zahlreichen Studien für multinukleare Komplexe verwendet und zeigten in allen Fällen geringe Metall-Metall Wechselwirkungen. Van Wallandael et al.<sup>[61]</sup> untersuchten die elektronische Kommunikation über diesen gesättigten Linker in

binuklearen Re(I)-Komplexen, wobei sich zeigte, dass die Brücke die beiden Metallzentren voneinander isoliert. Ähnliche Ergebnisse wurden von Bian et al. für binukleare Ru-Re Komplexe basierend auf dem Liganden 1,2-Bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]ethan erhalten.<sup>[66]</sup>

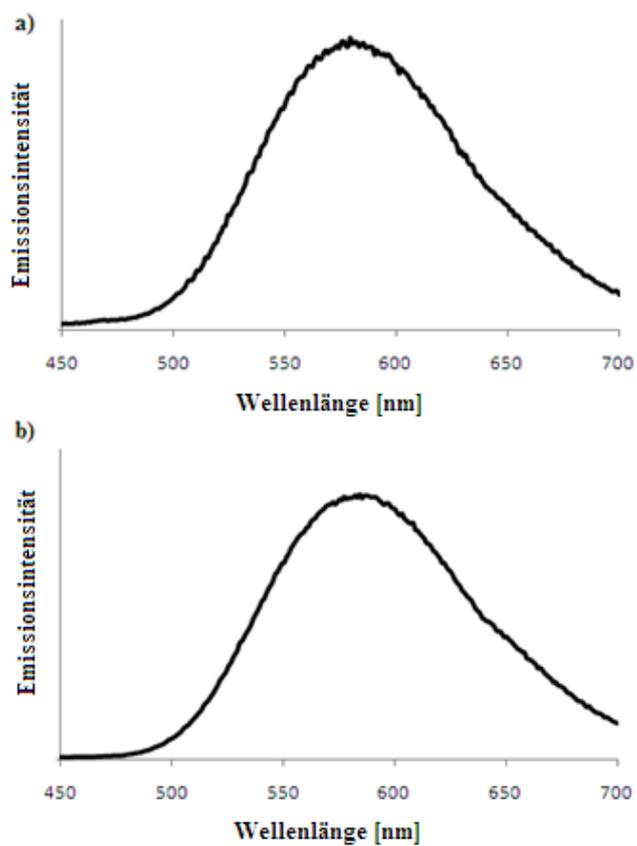


**Abbildung 22:** UV/vis Absorptionsspektren einer DMF-Lösung der Komplexe **1** (gepunktete Kurve) und Komplexe **3** (durchgezogene Kurve).

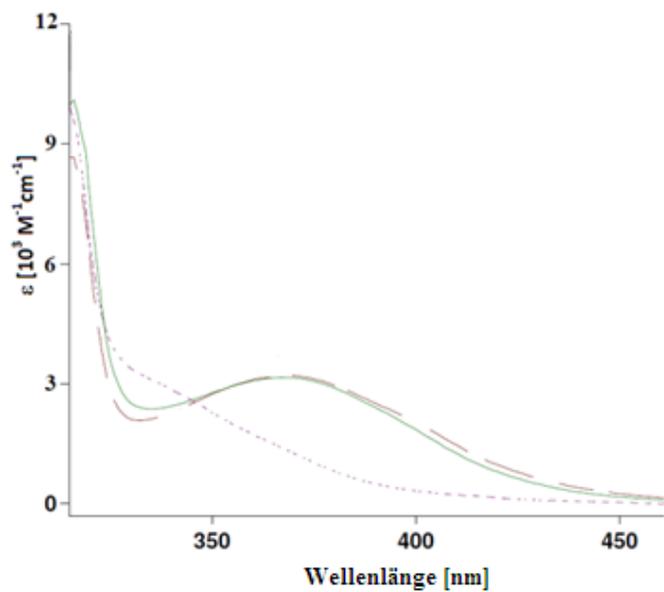
Vergleicht man den monometallischen Komplex **1** mit seinem binuklearen Analogon **3**, so findet man ein identisches  $\lambda_{\text{max}}$  (Abbildung 23). Der Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  von **3** ist jedoch doppelt so hoch, was darauf zurück zu führen ist, dass im binuklearen Komplex zwei Metallzentren vorhanden sind (Tabelle 1). Die Lumineszenzmaxima  $\lambda_{\text{em}}$  stimmen bei Raumtemperatur bei den beiden Komplexen überein (Abbildung 24).

Neben dem Einfluss räumlicher Nähe zwischen den Metallzentren wurde der Effekt verschiedener Liganden X in den (bipyridyl)Re(CO)<sub>3</sub>X-Komplexen untersucht. Re-NCS und Re-Br-Komplexe weisen ein beinahe identisches Absorptionsverhalten zwischen 350–450 nm mit einem Maximum bei 368 nm auf

(<sup>3</sup>MLCT-Transfer). Im Fall des kationischen Komplexes **7** ist die Absorption des sichtbaren Lichtes deutlich verringert (Abbildung 25).



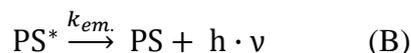
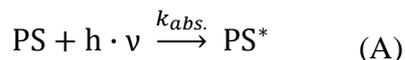
**Abbildung 23:** Emissionsspektrum einer DMF-Lösung von 1,8 mM Komplex **1** (a) und 0,9 mM Komplex **3** (b); Anregungswellenlänge 365 nm, 25 °C.



**Abbildung 24:** UV/vis Absorptionsspektren einer DMF-Lösung von —  $(\text{dmb})\text{Re}(\text{CO})_3\text{NCS}$  (**2**), - -  $(\text{dmb})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}$  (**1**), ...  $(\text{dmb})\text{Re}(\text{CO})_3(\text{MeCN})(\text{PF}_6)$  (**7**).

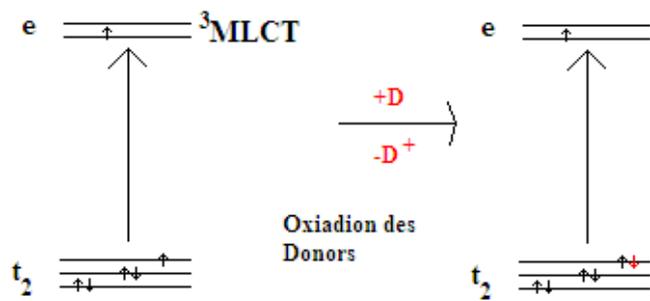
## 10.2 Ermittlung der Stern-Volmer-Konstante

Bei Bestrahlung geht eine photoaktive Substanz durch Absorption eines Photons in den angeregten Zustand PS\* über (A). Die Rückkehr vom angeregten Zustand in den Grundzustand kann zu einer Photonenemission (B), einer strahlungslosen Desaktivierung und Wärmeübergang (C) oder einem strahlungslosen Übergang mit einem Quencher (D) führen.



**Abbildung 25:** Reaktionsgleichung der photophysikalischen Anregung des Fluorophors PS (A) bzw. der drei M\u00f6glichkeiten zur Abregung (B, C, D).<sup>[34]</sup>

Der Quencher Q kollidiert mit der photoaktiven Substanz PS\* (angeregter Zustand) und \u00fcbertr\u00e4gt ein Elektron in die durch Absorption entstandene Elektronenl\u00fccke. Dieser elektronische Zustand entspricht dem elektronischen Grundzustand der einfach negativ geladenen Spezies (OER); er ist nicht lumineszenzaktiv. In analoger Weise wird durch einen Quencher die Lumineszenz, d.h. die strahlende Desaktivierung, in ihrer Intensit\u00e4t vermindert. Diese Interaktion bzw. Sto\u00dflo\u00schung zwischen Quencher und PS\* entspricht einer Reaktion zweiter Ordnung (Abbildung 26).



**Abbildung 26:** Schematische Darstellung des Lumineszenz-Quench-Vorgangs.

Dieser Effekt wird quantifizierbar, wenn man die Quantenausbeuten der Lumineszenz in Anwesenheit bzw. Abwesenheit des Quenchers zueinander ins Verhältnis setzt. Ein solches Vorgehen entspricht messtechnisch einer Messung der Intensität der Lumineszenz mit bzw. ohne Quencher. Die Fluoreszenz-Quantenausbeute wird durch folgende Beziehung definiert:<sup>[33,34]</sup>

$$\phi = \frac{I_{em.}}{I_{abs.}}$$

$I_{em.}$ : Anzahl durch Fluoreszenz emittierter Photonen pro Zeiteinheit

$I_{abs.}$ : Anzahl vom Fluorophor absorbierter Photonen pro Zeiteinheit.

$I_{em.}$  und  $I_{abs.}$  lassen sich aus dem jeweiligen Produkt der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{em.}$  und  $k_{abs.}$  und der Konzentration von  $PS^*$  bzw.  $PS$  bestimmen.

$$I_{em.} = k_{em.} \cdot [PS^*]$$

$$I_{abs.} = k_{abs.} \cdot [PS]$$

Diese Gleichungen sind Reaktionen erster Ordnung. Aufgrund der Tatsache, dass jedes PS\* durch eines der drei Abregungswege (B-D) in seinen Grundzustand überführt werden muss, kann  $I_{\text{abs.}}$  folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$I_{\text{abs.}} = k_{\text{abs.}} \cdot [\text{PS}] = k_{\text{em.}} \cdot [\text{PS}^*] + k_{\text{T}} \cdot [\text{PS}^*] + k_{\text{Q}} \cdot [\text{PS}^*] \cdot [\text{Q}]$$

Bei Abwesenheit des Quenchers, d.h.  $[\text{Q}] = 0$  ergibt sich für die Quantenausbeute folgende Beziehung:

$$\begin{aligned} \phi &= \frac{I_{\text{em.}}}{I_{\text{abs.}}} = \frac{k_{\text{em.}} \cdot [\text{PS}^*]}{(k_{\text{em.}} + k_{\text{T}} + k_{\text{Q}} \cdot [\text{Q}]) \cdot [\text{PS}^*]} = \frac{k_{\text{em.}}}{k_{\text{em.}} + k_{\text{T}} + k_{\text{Q}} \cdot [\text{Q}]} \\ &= \frac{k_{\text{em.}}}{\sum k_i + k_{\text{Q}} \cdot [\text{Q}]} \\ \phi_0 &= \frac{I_{\text{em.}}}{I_{\text{abs.}}} = \frac{k_{\text{em.}} \cdot [\text{PS}^*]}{(k_{\text{em.}} + k_{\text{T}}) \cdot [\text{PS}^*]} = \frac{k_{\text{em.}}}{k_{\text{em.}} + k_{\text{T}}} = \frac{k_{\text{em.}}}{\sum k_i} \end{aligned}$$

Werden die beiden Quantenausbeuten  $\phi$  und  $\phi_0$  ins Verhältnis zueinander gesetzt, erhält man die Stern-Volmer-Gleichung:

$$\frac{\phi_0}{\phi} = \frac{\frac{k_{\text{em.}}}{\sum k_i}}{\frac{k_{\text{em.}}}{\sum k_i + k_{\text{Q}} \cdot [\text{Q}]}} = 1 + \frac{k_{\text{Q}} \cdot [\text{Q}]}{\sum k_i} = 1 + \tau_0 \cdot k_{\text{Q}} \cdot [\text{Q}] = 1 + K_{\text{SV}} \cdot [\text{Q}]$$

Sie beschreibt allgemein die Abhängigkeit der Quantenausbeute bzw. Lichtintensität einer photoaktiven Substanz in Abhängigkeit von der Konzentration eines Quenchers.<sup>[33,34]</sup> Der Quencher ist in der Lage, die Fluoreszenz durch Elektronenübertragung zu löschen (Elektronendonator).

Durch Auftragen des Terms  $\frac{I_0}{I}$  gegen die Quencherkonzentration  $[\text{Q}]$  erhält man einen Stern-Volmer-Graphen mit linearem Zusammenhang. Die Steigung der Geraden entspricht der Stern-Volmer-Konstanten  $K_{\text{SV}}$  unter der Voraussetzung

gleicher Erreichbarkeit aller Moleküle durch den Quencher und der Fähigkeit des Quenchers, die Fluoreszenz nur auf eine Art löschen zu können.

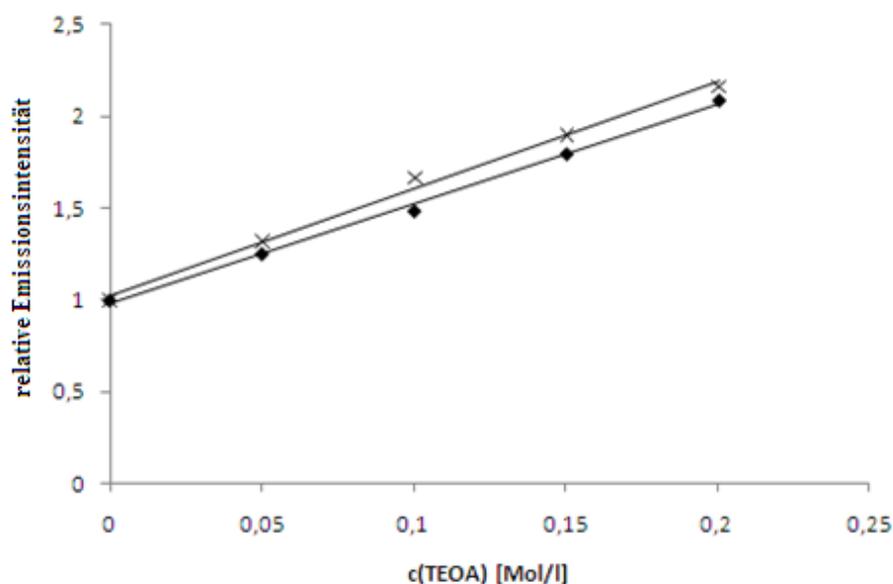
$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV} \cdot [Q]$$

$$\text{mit } K_{SV} = k_Q \cdot \tau_0$$

Die Stern-Volmer-Konstante gibt Auskunft über die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Quenchprozesses ( $k_Q$ ) und die Lebensdauer des angeregten  $^3\text{MLCT}$ -Zustandes des Photosensibilisators ( $\tau_0$ ). Daraus folgt, dass der Elektronentransfer umso schneller erfolgt, je größer der Betrag die Stern-Volmer-Konstante ist. Die Stern-Volmer-Konstante  $K_{SV}$  ist dementsprechend gleichzusetzen mit der Effektivität des Quenchprozesses. Abbildung 28 zeigt, dass die Effektivität des Quenchens des  $^3\text{MLCT}$ -Zustands mit TEOA im Falle des binuklearen Komplexes **3** ( $k_Q\tau = 5,8 \text{ M}^{-1}$ ) bzw. des mononuklearen Komplexes **1** ( $k_Q\tau = 5,4 \text{ M}^{-1}$ ) in etwa in der gleichen Größenordnung liegen. Dieses Resultat weicht von den Ergebnissen von Koike et al.<sup>[31]</sup> ab, der für die Quencheffektivität für verschiedene binukleare Ru-Re-Komplexe größere Unterschiede nachweisen konnte. In dieser Arbeit war jedoch auch die strahlende Lebensdauer für binukleare Ru-Re-Komplexe zu den mononuklearen Modellkomplexen deutlich verlängert.<sup>[31]</sup> Bei den Rheniumkomplexen hingegen hat der Brückenligand den Effekt, die Lebensdauer des angeregten Zustands zu verkürzen.<sup>[61,67]</sup> Dieser Umstand ist auf die größere Anzahl der möglichen Vibrationsmoden zurückzuführen.<sup>[61]</sup> Nachdem die Stern-Volmer-Konstanten ( $k_Q\tau$ ) für die Komplexe **1** und **3** identische Werte aufwiesen, scheint es sich so zu verhalten, dass eine höhere Quenchrates  $k_Q$  die verringerte Lebensdauer  $\tau$  des  $^3\text{MLCT}$  Zustands aufhebt.

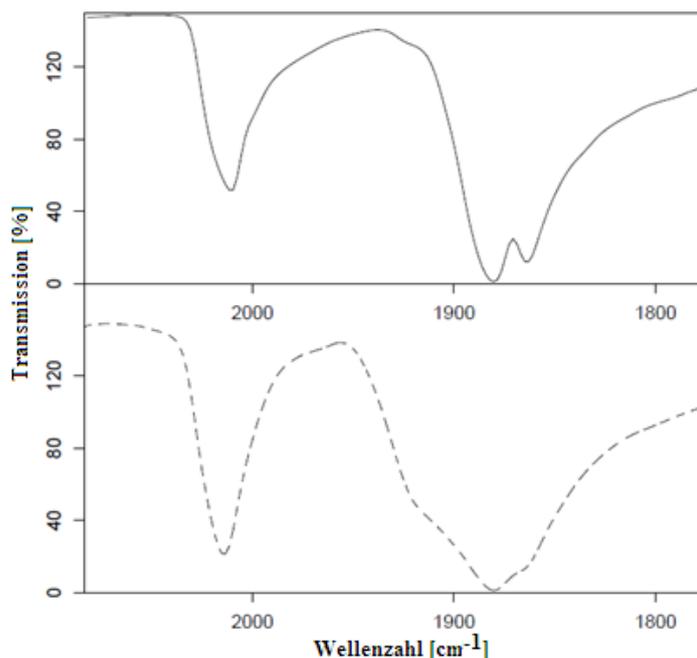
**Tabelle 5:** Lumineszenzeigenschaften der Komplexe **1** und **3** in DMF-Lösung.

Komplex	$\lambda_{\text{MLCT}}$ [nm]	$\epsilon_{\text{MLCT}} [10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]	$k_{\text{QT}} [\text{M}^{-1}]$
<b>1</b>	368	3,6	584	5,4
<b>3</b>	368	7,5	584	5,8

**Abbildung 27:** Stern-Volmer-Diagramm (Quenchen der Emission mit TEOA (Temperatur 25 °C, Anregungswellenlänge 365 nm, detektierte Wellenlänge 590 nm) für: ♦ = Komplex **1** (1,8 mM); x = Komplex **3** (0,9 mM)

Beim Vergleich der IR-Spektren der Komplexe **3** und **1** fällt auf, dass die Anzahl der Carbonylbanden im binuklearen Komplex **3** ( $\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1} = 2018, 1886$  (br). zu dem mononuklearen Komplex **1** verringert ist ( $\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1} = 2017, 1884, 1865$ ). Diese Differenz ist jedoch nicht auf eine Änderung der elektronischen Parameter zurückzuführen (identischer Energiebereich der Schwingungen), sondern beruht auf einer Verbreiterung der Linien, wie aus Abbildung 28 zu ersehen

ist. So vermindert der asymmetrische Brückenligand in Komplex **3** die Komplexsymmetrie. Die verbreiterten Linien sind daher vermutlich die Folge einer statistischen Verteilung von Bromo-Liganden in zwei Richtungen. Ein solches Verhalten ist auch für andere binukleare Rheniumkomplexe bekannt.<sup>[61]</sup>



**Abbildung 28:** CO-Schwingungsbanden der Komplexe **1** (durchgezogene Kurve) und **3** (gestrichelte Kurve).

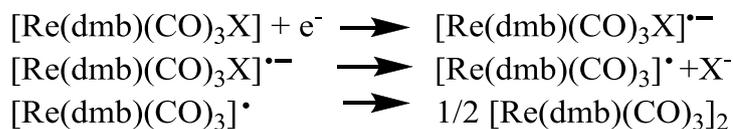
Aufgrund der physikalischen Messungen stellen die untersuchten mononuklearen Komplexe geeignete Modellkomplexe für binukleare Komplexe dar. Ihr Lichtabsorptionsverhalten ist identisch, sofern es auf die Anzahl der Rheniummetalle bezogen wird (der molare Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  für die binuklearen Komplexe ist doppelt so hoch, weil zwei absorbierende Zentren pro Molekül vorhanden sind). Die Effektivität des Quenchprozesses  $k_Q\tau$  bzw. die Bildung der OER wird durch den Brückenliganden nicht beeinflusst.

## 10.3 Elektrochemie

Die Abbildungen 30 und 31 zeigen die Cyclovoltammogramme der Komplexe **1** und **3**. Beide Komplexe weisen keine vollständig reversiblen Redoxprozesse auf, wie man an den Messwerten für  $\Delta E$  ablesen kann (Tabelle 6).

Für Komplex **1** lässt sich der erste kathodische Gipfel C1 bei -1,90 V vs.  $\text{Fc}^{+/0}$  der Reduktion des Bipyridinliganden zuordnen, wie es für vergleichbare Rheniumkomplexe aus der Literatur hervorgeht.<sup>[68,69,70,71,72,73,74,75,76]</sup>

Das  $\pi^*$ -Orbital ist das LUMO in diesen Komplexen und hauptsächlich dem dmb-Liganden zuzuordnen.<sup>[77]</sup> Als Folgereaktion dieser Reduktion des dmb-Liganden tritt eine Dissoziation des Bromoliganden auf.<sup>[57,58,73,74,75,76,77]</sup> In Lösungsmitteln wie DMF kann das 18 Elektronen-Radikal nicht stabilisiert werden. Entsprechend wird in diesem Fall über den dissoziativen Einelektronenmechanismus ein Dimer gebildet (Schema 4).<sup>[58]</sup>



**Schema 4:** Dissoziative Dimerisierung der OER.

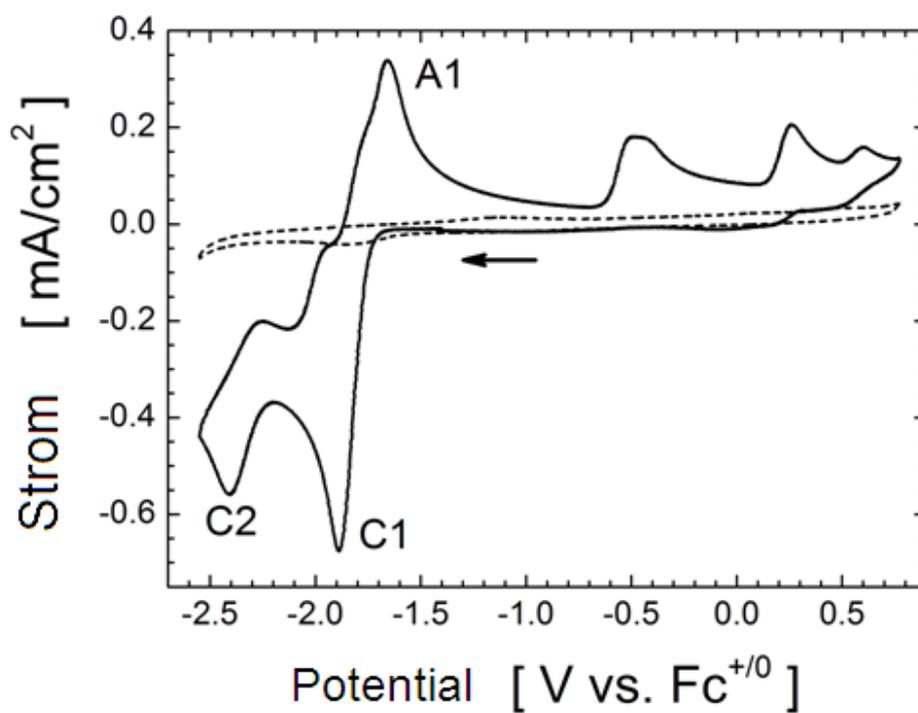
Falls dieses radikalische Intermediat  $[\text{Re}(\text{dmb})(\text{CO})_3\text{X}]^{\bullet-}$  stabilisiert würde, z.B. durch stark koordinierende Lösungsmittel wie MeCN, wäre dieser erste Reduktionsprozess in einem Verhältnis  $i_{pa}/i_{pc} \sim 1$  vollständig reversibel.<sup>[58,61]</sup> Verwendet man aber DMF als Lösungsmittel, ist bei Komplex **1** der Strom für die Reoxidation der Verbindung (A1) geringer (Abbildung 29), was im Fall von Komplex **3** noch deutlicher ausgeprägt ist (Abbildung 30). Dieser Umstand ist ein Hinweis auf das Vorliegen von Sekundärprozessen dieser OER. Führt man die Cyclovoltametriemessungen bei einer Temperatur von 35 °C durch, so erhöht sich das Verhältnis  $i_{pa}/i_{pc}$  (Tabelle 6).

**Tabelle 6:** Halbzellenpotentiale der Kathode (C1) und das Verhältnis des Stroms C1 zu dem Strom des Oxidationspotentials A1. Die Werte sind abgeleitet aus den CV-Messungen der Komplexe **1** und **3** bei einer Detektionsrate von  $100 \text{ mV s}^{-1}$  bei Zimmertemperatur bzw.  $-35^\circ\text{C}$ .

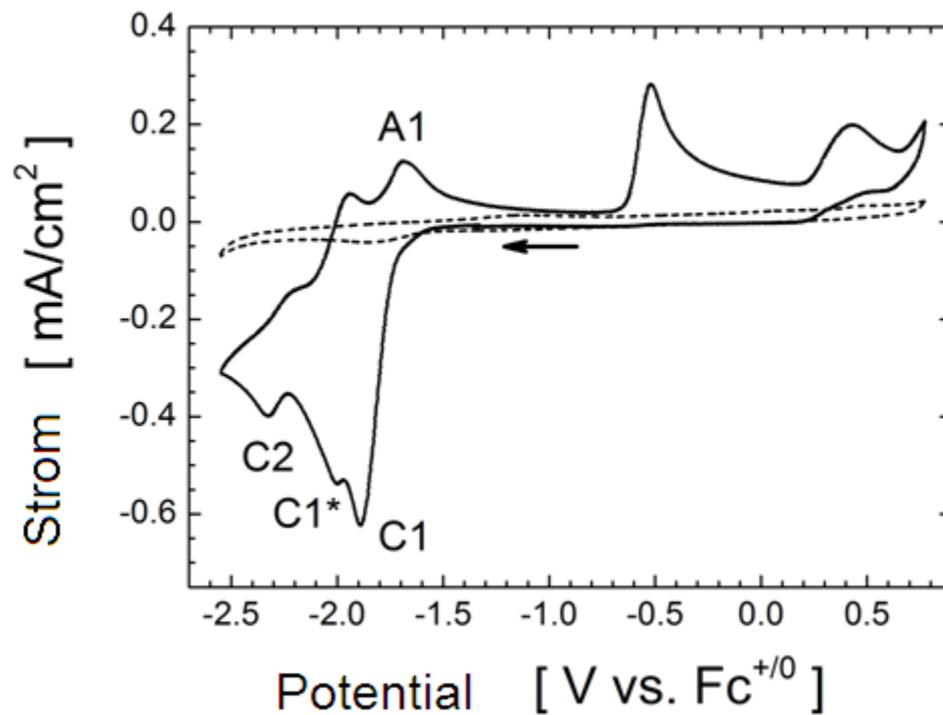
Komplex		$\Delta E$ [V]	$i_{pa}/i_{pc}$
<b>1</b>	Zimmertemperatur	0,24	0,49
	$-35^\circ\text{C}$	0,25	0,58
<b>3</b>	Zimmertemperatur	0,20	0,21
	$-35^\circ\text{C}$	0,25	0,33

Für niedrigere Temperaturen entspricht die geringere Rate der Folgereaktionen den Erwartungen. In Übereinstimmung mit aus der Literatur bekannten Untersuchungen zu ähnlichen Verbindungen ist der in Schema 4 angegebene Dimerisierungsprozess als Folgereaktion anzunehmen.<sup>[58]</sup>

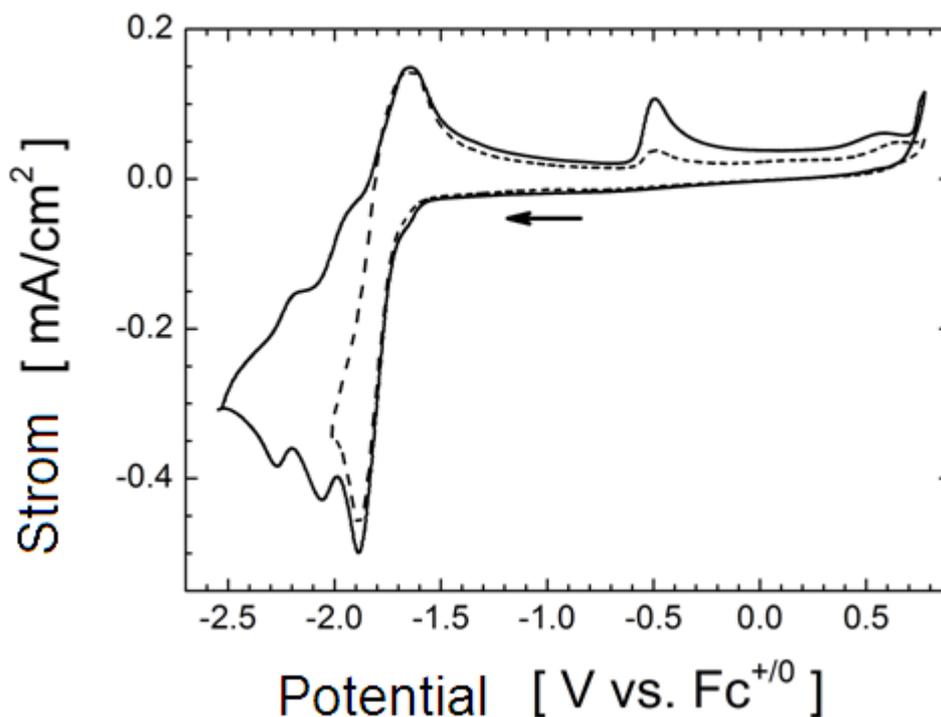
Dies erklärt auch den stärkeren Effekt bei Komplex **3**, weil aufgrund engerer räumlicher Nähe der Metallzentren diese Radikalkombination beschleunigt wird. Das Cyclovoltammogramm des Komplexes **3** weist außerdem einen zusätzlichen Reduktionsgipfel C1\* bei  $-2.00 \text{ V vs. Fc}^{+/0}$  auf, der bei Komplex **1** nicht auftritt. Dieses Signal entspricht dem Reduktionspotential des Bipyridyl-tricarbonyl-rhenium-Dimer.<sup>[58]</sup> Beim zweiten Reduktionspeak bei  $-2.35 \text{ V vs. Fc}^{+/0}$  (C2) handelt es sich um einen irreversiblen rheniumzentrierten Prozess, wie er für ähnliche Rhenium-heterozyklische Verbindungen bereits literaturbekannt ist.<sup>[61,78]</sup>



**Abbildung 29:** Cyclovoltammogramm bei Zimmertemperatur und einer Detektionsrate von  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , in Ar-gesättigter 0,1 M TBAH-Lösung in DMF (gestrichelte Kurve), und in derselben Lösung 3 mM Komplex **1** (durchgezogene Kurve).



**Abbildung 30:** Cyclovoltammogramm bei Zimmertemperatur und einer Detektionsrate von  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , in Ar-gesättigter 0,1 M TBAH-Lösung in DMF (gestrichelte Kurve), und in gleicher Lösung 1,5 mM Komplex **3** (durchgezogene Kurve).



**Abbildung 31:** Cyclovoltammogramme bei  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  und einer Detektionsrate von  $100\text{ mV s}^{-1}$ , in einer  $0.1\text{ M}$  TBAH-Lösung in DMF mit  $1,5\text{ mM}$  des Komplexes **3**. (durchgezogene bzw. gestrichelte Kurven) entsprechen den CVs mit niedrigerem Umkehrpotential ( $-2,5$  bzw.  $-2,0\text{ V vs. Fc}^{+/0}$ )

Komplexe mit aromatischen  $\alpha$ -Diimininen zeigen normalerweise irreversible Oxidationsprozesse zwischen  $0,9$  und  $1,2\text{ V vs. Fc}^{+/0}$ , wie sie für Komplex **1** in Acetonitril beobachtet wurden.<sup>[77]</sup> Die eingeschränkte Löslichkeit der Verbindung **3** in Acetonitril schloss analoge Messungen für die binuklearen Komplexe aus, weshalb DMF als Lösungsmittel verwendet wurde. Bei der Verwendung von DMF ist der Stabilitätsbereich aufgrund seiner Oxidationsempfindlichkeit auf  $< 0,8\text{ V}$  eingeschränkt (siehe CVs der Lösung ohne Komplex in Abbildung 29 und 31).

Die beiden irreversiblen Oxidationsprozesse bei ca.  $-0,5$  und  $+0,4\text{ V vs. Fc}^{+/0}$  sind in ihrer Intensität deutlich verringert, wenn  $-2,0\text{ V vs. Fc}^{+/0}$  als Umkehrpotential gewählt wird (Abbildung 31) und verschwinden vollständig, wenn die Detektionsrate auf  $500\text{ mV s}^{-1}$  erhöht wird. Dementsprechend stehen diese Oxidationsprozesse im Zusammenhang mit Spezies, die durch die Reduktionsprozesse

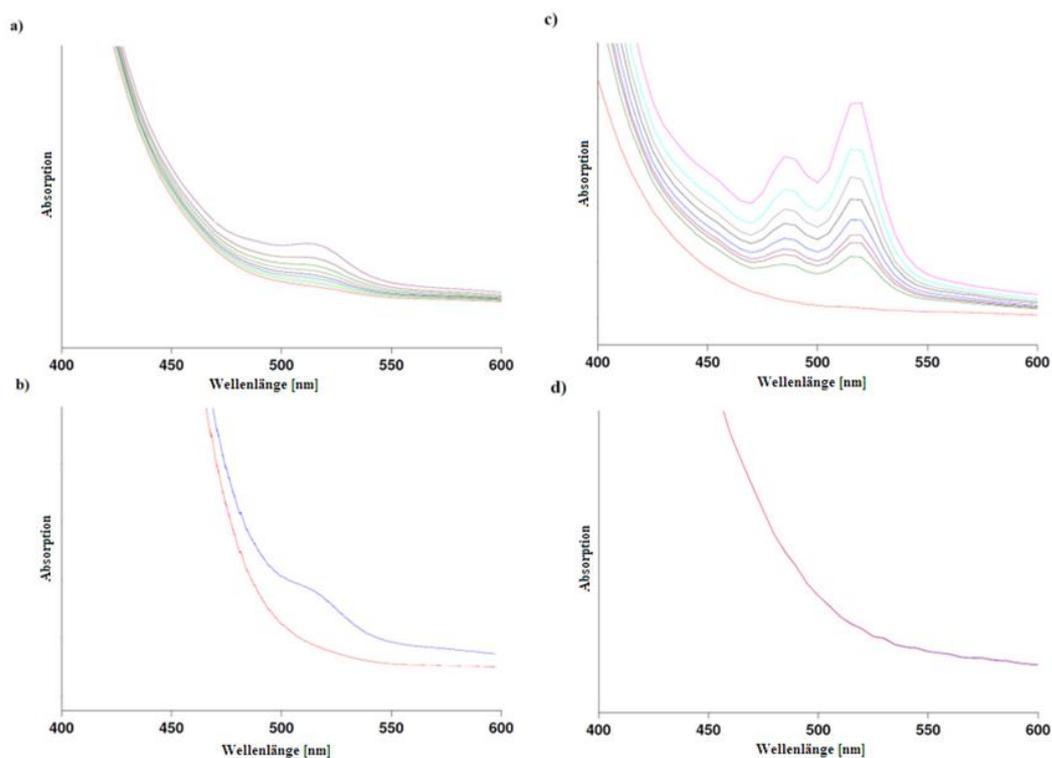
gebildet werden. Der Oxidationsgipfel bei +0,4 V vs.  $\text{Fc}^{+/0}$  ist der Oxidation des Bromidanions zuzuordnen, wie durch Zugabe von  $\text{NBu}_4\text{Br}$  während der CV-Messungen ermittelt wurde.

## 10.4 Lebensdauer der OER

Für eine 0,4 mM Lösung des Komplexes **2** in DMF/TEOA ( $v/v = 3/1$ ) ist zwei Sekunden nach Bestrahlung das charakteristische Maximum der OER bei einer Wellenlänge von 513 nm beobachtbar, das langsam und mit einer Halbwertszeit von ca. 10 Sekunden auf die halbe Intensität abfällt (Abbildung 33a). Im Fall des Komplexes **1** musste die Konzentration erhöht werden, damit ein Peak bei einer Wellenlänge von 513 nm detektierbar war, der in weniger als zwei Sekunden komplett verschwunden war (Abbildung 33b). Aufgrund der Kurzlebigkeit dieser OER konnte die Geschwindigkeitskonstante dieses Zerfalls nicht bestimmt werden.

Diese Experimente zeigen, dass die OER des Komplexes **2** wesentlich stabiler als diejenige des Komplexes **1** ist. Vergleicht man die kationischen Komplexe **7** und **9**, so kommt dieser Unterschied noch ausgeprägter zum Tragen. Für **7** mit dem schwach koordinierenden Liganden MeCN war die OER im Rahmen unserer Messungen nicht detektierbar (Abbildung 33d). Die OER von **9** ( $X = P(OEt)_3$ ) hingegen hat eine Lebensdauer mit einer Halbwertszeit in der Größenordnung von ca. einer Minute (Abbildung 33c). Die Langlebigkeit der OER für Komplexe mit  $P(OEt)_3$  als Liganden wurde bereits für entsprechende Komplexe mit bpy anstatt dmb als Liganden als Folge der starken  $\pi$ -Akzeptoreigenschaft des Phosphorliganden beschrieben.<sup>[47,57,58,79]</sup>

Es ist eine allgemein bekannte Tatsache, dass die Stabilität der OER mit den Dissoziationseigenschaften des Liganden zusammenhängt. Wie bereits erwähnt, sinkt die Lebensdauer der OER mit einem nur schwach gebundenen Liganden X. Dieser Trend ist auch in unseren Messungen erkennbar. Vergleicht man die Liganden Br vs. NCS und MeCN vs.  $P(OEt)_3$ , so weisen jeweils die stärker gebundenen Liganden NCS und  $POEt_3$  die stabilste OER auf. Eine hohe Lebensdauer der OER aber führt zu einer erhöhten Konzentration der OER während der Photoreaktion.<sup>[47,53,54]</sup>



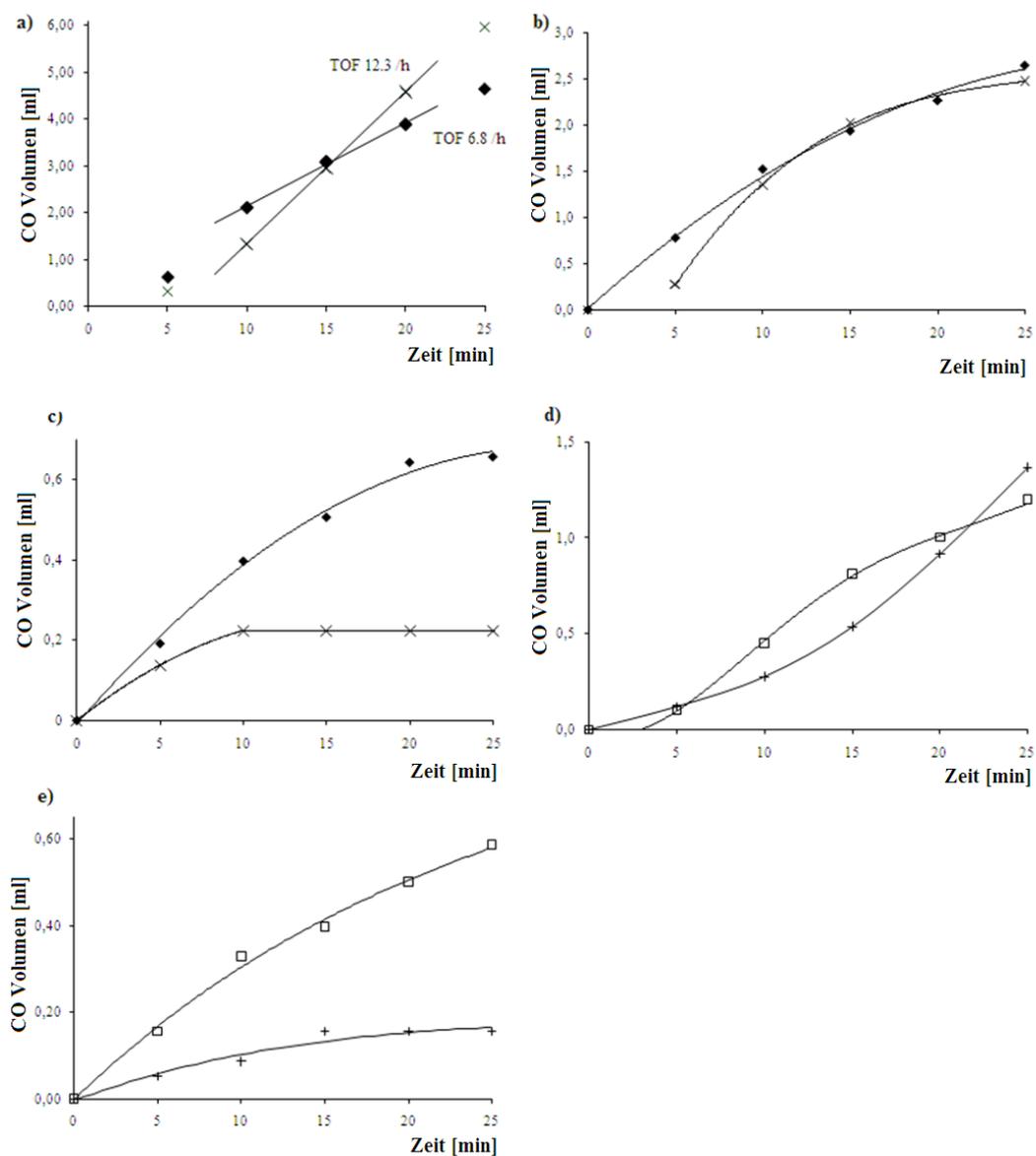
**Abbildung 32:** UV/vis spektrale Änderungen einer DMF/TEOA (v/v = 3,5/1) Lösung von Re-X-Komplexen nach 30 s Bestrahlung mit Licht (385–740 nm) unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre (25 °C)

- a) 0,4 mM (dmb)Re(CO)<sub>3</sub>NCS Lösung (**2**) (2, 6, 10, 14, etc. Sekunden nach Bestrahlung)
- b) 2,2 mM (dmb)Re(CO)<sub>3</sub>Br (**1**) Lösung (2 und 6 Sekunden nach Bestrahlung)
- c) 1,2 mM [(dmb)Re(CO)<sub>3</sub>(P(OEt)<sub>3</sub>)](PF)<sub>6</sub> (**9**) Lösung (20, 40, 60, etc. Sekunden nach Bestrahlung)
- d) 2,5 mM [(dmb)Re(CO)<sub>3</sub>(NCMe)](PF)<sub>6</sub> (**7**) Lösung (2 und 6 Sekunden nach Bestrahlung).

### 10.5 Photokatalytische Reduktionen von CO<sub>2</sub> zu CO

Die photokatalytische Aktivität der mononuklearen Komplexe hängt stark von ihrer Konzentration ab. Führt man die Reaktion bei 2,9 mM Konzentration durch, so ergibt Katalysator **2** die höchste Aktivität (Abbildung 34a). Bei 1,0 mM hingegen zeigen die Komplexe **2** und **1** eine vergleichbar hohe Aktivität (Abbildung 34b). In beiden Fällen weist der Katalysator **2** die längere Initiationsphase auf, die auf die höhere Dissoziationsenergie des NCS Liganden zurückzuführen ist. Für eine Konzentration von 0,26 mM ist die Aktivität von **1** höher als diejenige von **2** (Abbildung 34c), wie es die einfachere Dissoziation des Bromoliganden auch erwarten lässt. Für die photokatalytische Reduktion mit Katalysator **1** in niedriger Konzentration (0,2–0,7 mM) erhält man ein Ratengesetz nach pseudoerster Ordnung (Abbildung 35); daraus lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

1. Im Fall von Komplex **1** mit seiner kurzlebigen OER sind Re-Re-Wechselwirkungen zumindest in dieser hohen Verdünnung für die Gesamtrate irrelevant.
2. In Komplex **1** wird das zweite Elektron für die Reduktion von CO<sub>2</sub> nicht von der OER (Ishitani et al.<sup>[47]</sup>), sondern direkt von TEOA übertragen (Lehn et al.<sup>[31]</sup>).

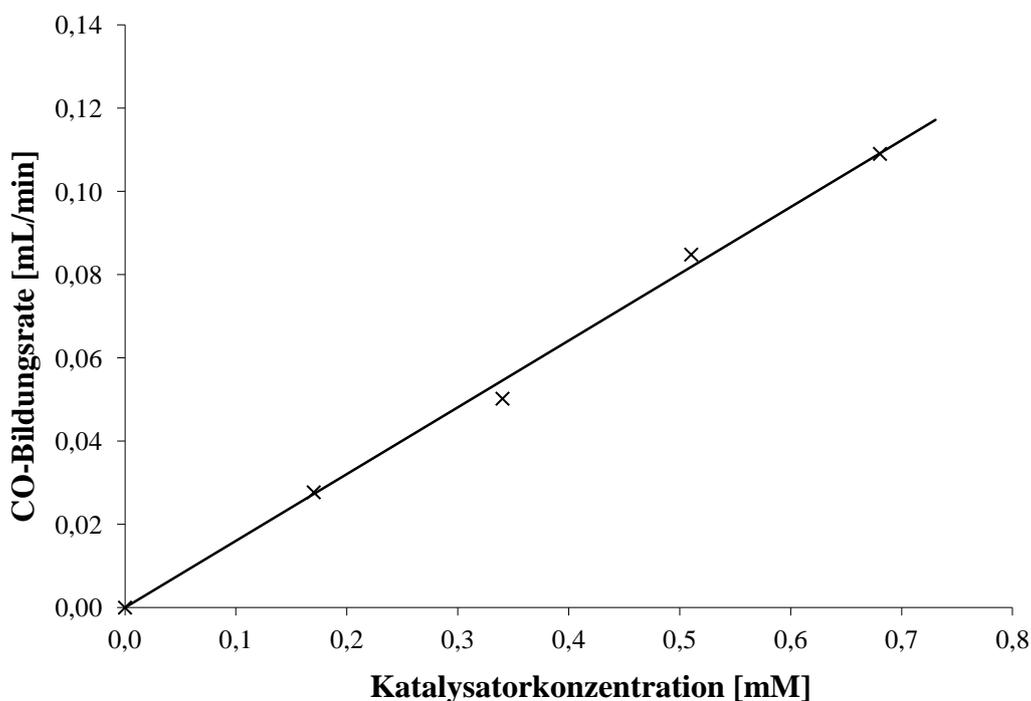


**Abbildung 33:** Bildung von CO während der Bestrahlung; Reaktionsbedingungen: Eingestrahles Licht 385–740 nm, 300 W Xenon-Lampe, 17 mL DMF-Lösung, 5 mL TEOA, CO<sub>2</sub>-Atmosphäre, Katalysator:

◆ = 1, x = 2, □ = 7, + = 9;

a) 2,9 mM, b) und d) 1 mM c) und e) 0,26 mM.

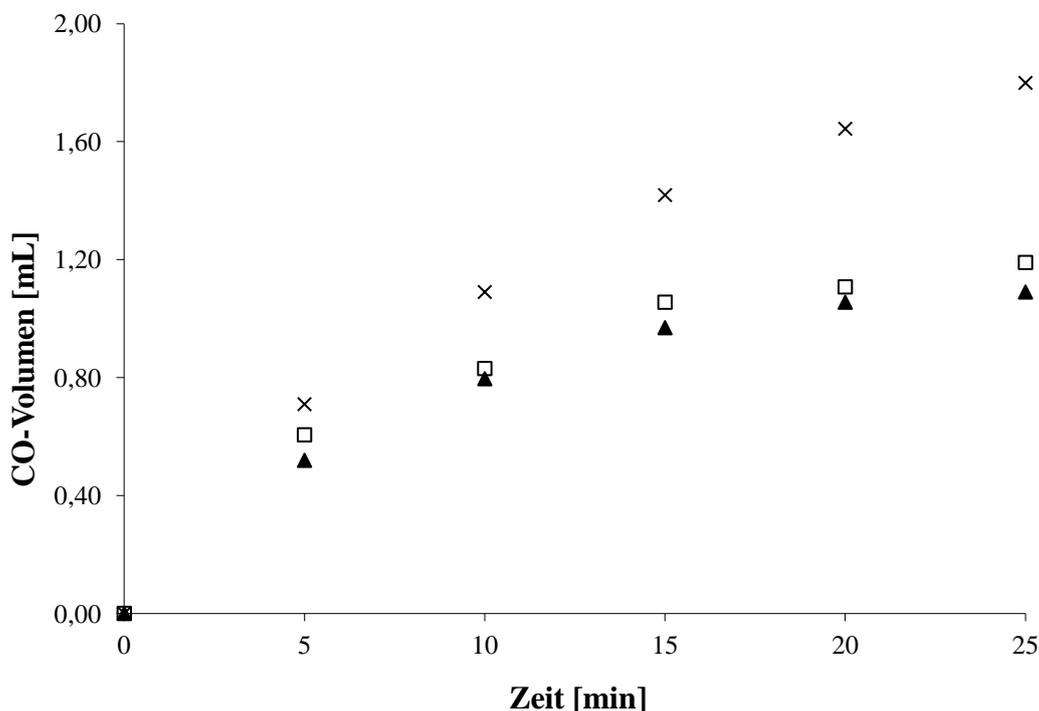
Die Aktivität von **2** bei hoher Konzentration (Abbildung 34a) profitiert jedoch eindeutig von der erhöhten räumlichen Nähe der katalytischen Zentren. Im binuklearen Mechanismus, der von Ishitani et al.<sup>[7]</sup> vorgeschlagen wurde, ist die OER für den Übertrag des zweiten Elektrons zuständig. Dieser binukleare Aspekt scheint die Reaktionskinetik entscheidend zu beeinflussen. Der gleiche Trend wurde für die kationischen Komplexe **7** und **9** bestätigt. In niedrigen Konzentrationen (0,26 mM) liegt die Bildung von CO mit Komplex **9** lediglich in der Größenordnung einer stöchiometrischen Reaktion wegen dem stark bindenden Liganden P(OEt)<sub>3</sub> (Abbildung 34e). Komplex **7** zeigt hier hohe Aktivität. Erhöht man die Konzentration auf 1,0 mM, so ist die Aktivität von **9** nach einer Induktionsperiode höher als die Aktivität von **7** (Abbildung 34d). Auch hier profitiert der Komplex **9** mit der stabileren OER beträchtlich von der engeren räumlichen Nähe, die aufgrund der Konzentrationserhöhung entsteht. Die große Aktivität des Komplexes **9** bei hoher Konzentration wurde bereits an anderer Stelle für vergleichbare Versuchsanordnungen angegeben.<sup>[79]</sup>



**Abbildung 34:** Reaktionskinetik pseudoerster Ordnung der CO-Bildungsrate in Abhängigkeit der Konzentration von (dmb)Re(CO)<sub>3</sub>Br (**1**) in DMF/TEOA (v/v = 3,5/1), Lichtintensität  $7,4 \times 10^{-7}$  Einstein/s, 450 nm, CO<sub>2</sub> Atmosphäre.

Der Versuch, räumliche Nähe der Zentren zueinander durch Konzentrationserhöhung zu schaffen, leidet unter dem „Innerfilter-Effekt“, weil in hoher Konzentration eine Totalabsorption des eingestrahnten Lichtes stattfindet. Dieser Effekt kann durch Einstellung der räumlichen Nähe mittels kovalenter Linker vermieden werden. Vergleicht man die Aktivität der kovalent verlinkten Re-Br-Komplexe **3** und **4** mit der Aktivität von zwei Äquivalenten des mononuklearen Komplexes **1**, so wurden die Daten aus Abbildung 36 erhalten. Im Fall von Komplex **4** hat der kovalente Linker nur sehr geringen bis keinen Einfluss auf die katalytische Aktivität. Im Gegensatz dazu wird bei Komplex **3** die katalytische Aktivität durch die räumliche Nähe um den Faktor 1.5 erhöht (TOF = 30/h, s. Tabelle 7).

Wie bereits diskutiert sind die photophysikalischen Eigenschaften der Komplexe **1** und **3** identisch. Der einzige Unterschied zwischen diesen Katalysatoren ist die engere räumliche Nähe zwischen den Metallzentren in Komplex **3** aufgrund des kovalenten Linkers. Während bei Komplex **1** Re-Re-Wechselwirkungen kinetisch vernachlässigbar sind, ist im Fall von Komplex **3** die Rate aufgrund des kovalenten Linkers erhöht. Das bedeutet, dass selbst Re-Br-Komplexe in zweikernigen Komplexen in einen binuklearen Mechanismus gezwungen werden können, wodurch die Rate deutlich erhöht wird.



**Abbildung 35:** Bildung von CO während der Bestrahlung:

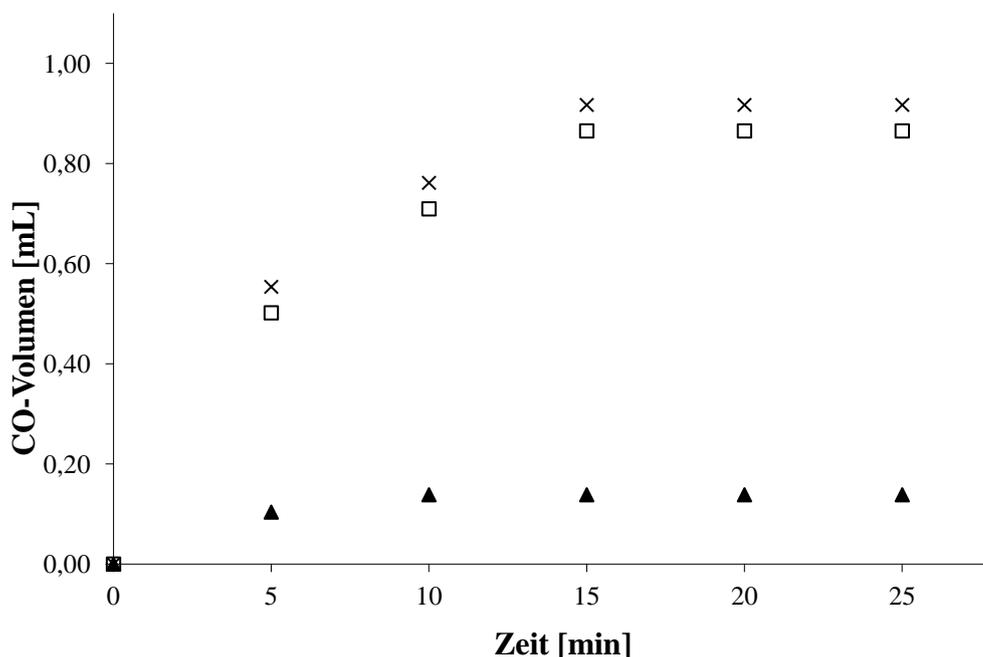
X = **3** (0,13 mM), □ = **4** (0,13 mM), ▲ = **1** (0,26 mM), 17 mL DMF-Lösung, 5 mL TEOA, Lichtintensität  $2,4 \times 10^{-6}$  Einstein/s, 450 nm, CO<sub>2</sub>-Atmosphäre.

In einer zweiten Serie wurden diese Reaktionen für Re-NCS Komplexe (**2**, **5** und **6**) durchgeführt (Abbildung 37). Re-NCS Komplexe haben einerseits eine langlebigere OER und andererseits eine sehr hohe Dissoziationsenergie des Liganden X. Daher zeigen die einkernigen Komplexe in hoher Verdünnung eine sehr geringe Aktivität (TOF = 3.0/h, Tabelle 7). In Komplex **6**, in dem zwei Zentren durch einen 12-C-Atome langen Linker verbunden sind, trat bereits ein starker Effekt hinsichtlich der Rate (TOF = 15/h), die auch durch kürzere Linker (Komplex **5**) nicht weiter erhöht wurde.

Für Re-NCS Komplexe ist die räumliche Nähe in Komplex **6** bereits ausreichend für einen binuklearen Mechanismus, während im Fall der Re-Br Komplexe der Abstand in **4** zu groß ist. Diese Argumentation gilt auch für kationische Komplexe. Für X = P(OEt)<sub>3</sub> wurde wegen der hohen Dissoziationsenergie für diesen Liganden nur eine geringe Aktivität beobachtet. Aufgrund der Langlebigkeit der OER steigt die Aktivität bei Konzentrationserhöhung

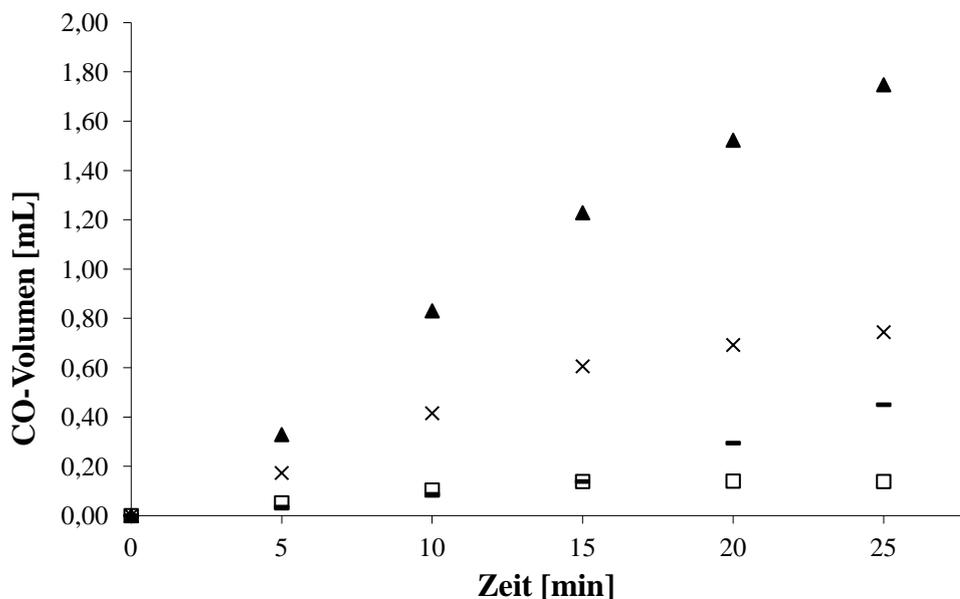
(Abbildung 34d) oder bei binuklearen Komplexen (Abbildung 38). Für X = MeCN als schwach koordinierender Ligand ist die Aktivität ungleich höher.

Wenn auch die Lebensdauer der OER als kleiner zwei Sekunden bestimmt wurde, kann durch den binuklearen Komplex **8** die Aktivität deutlich erhöht werden. Die Ergebnisse in Tabelle 2 zeigen, dass der kovalent verlinkte Re-Br Komplex **3** (Eintrag 3) die höchste Aktivität in dieser Serie aufweist; dies wird anhand der TOF deutlich, die doppelt so hoch ist im Vergleich zu derjenigen der Re-NCS Komplexe **5** und **6**. Die Aktivität der kovalent verlinkten zweikernigen Re-NCS Komplexe entspricht in ihrer Aktivität etwa der Größenordnung einkerniger Re-Br Komplexe (Tabelle 7, Einträge 1, 8, 9).



**Abbildung 36:** Bildung von CO während der Bestrahlung:

X = **5** (0,13 mM), □ = **6** (0,13 mM), ▲ = **2** (0,26 mM), 17 mL DMF, 5 mL TEOA, Lichtintensität  $2,4 \times 10^{-6}$  Einstein/s, 450 nm, CO<sub>2</sub>-Atmosphäre.



**Abbildung 37:** Bildung von CO während der Bestrahlung:

▲ = **8** (0,13 mM), X = **7** (0,26 mM), - = **10** (0,13 mM), □ = **9** (0,26 mM), 17 mL DMF, 5 mL TEOA, Lichtintensität  $2,4 \times 10^{-6}$  Einstein/s, 450 nm, CO<sub>2</sub>-Atmosphäre.

**Tabelle 7:** Ergebnisse der Bestrahlungsexperimente; Komplexe **1** und **2**: 0,26 mM, Komplexe **3–6**: 0,13 mM, 17 mL DMF, 5 mL TEOA, Lichtintensität  $2,4 \times 10^{-6}$  Einstein/s, 450 nm, CO<sub>2</sub>-Atmosphäre

Eintrag	Komplex	Bu <sub>4</sub> NBr	TOF* [h <sup>-1</sup> ]
1	<b>1</b>	-	19
2	<b>4</b>	-	19
3	<b>3</b>	-	30
4	<b>1</b>	25 eq	30
5	<b>4</b>	25 eq	31
6	<b>3</b>	25 eq	38
7	<b>2</b>	-	3
8	<b>5</b>	-	15
9	<b>6</b>	-	15

\* die TOF wurde pro Re Zentrum berechnet ( $TOF = n(CO)/n(Re)$ ), um mit den mononuklearen Komplexen **1** und **2** vergleichbar zu sein.

In einigen Fällen kann die Lebensdauer der OER durch Zugabe eines Überschusses des Liganden X erhöht werden.<sup>[47]</sup> Daher wurden den Komplexen **1**, **3** und **4** 25 Äquivalente  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  zugegeben und in weiteren Bestrahlungsexperimenten untersucht (Einträge 4–6). Obwohl die Aktivität der genannten Komplexe von der Zugabe an Br-Anionen profitierte, blieb das Verhältnis der Aktivitäten von Komplex **4** zu **3** nahezu identisch. Das bedeutet, dass der Abstand zwischen den Zentren für eine effektive Wechselwirkung zu groß ist, wenn auch die Lebensdauer der OER dadurch möglicherweise geringfügig erhöht wird. Bislang wurde lediglich die Dissoziation des Liganden als der entscheidende ratenbeeinflussende Schritt betrachtet.

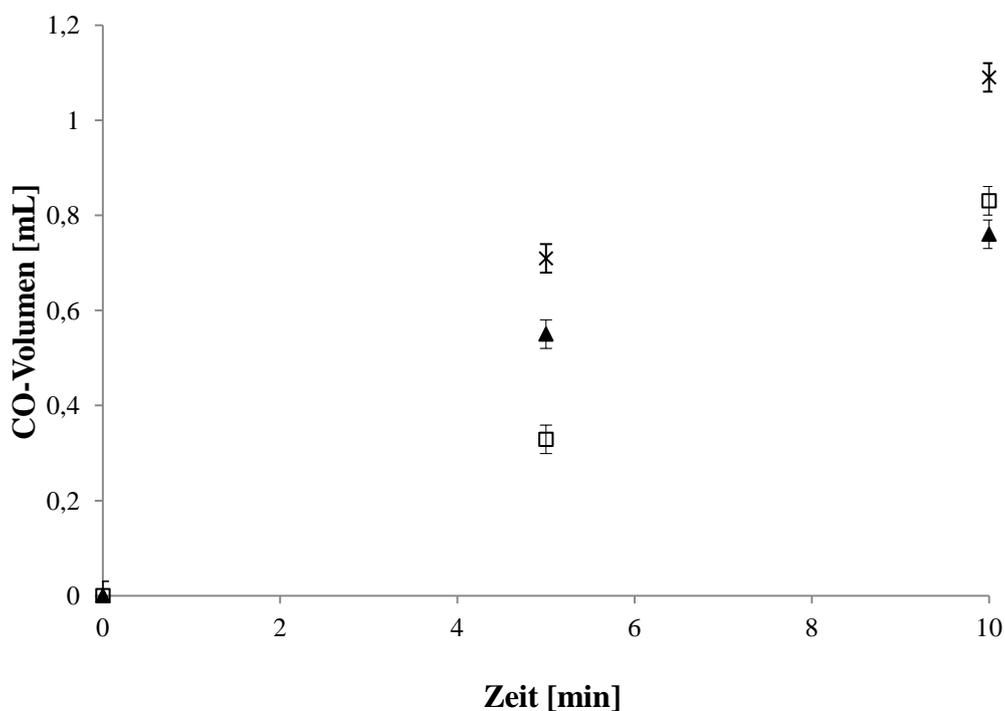
Infolgedessen erhebt sich die Frage, inwieweit die Gesamtrate durch den letzten Schritt beeinflusst wird; er stellt die Rekoordination des Liganden X dar, die dazu dient, die Ausgangsverbindung wieder zu gewinnen (Schema 3). Sollte diese Rekoordination des anionischen Liganden nicht relevant sein, so wären diese Komplexe lediglich Vorläufer für die eigentlich katalytisch aktive kationische Spezies, die durch Abdissoziation des Liganden X gebildet wird.

Um diese Fragestellung zu untersuchen, wurde die Anfangsaktivität des kationischen Komplexes **8** ( $X = \text{MeCN}$ ) mit der Aktivität der Komplexe **3** und **5** verglichen (Abbildung 39). Zunächst ist hierbei auf die geringe Absorption von sichtbarem Licht im Fall der kationischen Komplexe hinzuweisen (Abbildung 25). Dennoch war die erhaltene Aktivität in den Bestrahlungsexperimenten mit blauen LED ( $\lambda = 450 \text{ nm}$ ) hoch (Abbildung 39). Die Rate der CO-Bildung war unter diesen Bedingungen für den kationischen Komplex **8** innerhalb der ersten fünf Minuten sogar höher als für Komplex **5**.

Dieser Effekt ist auf die hohe Dissoziationsenergie des NCS-Liganden zurückzuführen. Im Fall der kationischen Spezies wurde der Ligand durch den nur sehr schwach koordinierenden MeCN-Liganden ersetzt. Die Aktivität fiel trotzdem geringer aus als die von Komplex **3**, der einen leicht abdissoziierenden Liganden besitzt und gleichzeitig intensive Absorptionsbanden im sichtbaren Licht aufweist.

In einer Serie von fünf unabhängigen Parallelreaktionen konnte mit nur sehr

geringen Abweichungen gezeigt werden, dass die Anfangsaktivität von **3** signifikant höher ist als von Komplex **8**. So unterscheidet sich die Menge an gebildeten CO initial beinahe um einen Faktor 2. Re-X Komplexe sind daher nicht als bloße Katalysatorvorläufer für die kationische Spezies aufzufassen, die direkt ohne Dissoziation CO<sub>2</sub> koordinieren könnten. Für eine starke Lichtabsorption und hohe photokatalytische Aktivität spielt der Ligand X eine entscheidende Rolle.



**Abbildung 38:** Bildung von CO während der Bestrahlung:

X = **3** (0,13 mM),  $\square$  = **5** (0,13 mM),  $\blacktriangle$  = **8** (0,13 mM) 17 mL DMF, 5 mL TEOA, Lichtintensität  $2,4 \times 10^{-6}$  Einstein/s, 450 nm, CO<sub>2</sub> Atmosphäre.

### 10.6 Fazit

Unseren Untersuchungen zu Folge dominiert ein binuklearer Mechanismus, wenn die räumliche Nähe der Zentren entsprechend der Lebensdauer der OER eingestellt wird. In niedriger Katalysatorkonzentration oder in Abwesenheit einer langlebigen OER ist die Bruttoreaktionsordnung mononuklear.

Im Fall der Re-NCS Komplexe mit langlebiger OER kann der bimetallische Mechanismus alleine durch Konzentrationserhöhung erreicht werden, weshalb dieser Katalysatortyp gewöhnlich in der Literatur als der aktivste aufgeführt wird.<sup>[47]</sup>

Aus unseren Experimenten aber geht klar hervor, dass Re-Br Komplexe weitaus aktiver sind, wenn durch kovalente Linker die räumliche Nähe entsprechend eingestellt wird. Die vorgestellten zweikernigen Re-Br Komplexe folgen einem bimetallischen Mechanismus, der mit einer ausgeprägten Ratenoptimierung korreliert.

## 11. Re-Re-Wechselwirkungen in mizellaren Systemen

### 11.1 Mizellen

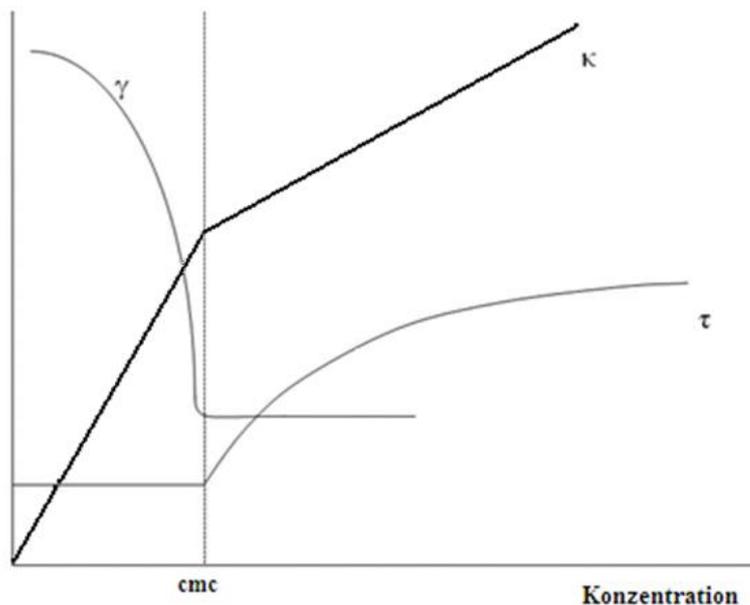
Im vorhergehenden Abschnitt wurde nachgewiesen, dass intermolekulare Wechselwirkungen bzw. eine räumliche Nähe zwischen den katalytischen Zentren kinetisch äußerst relevant sind. Im Folgenden soll nun untersucht werden, inwieweit diese bimetallischen Wechselwirkungen in selbstorganisierenden Medien wie Mizellen unabhängig von kovalenten Supramolekülen erreicht werden können.

Grundbestandteil in allen Mizellen sind Amphiphile, d.h. Moleküle, die über eine polare und eine unpolare Komponente verfügen. Aufgrund dieser komplementären Eigenschaften sind sie sowohl in polaren und als auch in unpolaren Medien löslich. Der polare Anteil eines Amphiphils kann kationisch, anionisch oder nichtionisch vorliegen. Beim unpolaren Anteil handelt es sich zumeist um langkettige Alkylreste. In Abhängigkeit von der Kettenlänge der Reste kann eine starke Abnahme der Oberflächenspannung des Mediums beobachtet werden, in dem die Moleküle gelöst sind.<sup>[80]</sup>

Die spontane Generierung solcher Strukturen ist das Resultat gegenläufiger Wechselwirkungen, die zwischen den Tensidmolekülen auftreten. Einerseits liegt aufgrund des hydrophoben Effekts eine Anziehung zwischen den Alkylketten vor, andererseits überwiegen im hydrophilen Teil Abstoßungskräfte, die zur Strukturgenerierung beitragen können.<sup>[81]</sup> Welche Anordnung Tenside in wässriger Lösung schließlich einnehmen werden, hängt maßgeblich von ihrer spezifischen Struktur und Konzentration ab. So lagern sich Lipide, d.h. Tenside mit jeweils zwei langkettigen Alkylresten, zumeist zu Doppelschichten zusammen (sog. Bilayer), aus welchen z.B. Biomembranen eukaryoter Zellen aufgebaut sind. Tenside mit nur einer kurzen Alkylkette bilden i.d.R. einschichtige Molekülverbände (sog. Monolayer) an der Wasseroberfläche aus. Zur Bildung von Mizellen benötigt man Tenside, die mindestens eine Alkylkettenlänge von zehn Kohlenstoffatomen aufweisen.<sup>[82]</sup> Zusammen mit diesen Strukturmerkmalen

ist eine definierte Schwellenkonzentration des Tensids im Wasser von wesentlicher Bedeutung.

Unterhalb einer bestimmten Konzentration verhält sich eine Lösung klassischer ionischer Tenside nicht wesentlich anders als eine Elektrolytlösung. Erreicht die Konzentration der Tenside einen kritischen Punkt, so lässt sich eine plötzliche Veränderung verschiedener physikalischer Parameter beobachten.<sup>[83]</sup>



**Abbildung 39:** Verhalten physikalischer Zustandsparameter einer Tensidlösung, ( $\kappa$  = spezifische Leitfähigkeit,  $\gamma$  = Oberflächenspannung,  $\tau$  = Trübheit).<sup>[83]</sup>

Diese Konzentration wird als kritische Mizellkonzentration (CMC) bezeichnet. Ab einem spezifischen Grenzwert kommt es zu einer spontanen Zusammenlagerung der Tenside zu Mizellen, einem Phänomen, das sich in einem verminderten Anstieg der spezifischen Leitfähigkeit und einer Zunahme der Trübheit der Tensidlösung bemerkbar macht (Abbildung 39). Dieser Prozess kann nicht als statische Momentaufnahme aufgefasst werden, sondern unterliegt einem ständigen dynamischen Gleichgewicht zwischen Zerfall und Neubildung.<sup>[84]</sup>

Die CMC lässt sich durch verschiedene Faktoren beeinflussen: So ist die Länge der Alkylreste von entscheidender Bedeutung, wobei eine zunehmende

Kettenlänge dieser Reste im Allgemeinen mit einem Absinken der CMC einhergeht.<sup>[82]</sup>

Mizellen besitzen in der Regel einen Durchmesser von ca. 3-7 nm. Aufgrund ihrer hydrophilen und hydrophoben Komponenten sind sie dazu in der Lage, in ihrem Zentrum polare und unpolare Stoffe mit unterschiedlicher Orientierung aufzunehmen.

So reichern sich polare Substanzen in der Peripherie der Mizelle an, während unpolare Substanzen im Mizellenkern auftreten.

Eine Mizelle kann solange Fremdstoffen in sich aufnehmen, bis die maximale Additivkonzentration (MAC) erreicht ist. Die MAC kann durch Auswahl der zur Mizellbildung verwendeten Tenside beeinflusst werden. Je länger der Alkylrest eines Tensids ist, desto mehr Fremdmoleküle können in die Mizelle inkorporiert werden.

Aufgrund dieser „Sättigungscharakteristik“ kann die Löslichkeit des Tensids im Wasser sinken. Zur Optimierung des Löslichkeitsverhaltens ist daher eine Balance zwischen Lipophilie und Hydrophilie erforderlich.<sup>[85]</sup>

Eine Absenkung der MAC wird durch steigende Hydrophobie des Additivs erreicht.<sup>[82]</sup> Aufgrund einer solchen Anforderung an die spezifischen chemischen Eigenschaften einer geeigneten Substanz lassen sich durch gezielte Wahl des Tensids für jede Anwendung optimierte Mizellen entwickeln.

In der Vergangenheit wurden zahlreiche neuartige Tenside entwickelt, die diese und weitere Kriterien erfüllen.<sup>[86]</sup> Aufgrund ihrer hohen Anpassungsfähigkeit haben sich Mizellen daher für zahlreiche Anwendungen bewährt. So wurden u.a. photochemische Reaktionen in Mizellen beschrieben.<sup>[87]</sup> Eine Anwendung von Mizellen zur photokatalytischen Reduktion von Kohlendioxid wurde jedoch bisher nicht erwähnt.

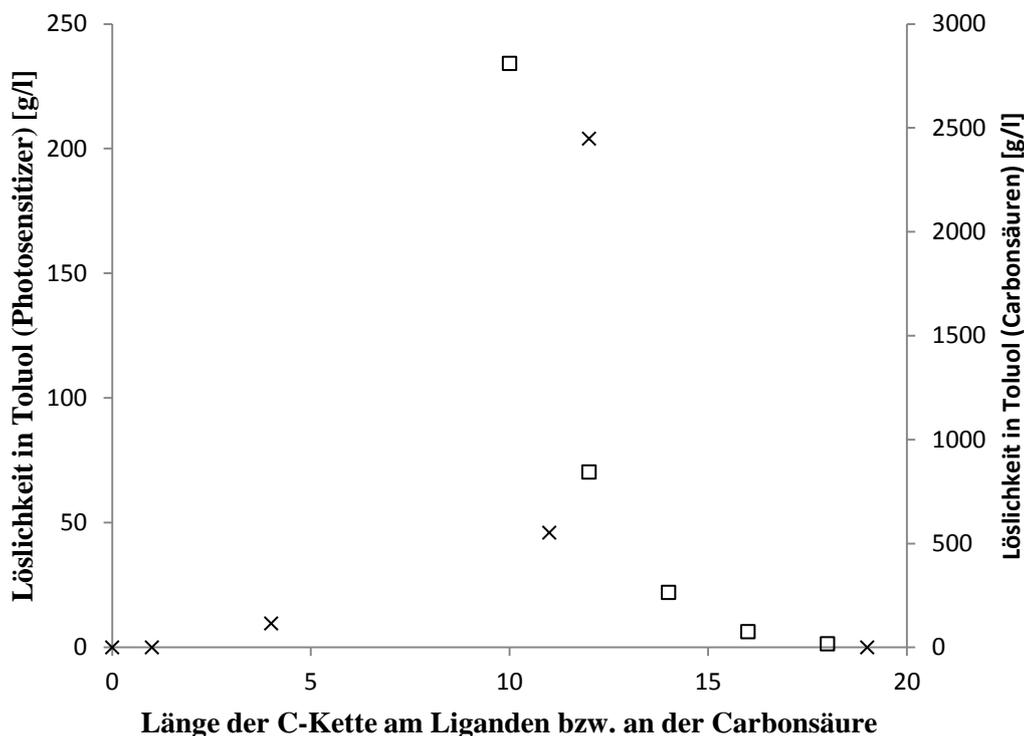
Die Auswirkungen mizellarer Systeme auf den Ablauf von Reaktionen sind zumeist auf einen Konzentrationseffekt zurückzuführen. Der Einschluss der Reaktanden in die Mizellen kann als Verteilung zwischen zwei Phasen betrachtet werden, von denen die Komponente des mizellaren Systems als sog. Pseudophase bezeichnet wird.<sup>[88]</sup>

## 11.2 Untersuchung lipophiler Komplexe

Die Lipophilie der synthetisierten Komplexe (Abbildung 41) wurde anhand der Löslichkeit in Toluol quantifiziert. In Abbildung 40 sind die Löslichkeiten der untersuchten Komplexe dargestellt. Überraschenderweise ist die Löslichkeit nicht bei der längsten Alkylkette ( $C_{19}$ ) am größten, sondern bei einer mittleren Anzahl an Kohlenstoffatomen ( $C_{12}$ ). Es zeigt sich, dass bei sehr langkettigen Alkylsubstituenten die Löslichkeit ebenso niedrig ist wie im unsubstituierten Fall. Dieses unerwartete Ergebnis lässt sich bei Vergleich der Resultate mit der aus der Literatur bekannten Löslichkeiten von ähnlich aufgebauten Substanzen bestätigen. Da die Rheniumkomplexe relativ polar sind und gleichzeitig recht lange unpolare Alkylsubstituenten vorhanden sind, können als Vergleichssubstanzen z.B. die Carbonsäuren der *n*-Alkane herangezogen werden.

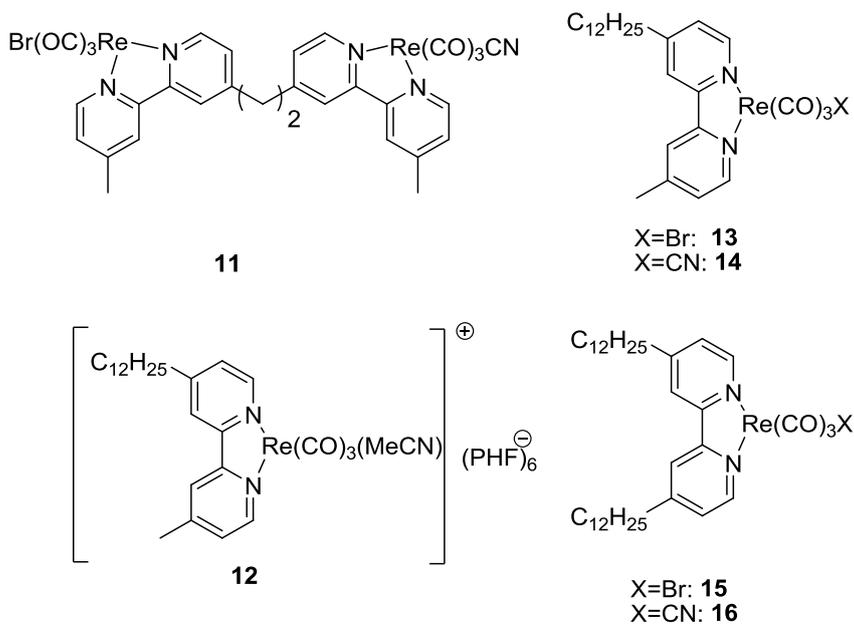
In einer Studie von Hoerr et al.<sup>[89]</sup> wurden die Löslichkeiten von Carbonsäuren mit mindestens 10 C-Atomen in Toluol bestimmt. Die Absolutwerte weichen zwar aufgrund der unterschiedlichen Polarität stark von denen synthetisierter Komplexe ab, der allgemeine Trend einer Korrelation von Kettenlänge und Löslichkeitsverhalten wird aber bestätigt.

Abbildung 40 zeigt einen grafischen Vergleich des Löslichkeitsverhaltens. An der Messwertverteilung ist eine stetige Abnahme der Löslichkeit mit zunehmender Anzahl an Kohlenstoffatomen erkennbar. Im Falle der Rheniumkomplexe scheint daher ein exponentieller Abfall bei einer Kettenlänge zwischen 12 und 18 Kohlenstoffatomen wahrscheinlich. Für das Löslichkeitsverhalten von Carbonsäuren mit weniger als zehn C-Atomen gibt es keine Literaturangaben; aufgrund der starken Polarität von Ameisen- und Essigsäure ist zunächst eine deutliche Zunahme mit steigender Kettenlänge zu erwarten, bis schließlich wie im Falle der Rheniumkomplexe ein Maximum erreicht wird und die Löslichkeit wieder abnimmt.



**Abbildung 40:** Löslichkeitsverhalten der Re(I) Komplexe (x) im Vergleich zu Carbonsäuren (□)

Die Abnahme der Löslichkeit bei langen Alkylketten wird auch für reine *n*-Alkane beobachtet.<sup>[90]</sup> Dieses Verhalten ist auf die zunehmende Gitterenergie zurückzuführen, welche durch die Lösungsenthalpie bei sehr langen Alkylsubstituenten nicht mehr kompensiert wird. Die optimale Balance zwischen Lipophilie und Kristallisationsenergie scheint im Bereich von Ketten mit 12 Kohlenstoffatomen erreicht. Die wichtigste Schlussfolgerung aus dieser Untersuchung ist, dass bei einer zunehmenden Verlängerung der C-Kette die Komplexe nicht nur in polaren Medien, sondern auch in unpolaren Medien unlöslich sind und sich nicht als Katalysatoren eignen.

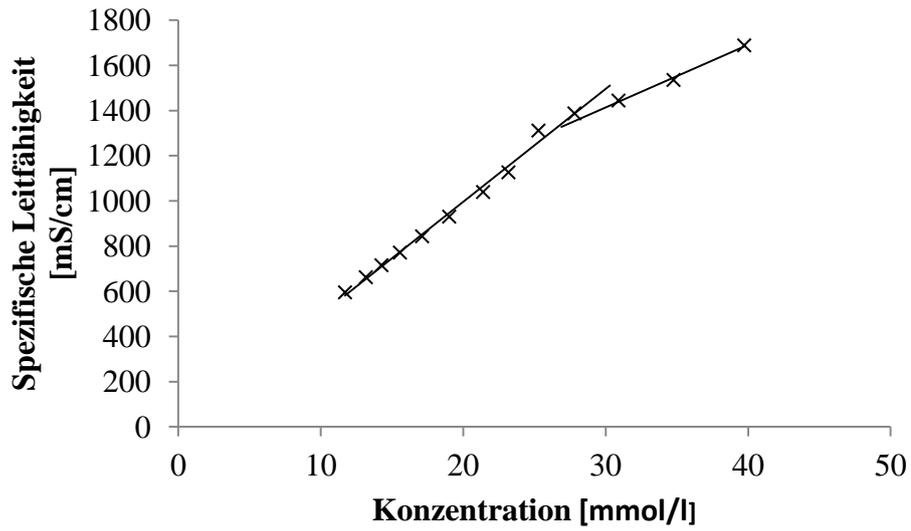


**Abbildung 41:** Darstellung der Komplexe **11–16**.

Für kinetische Studien wurden in Analogie zu den Komplexen aus Abschnitt 10 die lipophilen Komplexe **12–16** und der Komplex **11** als Vergleichsstandard für die Abschätzung des Einflusses räumlicher Nähe zu Grunde gelegt (Abbildung 41). Um die Mizellbildungsfähigkeit dieser Komplexe zu untersuchen, wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit des entsprechenden kationischen Komplexes **12** untersucht (Abbildung 42).<sup>[91]</sup> Hierbei zeigte sich, dass sich im Bereich  $< 30$  mmol/l die spezifische Leitfähigkeit linear verhält. Bei weiterer Konzentrationserhöhung tritt eine Abweichung vom linearen Verhalten auf. Diese Anomalie ist kein Beweis für eine Mizellbildung, sondern weist daraufhin, dass die Dynamik der Ionen nicht mehr linear ansteigt, was vermutlich auf ein Aggregationsphänomen zurückzuführen ist.

Die vorliegenden Befunde lassen darauf schließen, dass im Konzentrationsbereich für die Bestrahlungsexperimente mit katalytischer Menge der Rheniumkomplexe ( $\ll 30$  mM) keine Mizellbildung auftritt und die Komplexe ausgeprägte Lipophilie und eine Tendenz zur Aggregation besitzen. Um Auswirkungen mizellarer Effekte und der damit einhergehenden räumlichen Nähe zu

untersuchen, wird durch Zugabe von Natriumdodecylsulfat (NaDS) die Mizellbildung sichergestellt.<sup>[92]</sup>

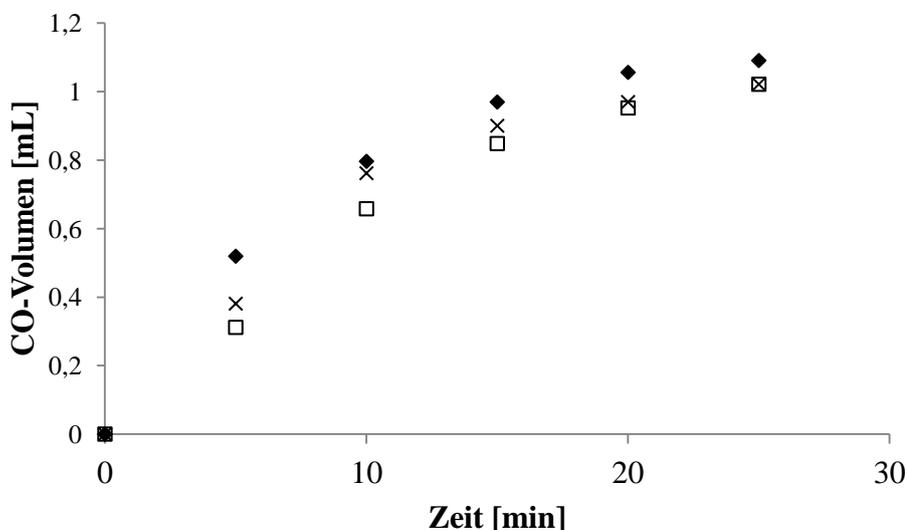


**Abbildung 42:** Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit des Komplexes **12**.

### 11.3 Kinetische Untersuchungen in der photokatalytischen Reduktion von CO<sub>2</sub>

Wie vorher gezeigt, findet in den für die Katalysen relevanten Konzentrationsbereichen keine Mizellbildung statt; nun wurde NaDS als Mizellbildner zugegeben, sodass sich die Komplexe aufgrund ihrer unpolaren Eigenschaften in diese Mizellen einlagern.<sup>[92]</sup> Abbildung 43 illustriert den Vergleich der katalytischen Aktivität des Modellkomplexes **1** mit den lipophilen Komplexen **13** und **15**. Die Aktivitäten verhalten sich recht ähnlich bzw. sind im Fall der lipophilen Komplexe sogar etwas vermindert.

Kontrollexperimente zeigten, dass ohne Zusatz von NaDS identische CO-Mengen gebildet wurden. Entsprechend tritt hierbei kein aktivitätsteigernder mizellarer Effekt auf. Die geringfügig verringerte Aktivität der Komplexe **13** und **15** beruht vermutlich auf einem erhöhten sterischen Anspruch des modifizierten Bipyridinliganden.



**Abbildung 43:** CO-Bildung bei Bestrahlung einer 0,27 mM Lösung der Rheniumkomplexe in 17 mL DMF, 5 mL TEOA, 200 mg NaDS, Lichtintensität  $2,4 \times 10^{-6}$  Einstein/s, 450 nm, CO<sub>2</sub>-Atmosphäre:

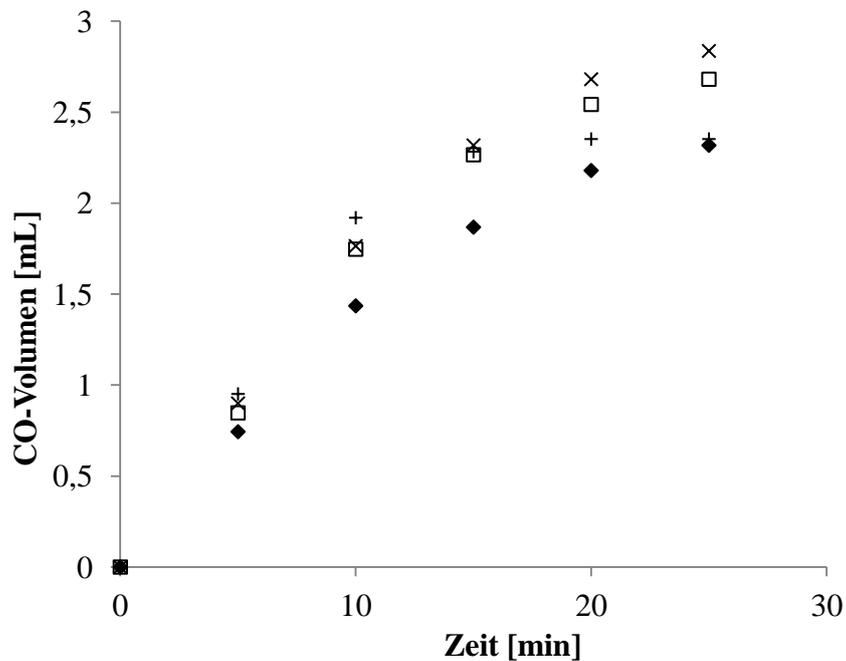
◆ = **1**, × = **13**, □ = **15**.

Die kinetische Relevanz von Re-Re-Wechselwirkungen wurde in Abschnitt 10 untermauert: Entweder kann über die durch NaDS gebildeten Mizellen keine räumliche Nähe hergestellt werden oder der Abstand zwischen den Zentren ist für die Lebensdauer der OER zu groß. Daher wurden Re-CN Komplexe, die eine sehr langlebige OER besitzen, in das System eingebracht.<sup>[33]</sup> Vorversuche zeigten, dass durch Zugabe von  $(\text{dmb})\text{Re}(\text{CO})_3\text{CN}$  zu einer  $(\text{dmb})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}$  Lösung die CO-Bildungsaktivität des Systems beinahe verdoppelt wird, obwohl Re-CN Komplexe aufgrund der hohen Re-CN Bindungsenergie weniger als stöchiometrische Mengen an CO bilden.

Mittels kovalentem Verbinden dieser Komplexe (Komplex **11**) kann diese Aktivität jedoch nur noch geringfügig gesteigert werden (Abbildung 44). Der Grund hierfür ist die Tatsache, dass infolge der hohen Lebensdauer der OER von Re-CN Komplexen die räumliche Nähe des intermolekularen Systems (1:1 Gemisch von Re-CN + Re-Br) bereits für den binuklearen Mechanismus ausreicht und auch durch weitere räumliche Zusammenführung der Zentren die Aktivität nur noch geringfügig beeinflusst wird.

Obgleich die Effekte in diesem System aufgrund ihrer räumlichen Nähe nur eine geringfügige Variationsbreite besitzen, kann darin in Gegenwart von NaDS ( $c > \text{CMC}$ ) mit hoher Reproduzierbarkeit eine höhere Aktivität für die lipophilen Komplexe nachgewiesen werden (Abbildung 44). Bemerkenswert ist, dass dieser Effekt auf die Gegenwart von NaDS zurückzuführen ist. In Abwesenheit von NaDS weisen alle einkernigen Komplexe identische Aktivität auf. Während der initialen 15 Minuten andauernden Bestrahlungszeit entspricht die Aktivität der mononuklearen lipophilen Komplexe (**15** und **16** bzw. **13** und **14**) dem des binuklearen Komplexes **18**, in dem die räumliche Nähe zwischen den Zentren durch einen kovalenten Linker generiert wurde. Nach 15 Minuten fällt insbesondere bei dem Gemisch der Komplexe **13** und **14** die Aktivität markant ab. Eine der Ursachen für die Inaktivierung von  $(\text{bpy})\text{Re}(\text{I})$  Komplexen in der photokatalytischen Reduktion wird in der Dissoziation des Bipyridinliganden gesehen. Durch den höheren sterischen Anspruch und die höhere Kristallisations-

energie des hochmolekularen Liganden im Falle der lipophilen Komplexe scheint dieser Desaktivierungsprozess weiter begünstigt zu sein.



**Abbildung 44:** CO-Bildung bei Bestrahlung einer Lösung der Rheniumkomplexe in 17 mL DMF, 5 mL TEOA, 200 mg NaDS, Lichtintensität  $2,4 \times 10^{-6}$  Einstein/s, 450 nm,  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre:

◆ = **1** (0,27 mM) und **1-CN** (0,27 mM), += **15** (0,27 mM) und **16** (0,27 mM), □ = **13** (0,27 mM) und **14** (0,27 mM), x = **11** (0,14 mM)

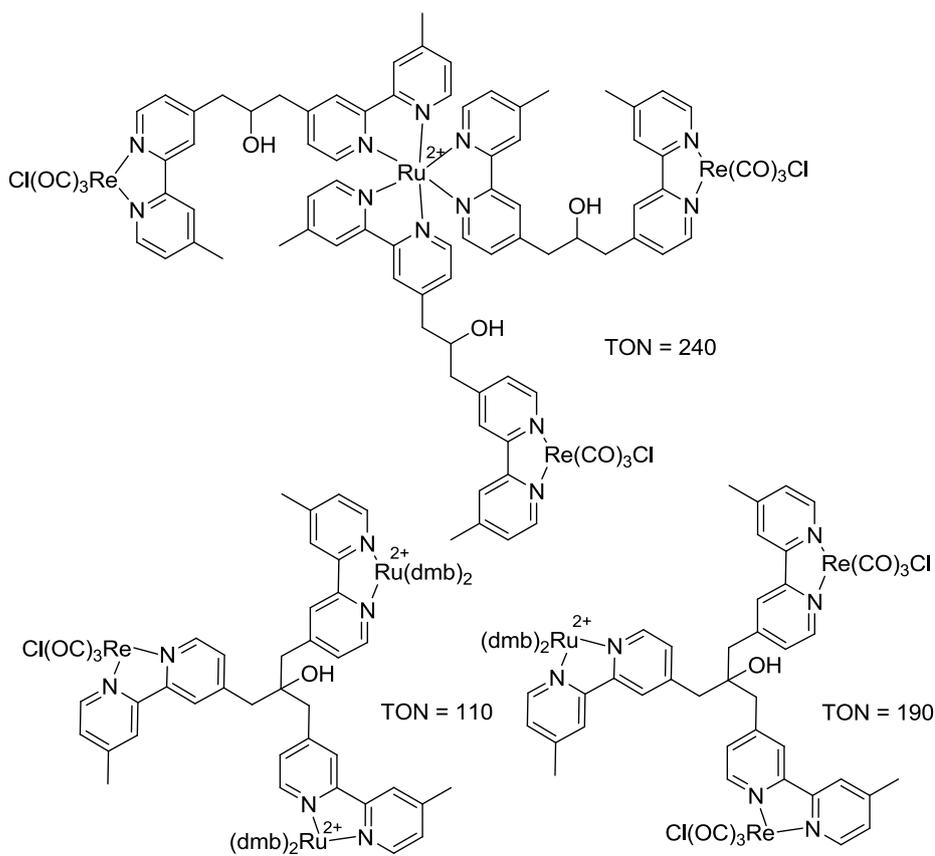
## **12. Ruthenium als Photosensibilisator**

### 12.1 Vorarbeiten

Rheniumkomplexe weisen nur schwach ausgeprägte Absorptionsbanden im sichtbaren Spektrum auf; es erscheint daher naheliegend und besonders aussichtsreich, Komplexe des Typs  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  als Antennen für die Lichtabsorption mit Rheniumkomplexen und seinen dafür prädestinierten katalytischen Eigenschaften zu kombinieren.<sup>[33,37]</sup> Ruthenium(II)trisbipyridinkomplexe zeichnen sich neben der Langlebigkeit des ersten angeregten Zustandes v.a. durch die effektive Absorption sichtbaren Lichts aus (Abbildung 48).

In der Literatur existieren bereits einige Vorarbeiten im Zusammenhang mit mehrkernigen supramolekularen Komplexen, welche die vorzüglich geeigneten Absorptionseigenschaften der Rutheniumkomplexe mit der hohen katalytischen Aktivität der Rheniumkomplexe kombinieren (Abbildung 45). Für diese Katalysatoren wurde eine deutliche Aktivitätssteigerung für die photokatalytische Reduktion von  $\text{CO}_2$  im Vergleich zu einem Gemisch entsprechender einkerniger Komplexe festgestellt.<sup>[39,64]</sup>

Entscheidende Strukturmerkmale für das Design optimaler supramolekularer Katalysatoren lassen sich anhand der Daten zu den bisher publizierten Komplexen nicht ableiten. Durch Implementierung weiterer Rheniumzentren scheint die TON anzusteigen und eine Organisation in supramolekulären Verbänden kann offensichtlich zu einer höheren Aktivität als bei intermolekularen Systemen beitragen.

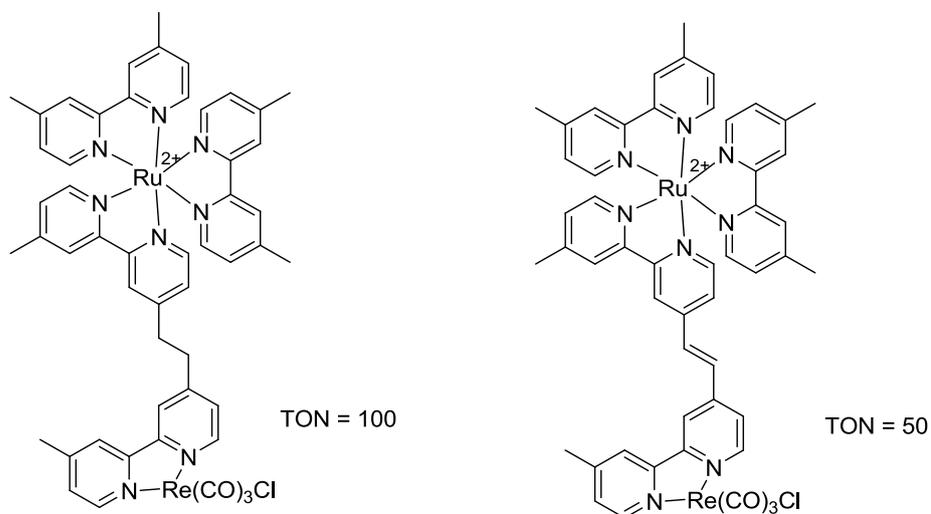


**Abbildung 45:** Mehrkernige Katalysatoren mit Rutheniumantenne und einer katalytisch aktiven Rheniumseite.<sup>[64,65]</sup>

Anlässlich erster Untersuchungen geeigneter Parameter zur Optimierung supramolekularer Katalysatoren für die photokatalytische Reduktion verglichen Bian et al. die Aktivität zweier Ru-Re Katalysatoren, die sich in den elektronischen Eigenschaften des Brückenliganden voneinander unterschieden (Abbildung 46). Die Aktivität des Katalysators mit konjugierter Brücke war nur halb so groß im Vergleich zum Referenzkatalysator mit gesättigter Brücke. Mittels Cyclovoltametrie konnte gezeigt werden, dass durch die konjugierte Brücke das erste Reduktionspotential des Rheniumzentrums von  $-1,73 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$  auf  $-1,30 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$  verringert wurde.<sup>[93]</sup>

Für einkernige Komplexe wurde bereits darüber berichtet, dass die photokatalytische Aktivität signifikant vom Reduktionspotential des katalytischen Zentrums abhängt. Für eine effektive Reduktion von  $\text{CO}_2$  ist danach mindestens ein

Potential von  $-1,4\text{ V}$  zu  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  nötig.<sup>[94]</sup> Eine ausgeprägte elektronische Kommunikation über den Brückenliganden verringert daher die katalytische Aktivität, obgleich der Elektronentransport dadurch sogar beschleunigt werden könnte, weil dadurch das Reduktionspotential der Rheniumseite zu positiveren Werten verschoben wird.<sup>[83,93]</sup>



**Abbildung 46:** Binukleare Ru-Re Komplexe mit gesättigter (links) und konjugierter (rechts) kovalenter Brücke.

## 12.2 Absorptionseigenschaften von Bipyridinruthenium(II) Komplexen

Im Folgenden wird dieses System anhand mononuklearer und binuklearer Modellsysteme bezüglich seiner Kinetik untersucht, um weitere Strukturparameter für das Design supramolekularer Katalysatoren und erste mechanistische Einblicke zu erhalten.  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  zählt aufgrund seiner vielfältigen Anwendungen in der Photochemie und vor allem wegen seiner Lumineszenzeigenschaften zu einem der meist untersuchten Komplexe.

Aufgrund der besseren Modifizierbarkeit wurde für Studien im Rahmen dieser Arbeit  $[\text{Ru}(\text{dmb})_3](\text{PF}_6)_2$  (**17**) als Modellkomplex verwendet. Die Absorptionsbanden von **17** sind zu dem kommerziell verfügbaren Komplex  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  etwas rotlichtverschoben.<sup>[95,96]</sup> Die intensive Absorptionsbande im sichtbaren Spektralbereich ( $\lambda = 459 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 14.9 \cdot 10^3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ) ist dem für die Photochemie entscheidenden MLCT-Übergang zuzuordnen.<sup>[97]</sup> Die schwachen Schultern bei 360 bzw. 390 nm sind metallzentrierte d-d Übergänge (Laporte verboten). Als zweikernige Komplexe wurden, neben den bereits in Abschnitt 10 untersuchten zweikernigen Re-Re Komplexen, zusätzlich der Ru-Re Komplex **18** und der Ru-Ru Komplex **19** synthetisiert (Abbildung 47). Die photophysikalischen Eigenschaften der absorbierenden Rutheniumeinheit werden trotz dieser Modifikation nur geringfügig beeinflusst (Tabelle 8) und die Absorptions- und Emmissionsmaxima nicht verschoben. Der Absorptionskoeffizient des Komplexes **19** ist doppelt so groß, weil pro Molekül zwei absorbierende Rutheniumzentren vorhanden sind. Die Rheniumeinheit des Komplexes **18** erhöht den Absorptionskoeffizienten nicht, da die Absorption des Rheniumzentrums bei 459 nm vernachlässigt werden kann (Abbildung 48). Die Stern-Volmer-Konstante, welche die Effektivität des Quenchens mit BNAH angibt, ist bei den zwei modifizierten Komplexen verringert, was vermutlich auf sterische Effekte zurückzuführen ist.

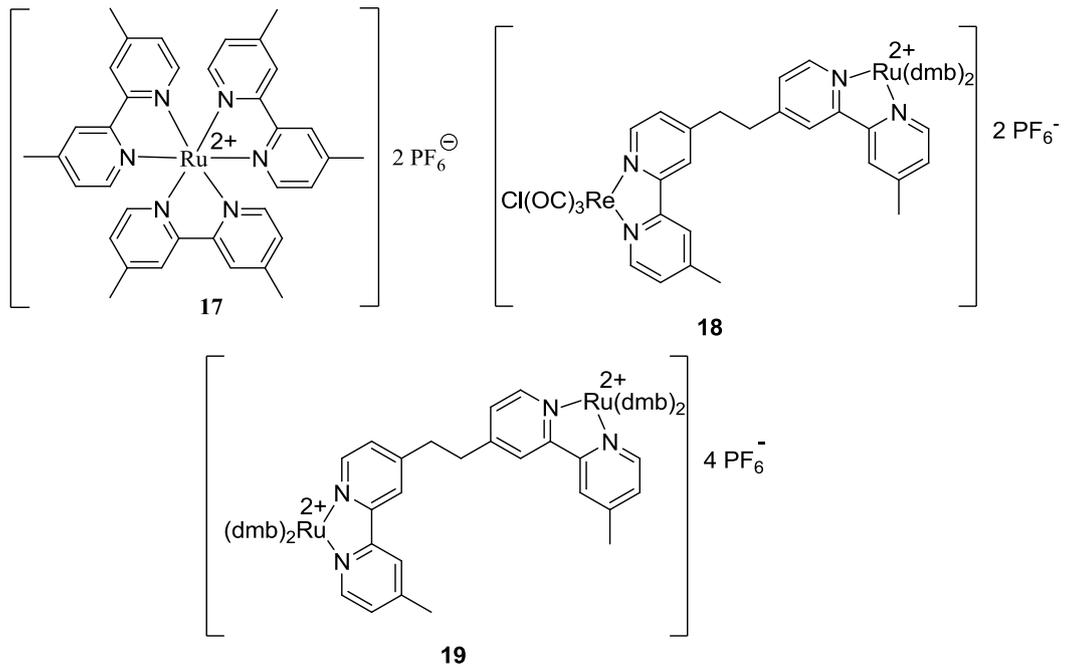


Abbildung 47: Darstellung der Rutheniumkomplexe 17, 18 und 19.

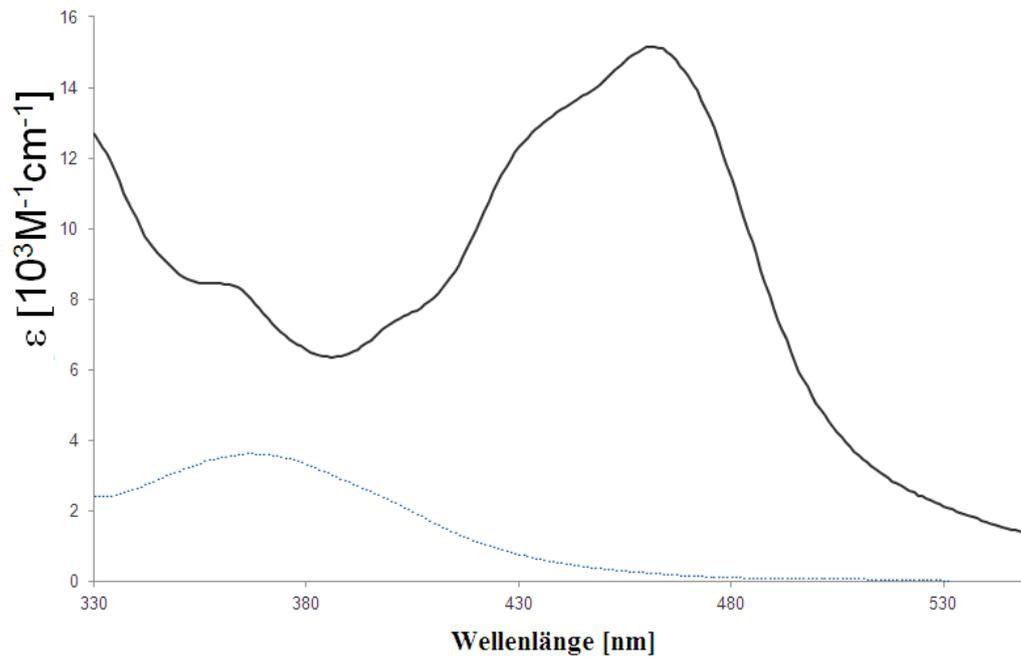


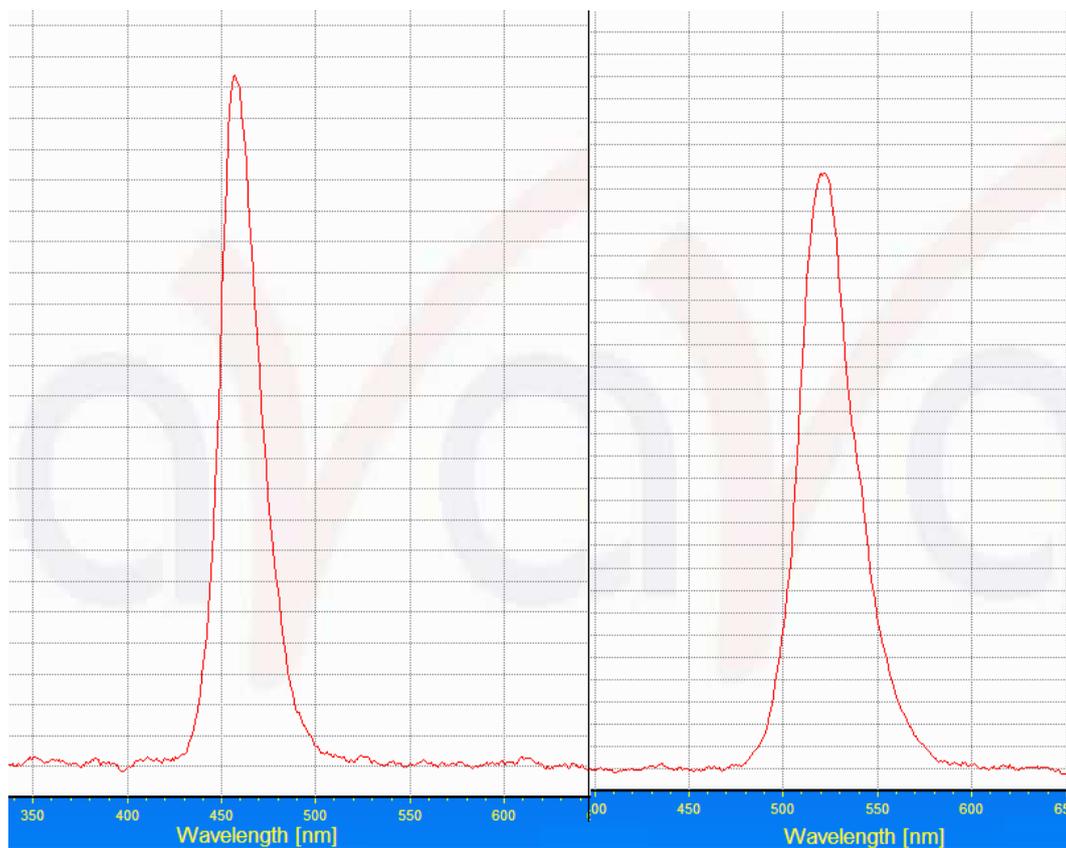
Abbildung 48: UV/vis Absorptionsspektren: durchgezogene Kurve (schwarz) Ru Komplex 17, gestrichelte Kurve (blau) Re Komplex 1.

**Tabelle 8:** Photophysikalische Daten der Komplexe **17**, **18**, **19** in DMF Lösung (Stern Volmer Konstante  $k_Q\tau$  ermittelt für BNAH in Gegenwart DMF/TEOA (v/v = 3,5/1) Lösung).

<b>Komplex</b>	<b>Absorptions- maximum [nm]</b>	<b><math>\epsilon</math> [<math>10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}</math>]</b>	<b>Emissions- maximum [nm]</b>	<b><math>k_Q\tau</math> [<math>\text{M}^{-1}</math>]</b>
<b>17<sup>[97]</sup></b>	459	14,9	630	20,8
<b>18</b>	459	14,9	631	15,2
<b>19</b>	459	32,8	630	18,8

## 12.3 Kinetische Untersuchungen in der photokatalytischen Reduktion von CO<sub>2</sub> mit Rutheniumphotosensibilisatoren

Um eine direkte Anregung des Rutheniumkomplexes zu verhindern bzw. damit den Elektronentransfer von der Ruthenium- zur Rheniumeinheit zu betonen, wurde die Anregungswellenlänge vom blauen Anteil des Spektrums zum grünen Licht verändert (Abbildung 49). Bei einer größeren Wellenlänge als 480 nm ist eine direkte Anregung der Rheniumkomplexe zu vernachlässigen (Abbildung 48).



**Abbildung 49:** Photometrische Charakterisierung der blauen LED (links) und der grünen LED (rechts) als Strahlungsquelle.

Wie aus den in Tabelle 9 aufgeführten Ergebnissen ersichtlich ist, eignet sich die TON nur bedingt als Messgröße für die Aktivität. Dieser Umstand beruht auf der Tatsache, dass die TON nicht nur von der Aktivität, sondern v.a. von der

Lebensdauer des Katalysatorsystems beeinflusst wird. Erhöht man z.B. die Menge an Rheniumkatalysator von 6 auf 12 Äquivalente, so wird die Aktivität im linearen Anfangsbereich nur unmerklich beeinflusst; dies ist darauf zurückzuführen, dass infolge eines großen Rheniumüberschuss die Ratenlimitierung auf der Rutheniumseite zu suchen ist (z.B. Reduktion des Rutheniumkatalysators durch den Quencher). Die nach 24 h Bestrahlungszeit erreichte TON wird durch die Verdopplung der Rheniummenge ebenfalls annähernd verdoppelt. Limitierend für die Lebensdauer dieses katalytischen Systems scheint das Rheniumzentrum zu sein. Die Lebensdauer soll bei diesen Betrachtungen nur eine untergeordnete Rolle spielen, da Hauptgegenstand unserer Untersuchungen die intermolekularen Wechselwirkungen sind.

Betrachtet man die Anfangsaktivität, so zeigt sich auch im intermolekularen System mit einem Rutheniumphotosensibilisator, dass die Anfangsaktivität (vgl. Abschnitt 10) mit den Dissoziationsenergien des Liganden X im  $(bpy)Re(CO)_3X$  Katalysator korreliert. Der Bromoligand führt daher im Vergleich etwa zum CN-Liganden zu einer deutlich höheren Aktivität. In Abbildung 50 ist das Verhalten der Anfangsaktivität des Rutheniumkomplexes in Abhängigkeit von der Rheniummenge wiedergegeben. Die Aktivität wird bei kleinem molarem  $n(Re)/n(Ru)$  mit steigender Rheniummenge signifikant erhöht, um schließlich in eine Sättigungsphase überzugehen. Für kleine Rheniummengen liegt die Ratenlimitierung auf der Rheniumseite. Für sehr hohe Rheniummengen verlagert sich diese Limitierung auf die Rutheniumseite. Wenn auch eine Sättigung der Rheniummenge auftritt, so steht doch außer Frage, dass in supramolekularen Systemen das Vorhandensein mehrerer Rheniumzentren mit einer höheren Aktivität einhergeht.

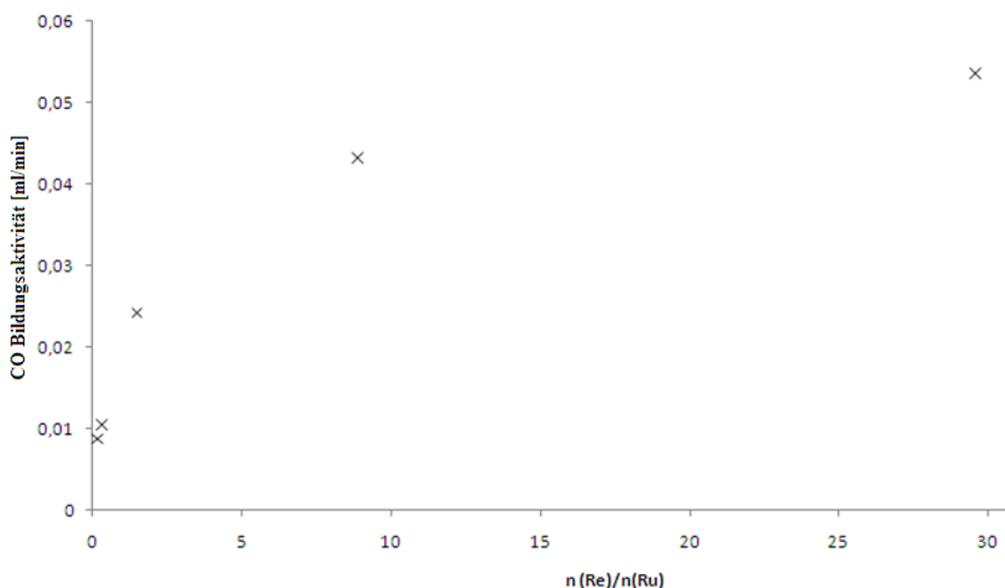
So wird das optimale Verhältnis von Rhenium zu Ruthenium entscheidend von der Lichtintensität, der Effektivität des Elektronenübertrags vom Quencher auf Ruthenium bzw. vom Elektronenübertrag von Ruthenium auf Rhenium abhängen. Je effektiver die OER des Rutheniums gebildet und diese Ladung auf Rhenium übertragen wird, desto stärker wirkt sich die Reduktion des Kohlenstoffdioxids

durch die OER der Rheniumseite ratenlimitierend aus. Dementsprechend kann durch Hinzufügen weiterer Rheniumseiten die Rate entsprechend erhöht werden.

**Tabelle 9:** TOF und TON in der photokatalytischen Reduktion von CO<sub>2</sub> mit [Ru(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> (3 mg) und (bpy)Re(CO)<sub>3</sub>X in DMF (17 mL) und TEOA (5 mL), eingestrahlt Wellenlänge 480–580 nm.

Re-Komplex	Molares Verhältnis	Lineare Anfangsaktivität	TON <sub>CO</sub> *
	n(Re)/n(Ru)	TOF [h <sup>-1</sup> ]	
(bpy)Re(CO) <sub>3</sub> Br	6	28	82
(bpy)Re(CO) <sub>3</sub> Br	12	32	145
(bpy)Re(CO) <sub>3</sub> Cl	6	26	85
(bpy)Re(CO) <sub>3</sub> CN	6	17	62

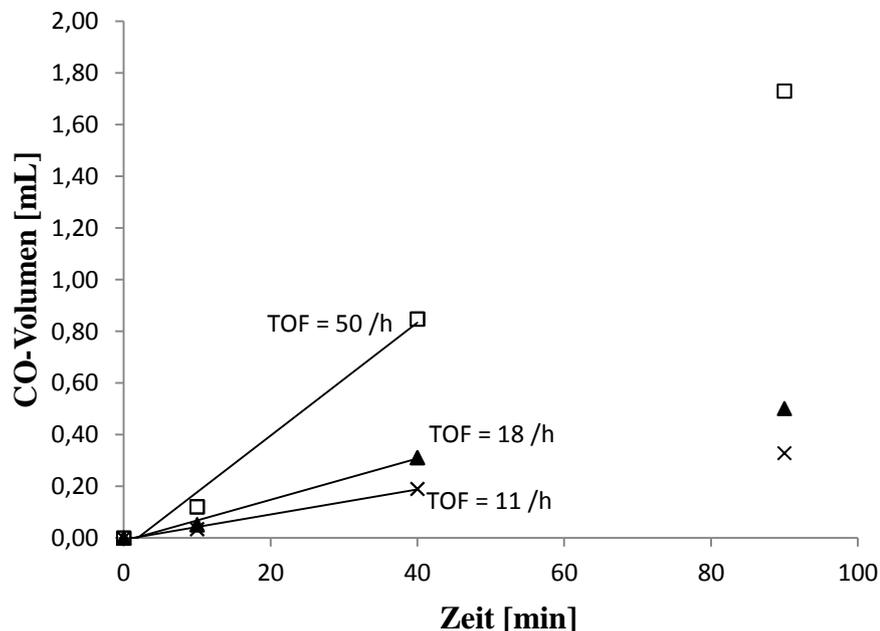
\*TON = n(CO)/n([Ru(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>) nach 24 h Bestrahlung



**Abbildung 50:** Lineare Anfangsaktivität von [Ru(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> (0.5 mg) mit (bpy)Re(CO)<sub>3</sub>Br als Katalysator in der photokatalytischen Reduktion von CO<sub>2</sub> (grüne LED: Wellenlänge. 480–580 nm, 17 mL DMF, 5 mL TEOA, CO<sub>2</sub> Atmosphäre) in Abhängigkeit des molaren Verhältnisses n(Re)/n(Ru).

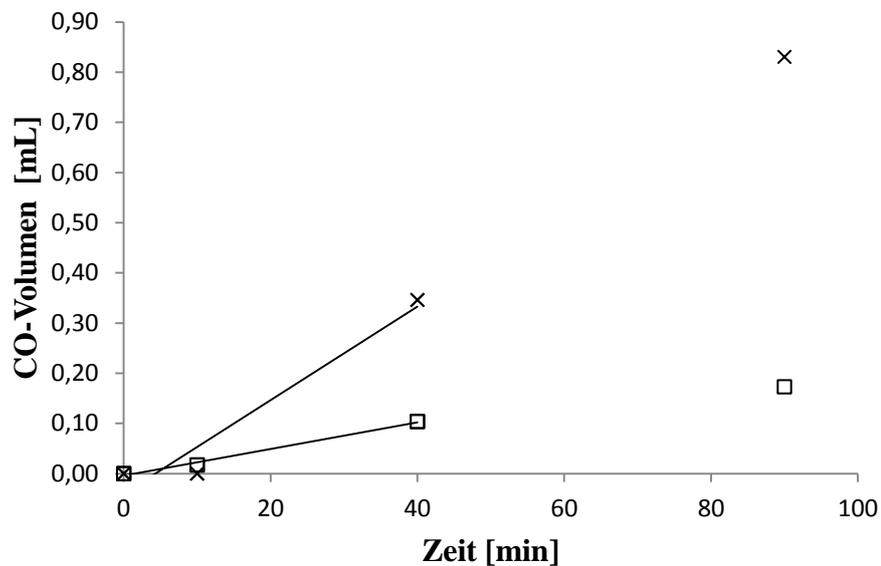
In Abschnitt 10 wurde die kinetische Relevanz von Re-Re-Wechselwirkungen nachgewiesen. Dieses Ergebnis behält auch dann seine Gültigkeit, wenn Ruthenium die Rolle des Lichtabsorbers übernimmt und Rhenium nur als katalytische Seite fungiert (Abbildung 51).

Interessanterweise fallen die Auswirkungen auf die Gesamtaktivität des Systems eindrucksvoller aus als in Abschnitt 10 der Fall ist. So erhöht bereits Komplex **4** mit einer langkettigen C<sub>12</sub>-Brücke zwischen den beiden Rheniumzentren die Aktivität in Gegenwart des Rutheniumkomplexes wesentlich im Vergleich zu Modellkomplex **1**. Eine weitere Verkürzung des Re-Re Abstandes (Komplex **3**), steigert die Aktivität zu dem Modellsystem beinahe um den Faktor 5.



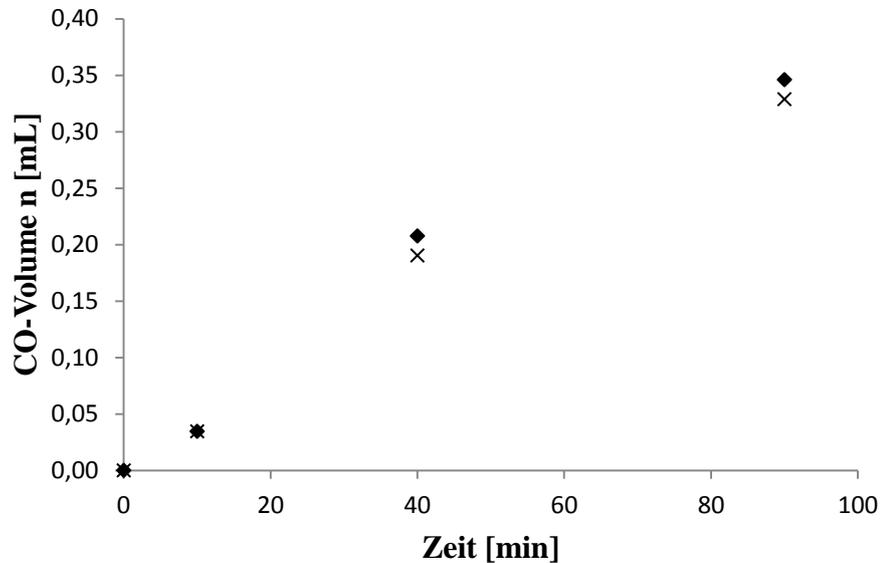
**Abbildung 51:** CO-Bildung bei Bestrahlung mit grünen LED (17 ml DMF, 5 ml TEOA, 0,5 g BNAH (0,1 M), CO<sub>2</sub> Atmosphäre):

x = **17** (0,05 mM), **1** (0,10 mM). ▲ = **17** (0,05 mM), **4** (0,05 mM), □ = **17** (0,05 mM), **3** (0,05 mM).



**Abbildung 52:** CO-Bildung bei Bestrahlung mit grünen LED (17 ml DMF, 5 ml TEOA, 0,5 g BNAH (0,1 M), CO<sub>2</sub> Atmosphäre):

x = **18** (0,05 mM), □ = **17** (0,05 mM), **1-Cl** (0,05 mM).



**Abbildung 53:** CO-Bildung bei Bestrahlung mit grünen LED (17 ml DMF, 5 ml TEOA, 0,5 g BNAH (0,1 M), CO<sub>2</sub> Atmosphäre):

♦ = **19** (0,025 mM), **1** (0,10 mM), x = **17** (0,05 mM), **1** (0,10 mM).

Aus Abbildung 52 ist ersichtlich, dass die räumliche Nähe zwischen dem Ruthenium- und Rheniumzentrum aufgrund einer kovalenten C<sub>2</sub>-Brücke die Rate ebenfalls auffallend steigert. Die photophysikalischen Eigenschaften von Komplex **18** bleiben im Vergleich zu einem 1:1-Gemisch der Komplexe **17** und **1-Cl** unverändert. Auch die elektrochemischen Potentiale werden durch einen gesättigten Alkyllinker nicht nennenswert beeinflusst.<sup>[30]</sup>

Die gesteigerte Aktivität muss daher auf die räumliche Nähe zwischen Ru-Zentrum und Re-Zentrum und einer damit einhergehenden effektiveren Möglichkeit des Elektronenaustauschs zurückzuführen sein. Vergleicht man den Ru-Ru Komplex **19** hinsichtlich seiner Aktivität mit seinem intermolekularen Modellsystem, so ist hier kein ratensteigernder Effekt auszumachen (Abbildung 53). Die räumliche Nähe zweier Rutheniumzentren scheint für die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit also unerheblich zu sein.

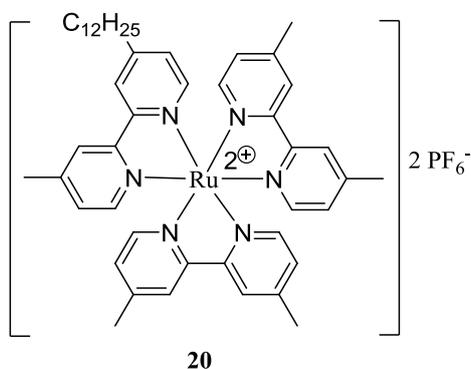
## 12.4 Fazit

Aufgrund dieser Studien können zusammen mit den Vorarbeiten zu supramolekularen Komplexen wesentliche Strukturparameter für das Design künftiger Katalysatoren abgeleitet werden. Unter Bezugnahme auf wegweisende Arbeiten von Bian et al. darf der kovalente Linker nicht in Konjugation mit den  $\pi$ -Systemen der beiden katalytischen Seiten treten, weil dadurch die Reduktionspotentiale negativ beeinflusst würden.<sup>[66]</sup> Durch Einfügen eines gesättigten Alkyllinker zwischen Ruthenium- und Rheniumseite kann die katalytische Aktivität wesentlich gesteigert werden (Abbildung 52); der Elektronentransfer von der Ruthenium- zur Rheniumseite lässt sich auf diese Weise optimieren.

Ein solcher Effekt kann auch durch Erhöhung des molaren Verhältnisses  $n(\text{Re})/n(\text{Ru})$  erzielt werden. Die Rate wird hierbei nur solange erhöht wie die Ratenlimitierung auf der Rheniumseite liegt. Bemerkenswert ist außerdem, dass auch die Lebensdauer des Systems über die Rheniumkomplexe limitiert wird. Wie aus den kinetischen Messreihen hervorgeht, ist die Re-Re Nähe von erheblicher Bedeutung für die Gesamtkinetik, auch wenn Ruthenium die Rolle des Photosensibilisators übernimmt und Rhenium nur als katalytische Komponente dient. Ru-Ru Nähe beeinflusst die Kinetik nicht. Für die Entwicklung eines künftigen Katalysatordesigns wird es daher wichtig sein, mindestens zwei Rheniumseiten (binuklearer Reduktionsschritt) in räumliche Nähe zum Rutheniumkatalystor zu bringen.

### 13. Ru-Re-Wechselwirkungen in mizellaren Systemen

#### 13.1 Synthese und photophysikalische Charakterisierung des lipophilen Photosensibilisators



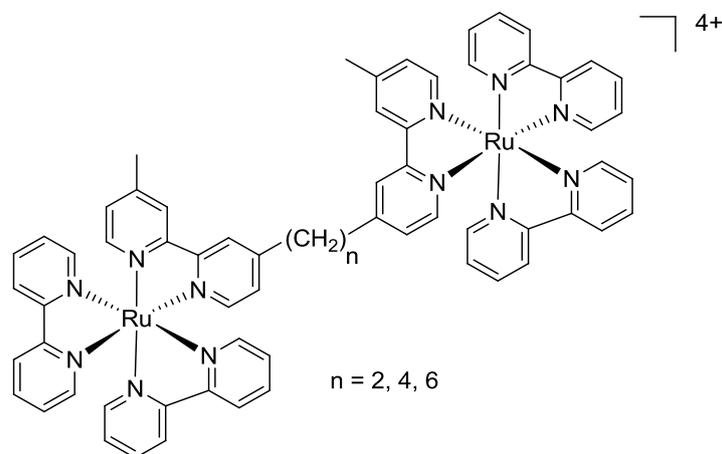
**Abbildung 54:** Darstellung des lipophilen Rutheniumphotosensibilisators **20**.

**Tabelle 10:** Photophysikalische Eigenschaften der Komplexe **17** und **20** (Stern Volmer Konstante  $k_{Q\tau}$  ermittelt für BNAH in Gegenwart DMF/TEOA (v/v = 3,5/1) Lösung und Zusatz von NaDS (5 mg/ml)).

Komplex	Absorptions- maximum [nm]	$\epsilon$ [ $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]	Emissions- maximum [nm]	$k_{Q\tau}$ [ $\text{M}^{-1}$ ]	Lit.
<b>17</b>	459	14,9	630	20,8	[108]
<b>20</b>	459	14,6	630	27,0	

Für die Untersuchung von Rutheniumkomplexen in mizellaren Systemen wurde Komplex **20** synthetisiert (Abbildung 54). Ein Vergleich der beiden Stern-Volmer-Konstanten ( $[\text{Ru}(\text{dmb})_3]^{2+}$  (**17**):  $20,8 \text{ M}^{-1}$  bzw.  $[\text{Ru}(\text{C}_{12}\text{-dmb})(\text{dmb})_2]^{2+}$  (**20**):  $27,0 \text{ M}^{-1}$ ) zeigt, dass es unter den gewählten Bedingungen zu einer geringfügigen, aber durchaus messbaren Steigerung der Quenchgeschwindigkeit des Rutheniumkomplexes kommt (Tabelle 10). Die erhöhte Lipophilie des Komplexes **20** aufgrund der  $\text{C}_{12}$ -Kette lässt unter Einsatz von NaDS eine räumliche Annäherung der  $[\text{Ru}(\text{C}_{12}\text{-dmb})(\text{dmb})_2]^{2+}$  Komplexe aufgrund der

Anlagerung an die anionische Dodecylsulfat-Mizelle erwarten, die dementsprechend mit einer lokalen Konzentrationserhöhung des Komplexes **20** auf der Mizellenoberfläche verbunden ist. Furue et al.<sup>[98,99]</sup> untersuchten kovalent verknüpfte Ruthenium(II)-Komplexe (Abbildung 55), wobei die Auswertung der Lumineszenz-Experimente auf keine verstärkte Löschung des angeregten Zustandes hindeutete.<sup>[98,99]</sup>



**Abbildung 55:** Von Furue et al.<sup>[98,99]</sup> verwendeter Ru(II)-Dimerkomplex zur Analyse der Auswirkung intermolekularer Interaktionen auf das Quenchverhalten.

In solchen Fällen, in denen Quencher und Rutheniumkomplex durch geschickte Wahl der Parameter (Quencher, Solvens etc.) strikt innermizellar gelöst sind, konnte die Effektivität des Quenchens beträchtlich beeinflusst werden. So haben z.B. Turro et al.<sup>[100]</sup> mit  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  und 9-Methylantracen (Quencher), die sich ausschließlich in der Mizelle befanden, ein verbessertes Quenchverhalten induziert.

Mizellen weisen in Lösungen einen heterogenen Charakter auf.<sup>[101]</sup> Sie stellen ein abgeschlossenes Kompartiment dar. Das Volumen der Mizellen ist im Vergleich zum Lösungsmittelvolumen wesentlich kleiner. Befinden sich Photosensibilisator und Quencher ausschließlich in der Mizelle, so resultiert aufgrund des kleineren Kompartimentvolumens (Mizellenvolumen) eine Konzentrationserhöhung des Quenchers und Photosensibilisators.

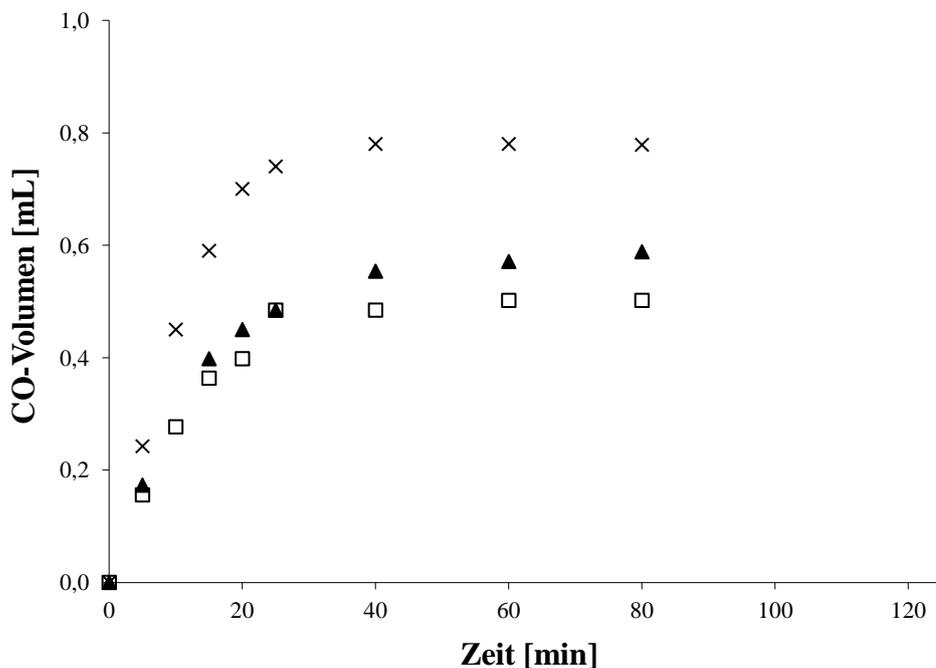
Der Quencher BNAH ist in Dodecylsulfat und in dem Lösungsmittel DMF sehr gut löslich. Die gute Löslichkeit des Quenchers in der gesamten Reaktionslösung und seine geringe Adsorptionsfähigkeit an die Mizelle lassen daher eine eher homogene Verteilung erwarten.

Die Auswertung des Stern-Volmer-Diagramms deutet jedoch darauf hin, dass die mizellare molekulare Organisation zu einer zumindest geringfügig verbesserten Interaktion zwischen BNAH und dem Komplex **20** geführt hat ( $k_Q\tau=27,0$ , Tabelle 10). Die übrigen photophysikalischen Eigenschaften (z.B. Absorptions- und Emissionsmaxima) entsprechen denen des Modellkomplexes **17**.

### 13.2 Kinetische Untersuchungen mizellarer Effekte für die photokatalytische Reduktion von CO<sub>2</sub> mit Rutheniumphotsensibilisatoren

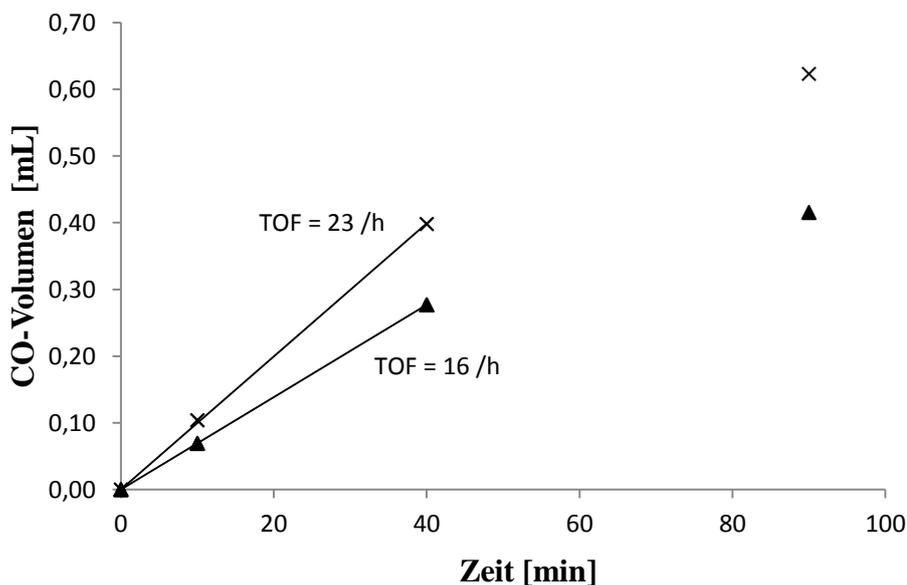
Abbildung 56 zeigt, dass ein Gemisch der lipophilen Komplexe **20** und **13** eine höhere Aktivität als die mit Ausnahme der C<sub>12</sub>-Kette analogen Komplexe **19** und **1** aufweist. Dieser vorerst geringe Effekt wird durch Zugabe des Mizellbildners NaDS verstärkt, so dass die Aktivität zu dem Modellkomplex annähernd verdoppelt werden kann. Dieses Ergebnis legt nahe, dass aufgrund der C<sub>12</sub>-Kette eine Aggregation der Komplexe erfolgt, die vor allem infolge der Zugabe eines Mizellbildners kinetisch relevante Elektronentransferschritte vermutlich durch räumliche Nähe beschleunigt. Gibt man den Mizellbildner zu dem Gemisch der nicht lipophilen Komplexe [Ru(dmb)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> **17** und [(dmb)Re(CO)<sub>3</sub>Br] **1**, so bleibt die Rate davon unberührt. Dieses Resultat steht in Einklang mit Vorüberlegungen, nach denen für die Einlagerung der Komplexe in die Mizellen eine unpolare Kohlenstoffkette erforderlich ist.

Zur Erhöhung der Stabilität des Rheniumkomplexes ReCl in Gegenwart von 25 Äq. wurde Bu<sub>4</sub>NCl anstelle von Re-Br verwendet, das in Vorversuchen eine höhere Lebensdauer versprach (Abbildung 57). Eine weitere Verstärkung des beobachteten Mizelleneffektes trat aufgrund dieser Modifikation jedoch nicht auf.

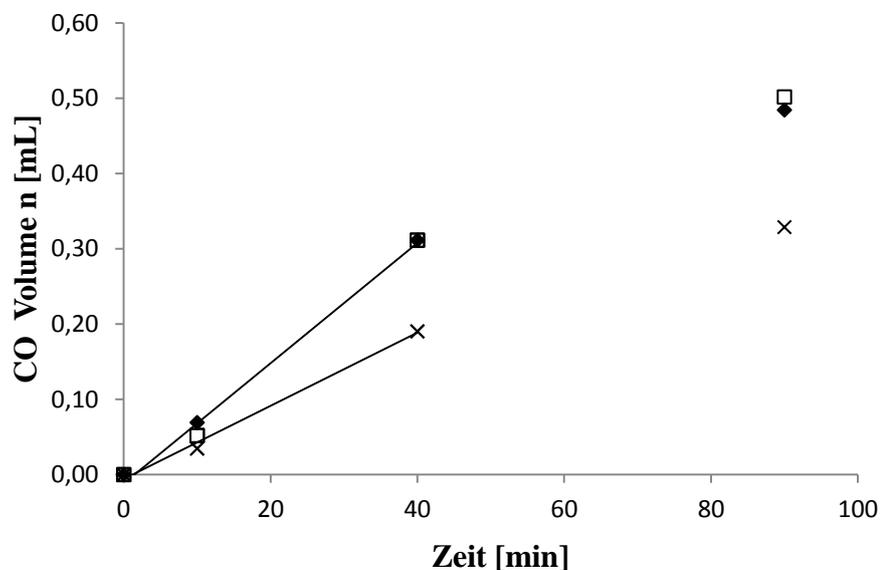


**Abbildung 56:** CO-Bildung bei Bestrahlung (450 nm) des Ruthenium-photosensibilisators (0,05 mM) mit 2 Äq. des entsprechenden Rheniumkomplexes (17 ml DMF, 5 ml TEOA, 0,5 g BNAH (0,1 M), CO<sub>2</sub> Atmosphäre):

x = 20, 13 und 200 mg NaDS, ▲ = 20 und 13, □ = 17 und 1.



**Abbildung 57:** CO-Bildung bei Bestrahlung mit grüner LED (17 ml DMF, 5 ml TEOA, 0,5 g BNAH (0,1 M), CO<sub>2</sub> Atmosphäre): x = 20 (0,05 mM), 13-Cl (0,10 mM) + NBu<sub>4</sub>Cl (25 Äq.), 200 mg NaDS, ▲ = 17 (0,05 mM), 1-Cl (0,10 mM) + NBu<sub>4</sub>Cl (25 Äq.), 200 mg NaDS.



**Abbildung 58:** CO-Bildung bei Bestrahlung der Komplexe mit grünen LED (17 ml DMF, 5 ml TEOA, 0,5 g BNAH (0,1 M), CO<sub>2</sub> Atmosphäre):

x = **17** (0,05 mM), **1** (0,10 mM), □ = **20** (0,05 mM), **1** (0,10 mM), 200 mg NaDS,  
 ◆ = **20** (0,05 mM), **13** (0,10 mM), 200 mg NaDS.

Interessanterweise tritt derselbe Mizelleneffekt auf, wenn man anstatt des lipophilen Rheniumkomplexes **13** den nicht lipophilen Komplex (dmb)Re(CO)<sub>3</sub>Br **1** mit dem lipophilen Rutheniumkomplex **20** in Gegenwart des Mizellbildners NaDS kombiniert (Abbildung 58). Diese Beobachtung führt zu der Schlussfolgerung, dass die Ursache der Aktivitätssteigerung ausschließlich in der Lipophilie des Photosensibilisators **20** und nicht in einer stärkeren Interaktion zwischen Ruthenium- und Rheniumzentrum durch räumliche Nähe in mizellarer Organisation zu suchen ist. Wie bereits in Abschnitt 12.3 diskutiert, übt die Ru-Ru Nähe auf die Aktivität keinen Einfluss aus. Daher ist nach unseren Ergebnissen die beobachtete Aktivitätssteigerung in mizellarer Umgebung vornehmlich auf die erhöhte Stern-Volmer-Konstante, d.h. einen effektiveren Quenchprozess zurückzuführen (Tabelle 10).

## **14. Zusammenfassung**

Das atmosphärische Gas Kohlenstoffdioxid gerät immer mehr in den Mittelpunkt des öffentlichen Interesses und hat aufgrund seiner „Schlüsselrolle“ als Treibhausgas zu einer weltweiten Klimadebatte Anlass gegeben. Zusammen mit dem Szenario eines CO<sub>2</sub>-induzierten „Treibhauseffektes“ und seiner weitreichenden Folgen für das globale Klima sind es insbesondere auch ökonomische Aspekte wie die zunehmende Erschöpfung fossiler Energieressourcen bzw. eine damit verbundene Verteuerung der konventionellen Hauptenergielieferanten (Kohle, Gas und Erdöl), die eine rasche Entwicklung innovativer und nachhaltiger Technologien zur Energiegewinnung erforderlich machen werden.

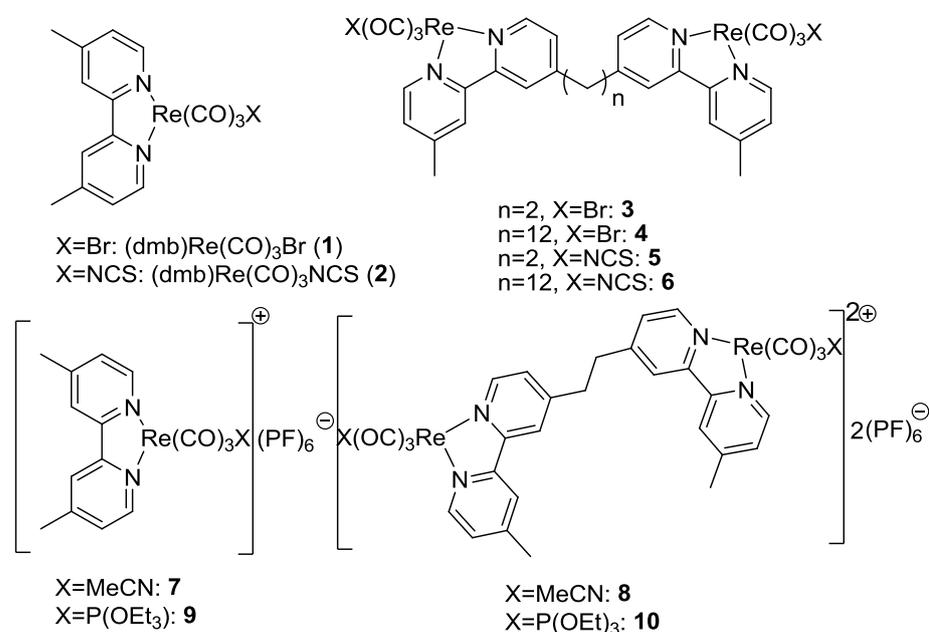
Alle Forschungsbereiche, die sich auf Kohlenstoffdioxid als natürlich verfügbaren C<sub>1</sub>-Baustein konzentrieren, dürften angesichts einer solchen Zukunftsperspektive wohl eine Renaissance erleben, weil eine CO<sub>2</sub>-basierte Chemie im besonderen Maße alle erforderlichen Kriterien erfüllt, die auf nachhaltige, ökonomische und ökologisch orientierte, d.h. zukunftsverträgliche Entwicklungen ausgelegt ist.

Mit der Suche nach technischen Umsetzungsmöglichkeiten der Aktivierung von CO<sub>2</sub> muss jedoch auch die „Energiefrage“ beantwortet werden, weil CO<sub>2</sub> eine sehr hohe thermodynamische und kinetische Stabilität aufweist.

Besonders unter dem Aspekt der Nachhaltigkeit erscheint es daher vorteilhaft, Sonnenlicht als Energiequelle zu nutzen, wie es bei der photokatalytischen Reduktion von CO<sub>2</sub> bereits geschieht. Die nahezu unerschöpfliche und über sehr lange Zeitperioden hinweg verfügbare Energiequelle der Sonne ist dazu prädestiniert, wenn man etwa bedenkt, dass innerhalb einer Stunde eine Strahlungsenergiemenge von der Sonne auf die Erdoberfläche gelangt, die den gesamten Energiebedarf der Menschheit für fast ein ganzes Jahr zu decken vermag. Photochemische Methoden, die einerseits Sonnenlicht als Energiequelle nutzbar und andererseits ubiquitär vorhandenen Kohlenstoff aus natürlichen („CO<sub>2</sub>-Kreislauf“) und artifiziellen Quellen („CO<sub>2</sub>-Emission“) als C<sub>1</sub>-Baustein für mannigfaltige Synthesewege verfügbar machen könnten, würden diese Kriterien in idealer Weise erfüllen.

Anlässlich der vorliegenden Dissertation wurde zu diesem Forschungsthema ein LED-Setup entwickelt, das die höchste Lichtintensität über den benötigten Querschnitt aller in der Literatur bekannten Lichtquellen für den relevanten Wellenlängenbereich erzeugt. Aufgrund der hohen Lichtintensität kann eine Ratenlimitierung durch die Bestrahlungsquelle ausgeschlossen werden. Mit Hilfe der hinsichtlich der Trennung von CO<sub>2</sub> und CO optimierten Mikro-Gaschromatographie-Analysetechnik kann durch Einhaltung kurzer Messzeiten die zeitliche Entwicklung der CO-Bildung ohne Unterbrechung der Bestrahlungsreaktion direkt analysiert werden; angesichts dieser Modifikation können insbesondere im linearen Anfangsbereich der Reaktion kinetische Unterschiede untersucht werden.

Die höchste Aktivität und Selektivität in Zusammenhang mit der Reduktion von CO<sub>2</sub> zu CO besitzen Rhenium(I) Katalysatoren. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Katalysatoren **1** bis **10** synthetisiert und hinsichtlich ihrer Lumineszenz- und elektrochemischen Eigenschaften charakterisiert (Abbildung 59).

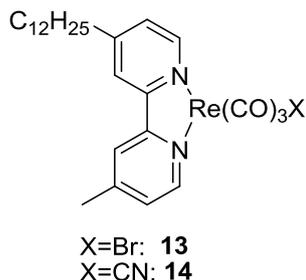


**Abbildung 59:** Darstellung der mononuklearen und binuklearen Rheniumkatalysatoren (**1-10**).

Hierbei wurde herausgefunden, dass sich die binuklearen Komplexe in ihren elektronischen Eigenschaften nicht von den entsprechenden mononuklearen Komplexen unterscheiden und Aktivitätsunterschiede ausschließlich auf die unterschiedliche Nähe zwischen den Metallzentren zurückzuführen sind. Durch umfangreiche kinetische Studien wurde weiterhin ermittelt, dass in Abwesenheit langlebiger einfach negativ geladener Spezies oder hoher Verdünnung keine kinetisch relevanten Metall-Metall-Wechselwirkungen nachweisbar sind. Mittels Einsatz bimetallischer Katalysatoren kann jedoch die räumliche Nähe so eingestellt werden, dass die Reduktion gemäß einem binuklearen Prozess erfolgt, was zu einer deutlichen Aktivitätssteigerung führt.

In der vorliegenden Dissertation wird zum ersten Mal über bimetallische Rheniumkatalysatoren für die photokatalytische Reduktion von  $\text{CO}_2$  berichtet. Aufgrund unserer Untersuchungen wurde der erstmalige direkte experimentelle Nachweis dafür erbracht, dass der  $\text{CO}_2$  Reduktionsschritt einer bimetallischen Kinetik folgt, also das zweite Elektron für die Reduktion von  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CO}$  von einem zweiten Metallzentrum zur Verfügung gestellt wird. Darauf aufbauend wurde dieses mechanistische Modell, das schon von Ishitani et al. postuliert wurde um entscheidende Einflussgrößen wie vor allem den Parameter der räumlichen Nähe erweitert.

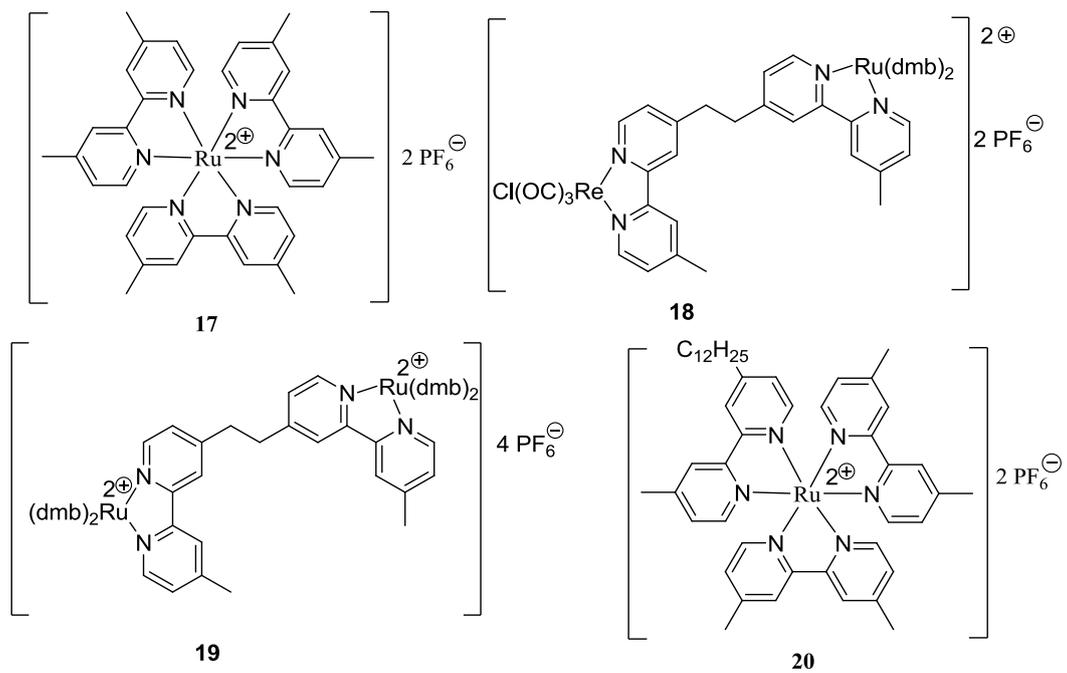
Schließlich wurde der Versuch unternommen, den bimetallischen Mechanismus durch Selbstorganisation lipophiler mononuklearer Katalysatoren zu erzeugen. Dabei wurden Limitationen bei kurzlebigen OER Spezies festgestellt. Durch spezielle Modifikationen konnte auch für diesen Fall ein geringer aktivitätssteigernder mizellarer Effekt nachgewiesen werden.



**Abbildung 60:** Darstellung der lipophilen Komplexe **13** und **14**.

Um das sichtbare Licht im Emissionsspektrum der Sonne optimal auszunutzen, wurde untersucht, bei welchen Parametern Rutheniumantennen, die ein höheres Absorptionsspektrum im sichtbaren Bereich besitzen, in dieses System eingebunden werden können. Anhand photophysikalisch charakterisierter Komplexe (Abbildung 61) wurde in einem ersten Schritt nachgewiesen, dass der kinetische Einfluss der räumlichen Nähe zwischen Re-Re unter diesen Umständen erhalten bleibt, während die räumliche Nähe Ru-Ru in den kinetischen Studien keinen Einfluss zeigte. Als weiteres wichtiges Resultat zeigte sich, dass durch kurze Ru-Re Abstände und ein hohes Verhältnis  $n(\text{Re})/n(\text{Ru})$  die Quantenausbeute signifikant erhöht werden kann.

Auch in Bezug auf dieses System wurden mizellare Effekte untersucht. In Gegenwart von NaDS als Mizellbildner zeigt der lipophile Komplex **20** eine höhere Aktivität bezüglich der photokatalytischen Reduktion von  $\text{CO}_2$  mit  $(\text{dmb})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}$  als der Modellkomplex **17**. Dieser Effekt ist jedoch eher auf ein effektiveres reduktives Quenchen des Rutheniumphotosensibilisators als auf verbesserte intermolekulare Wechselwirkungen der katalytischen Zentren zurückzuführen.



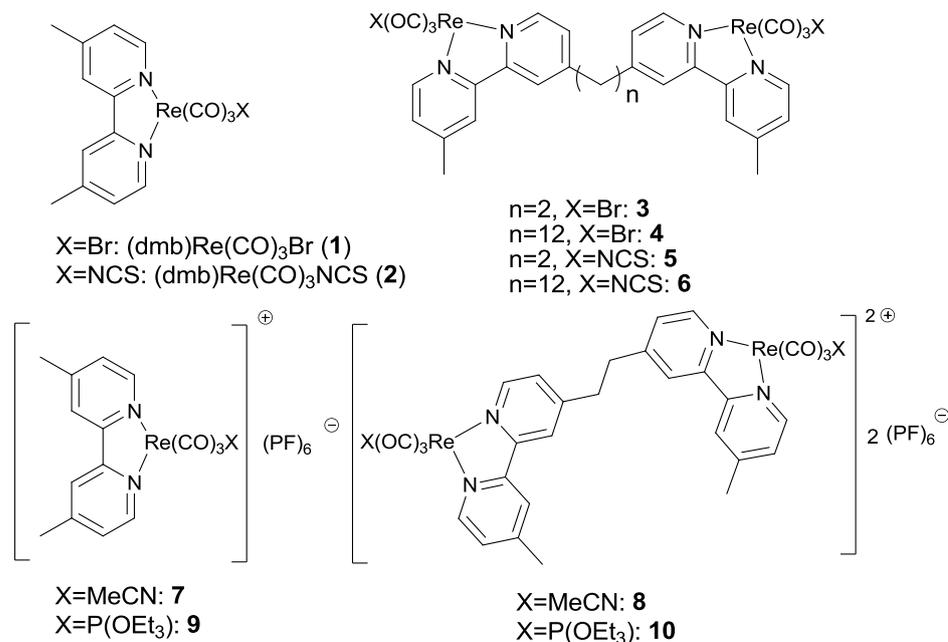
**Abbildung 61:** Darstellung der Komplexe **17–20**.

## 15. Summary

Carbon Dioxide is a permanent subject in public interest and gives rise to the climate debate due to its role as greenhouse gas. The scientific field CO<sub>2</sub> as C<sub>1</sub> feedstock is not only in the focus of sustainable chemistry due to climate changes, which are ascribed to CO<sub>2</sub>, but especially due to the steadily rising oil prices. But activation of CO<sub>2</sub> comes along with a high need of energy to overcome the thermodynamic and kinetic energy barriers.

In terms of sustainability sun light as energy source would of course be extremely desirable. Within one hour the energy input of the sunlight on the earth would be sufficient for the human energy needs of nearly one whole year. For this work a LED array was constructed, which provides the highest light intensity in the required sectional area of all literature known systems in the relevant wavelength area. This high light intensity excluded rate limitations from the light source. With a micro-gc that was optimized for CO<sub>2</sub>/CO separation an in-situ detection of the CO formation during the photoreaction was possible for the kinetic investigation of the catalytic systems. The highest activity and selectivity for the reduction of CO<sub>2</sub> to CO is found for rhenium(I) catalysts. Within this work the catalysts **1** to **10** were synthesized and characterized especially with regards to its luminescence- and electrochemical properties (Scheme 1).

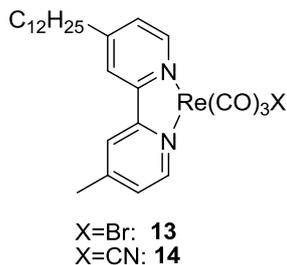
## Summary



**Scheme 1:** Representation of the mononuclear and binuclear rhenium catalysts (**1-10**).

The binuclear complexes were shown to be identical in their electronic properties with their mononuclear analogues. Thus, differences in the photoactivity must stem from the higher proximity of a second centre. In absence of a long lived one electron reduces species or in high dilution no rate determining metal-metal interactions were found in the kinetic studies. However, with the binuclear complexes, the proximity of centers can be adjusted in a way that enables a binuclear reaction pathway which comes along with a great rate increasing effect. This is the first report on bimetallic rhenium(I) complexes for the photocatalytic reduction of  $\text{CO}_2$ . Thereby the mechanism postulated by Ishitani et al. with the OER as the second electron donor was confirmed. Furthermore parameters like proximity of centers were now added to this mechanistic model. In addition it was investigated in how far these binuclear interactions can be realized in a self organizing micellar environment. However, this was limited by the short lifetime of the OER. With special modifications at least a small rate increasing micellar effect was detectable.

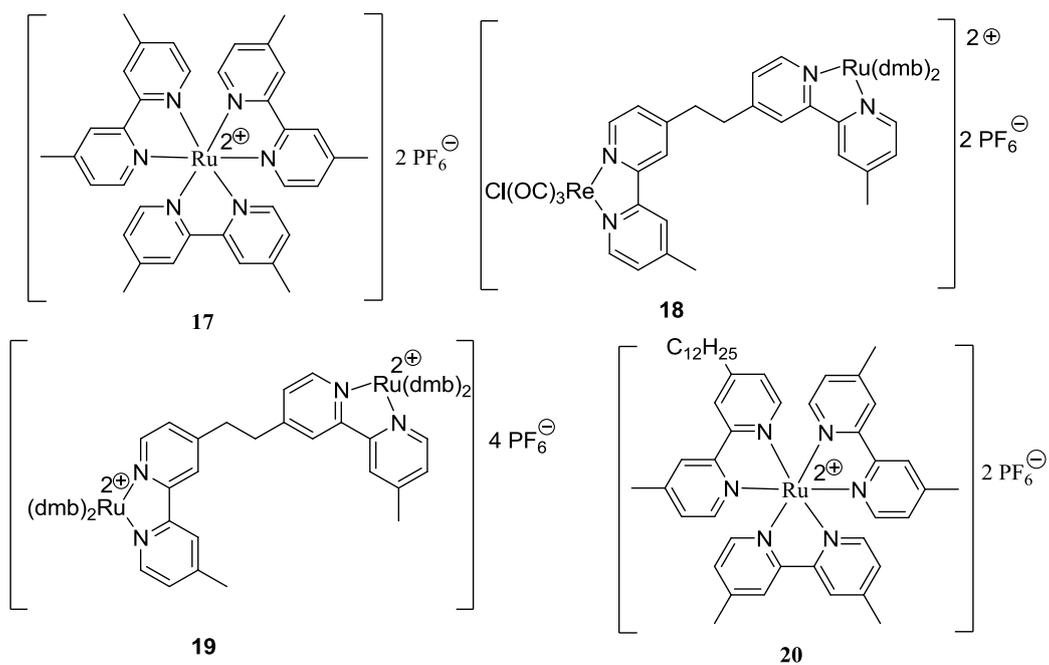
## Summary



### Scheme 2: Representation of the lipophilic complexes **13** and **14**.

For an effective conversion of the radiative spectrum of sunlight ruthenium(II) complexes as the best known visible light absorbing photosensitizer should be integrated in this catalytic system. With the complexes of Scheme 3 it was shown, that the kinetic influence of the proximity between the Re-Re centers is still rate determining in presence of a Ru(II)-photosensitizer. However, the Ru-Ru proximity does not alter the photocatalytic activity. It was shown that with a short distance between the Ru(II) photosensitizer and the catalytic Re-site as well as with a high molar ratio  $n(\text{Re})/n(\text{Ru})$  the quantum yield can be optimized. This system also showed a micellar effect if lipophilic complexes were used. However, this effect was mainly ascribed to a more effective reductive quenching and is not due to better internuclear interactions of the catalysts.

## Summary



**Scheme 3:** Representation of the complexes **19** – **22**.

Anhang

**Anhang:**

Fehlerrechnung: Kalibriergerade, UV-Spektren und Aktinometrie

LED

Zusätzlich zum absoluten Gerätefehler von 0,5% Absorption ergibt sich aufgrund der Einstellung der Belichtungszeit mithilfe einer Stoppuhr ein relativer Zeitfehler von 5%.

Eine Abweichung 0,5 Sekunden bei einer Bestrahlungsdauer von 10 Sekunden entspricht

$$\frac{0,5\text{sek}}{10\text{sek}} = 5\%$$

Da sich bei Multiplikation durch Addition der relativen Fehler der einzelnen Werte der Fehler fortpflanzt, wird der absolute Gerätefehler von 0,5 % Absorption für jeden bestimmten

Absorptionswert in einen relativen Fehler ( $\frac{\text{Gerätefehler}}{\text{Absorption swert}} \cdot 100\%$ ) umgerechnet.

Nun addiert man zum korrigierten, relativen Fehler den relativen Zeitfehler; daraus erhält man den relativen Gesamtfehler. Der Gesamtfehler wird mit den Werten für den Quantenfluss und die Leistung der UV-Lampe bei verschiedenen Betriebsstromstärken aus Tabelle 3 multipliziert. Die auf diese Weise ermittelten absoluten Fehler sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Für die Bestrahlung mit einer Betriebsstromstärke von 0,8 A errechnet sich z. B. folgender relativer Gesamtfehler:

$$\frac{\text{Gerätefehler}}{\text{Absorptionswert}} \cdot 100\% + \text{rel. Zeitfehler} = \frac{4,42}{0,5} \cdot 100\% + 5\% = 16\%$$

Dieser Prozentwert wird mit dem Quantenfluss multipliziert, um den absoluten Fehler der emittierten Quanten zu erhalten:

$$\begin{aligned} \text{rel. Gesamtfehler} \cdot \text{Quanten} \cdot \text{s}^{-1} &= 16\% \cdot 16,3 \cdot 10^{16} \text{Quanten} \cdot \text{s}^{-1} \\ &= 2,67 \cdot 10^{16} \text{Quanten} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

**Tabelle 11:** Fehlerwerte der aktinometrischen Untersuchung des LED-Setups.

Stromstärke [A]	Absorption [%]	Relativer Gerätefehler [%]	Relativer Gesamtfehler [%]	Absoluter Fehler der Quanten[ $10^{16}/s$ ]	Absoluter Fehler der Leistung [mW]
0,1	1,11	45	50	2,05	9,07
0,2	1,39	36	41	2,11	9,30
0,3	1,74	29	34	2,17	9,59
0,4	2,51	20	25	2,31	10,2
0,6	2,63	19	24	2,33	10,3
0,8	4,42	11	16	2,67	11,8
1,0	5,47	9,1	14	2,86	12,6

Halogenlampe

Bei der Halogenlampe wird ausschließlich der Gerätefehler des Photometers berücksichtigt, da aufgrund des eingebauten Abschirmmechanismus kein relativer Fehler für die Belichtungszeit entsteht. Man berechnet also aus dem absoluten Gerätefehler von 0,5% Absorption den entsprechenden relativen Fehlerwert und multipliziert ihn mit den Werten für den Quantenfluss (Tabelle 4) bzw. der Leistung. Dadurch erhält man folgende absolute Fehlerwerte (Tabelle 12):

**Tabelle 12:** Fehlerwerte der aktinometrischen Untersuchung der Halogenlampe.

Leistung der Lampe [%]	Absorption [%]	Relativer Gerätefehler [%]	Absoluter Fehler der Quanten [ $10^{16}/s$ ]	Absoluter Fehler der Leistung [mW]
50	1,60	31	4,10	24,5
100	3,36	15	4,10	24,5

## II. EXPERIMENTELLER TEIL

### 1. Allgemeine Arbeitsweise

Alle Reaktionen mit luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Reagenzien wurden in im Vakuum ausgeheizten Glasgeräten unter Argonatmosphäre mit absolutierten Lösungsmitteln (s. unten) durchgeführt. Lösungen und absolutierte Lösungsmittel wurden in mit Argon gespülten trockenen Kunststoff- oder Glasspritzen gehandhabt. Feststoffe wurden im Argongegenstrom zugegeben.

#### Lösungsmittel und Reagenzien

Trockene Lösungsmittel für den Einsatz in feuchtigkeitsempfindlichen Reaktionen wurden entweder aus einer Lösungsmitteltrocknungsanlage der Fa. *MBraun* (Typ: MB SPS-800) [Tetrahydrofuran (THF), Diethylether (Et<sub>2</sub>O) und Dichlormethan (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)] entnommen oder über Aluminiumoxid unter Argonatmosphäre getrocknet (*n*-Hexan).

#### Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Kernresonanz-Spektren wurden an dem Gerät ARX-300 der Fa. *Bruker* bei 300 K aufgenommen. Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt in  $\delta$ -Werten (ppm) und bezieht sich auf den Restprotonengehalt des verwendeten Lösungsmittels—[Dichlormethan (im <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 5.32$  ppm, im <sup>13</sup>C-NMR  $\delta = 54.00$  ppm), Chloroform (im <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 7.26$  ppm, im <sup>13</sup>C-NMR  $\delta = 77.16$  ppm), DMSO (im <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 2.50$  ppm, im <sup>13</sup>C-NMR  $\delta = 39.52$  ppm)].<sup>[43]</sup>

Für die Signalmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, br = breit.

#### Löslichkeitsuntersuchungen

Alle Löslichkeitsuntersuchungen wurden mit absolutem Toluol durchgeführt. Hierzu wurden 10 mg Substanz exakt eingewogen und die Menge Lösungsmittel ermittelt, die benötigt wird, um die Substanz vollständig aufzulösen. Konnte keine vollständige Klarheit der Lösung erreicht werden, wurde ein exakt abgemessenes Volumen der überstehenden gesättigten Lösung entnommen und das

## Experimenteller Teil

Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde gewogen und daraus die Löslichkeit bestimmt.

### Mikro-Gaschromatographie

Alle Mikro-GC-Messungen wurden an dem Gerät Varian 490 GC durchgeführt. Folgende Parameter wurden bei den Messungen verwendet: T (Injector 1) = 80°C, T (CO<sub>x</sub>-Säule) = 80°C, p (He) = 140 kPa, Abtastzeit = 20 s, Probenvolumen = 1.67 mL, 1-Pkt. Kalibrierung (5% CO), Messdauer = 5 min.

### Cyclovoltammogramme

Alle Cyclovoltametriemessungen wurden am Lehrstuhl für Technische Elektrochemie der Technischen Universität München durchgeführt. Alle benutzten Lösungen und die elektrochemischen Zellen wurden in einer Glove-Box unter Argonatmosphäre (< 1 ppm Wasser- und Sauerstoffgehalt) vorbereitet. Die Komplexe **1** (1 mM) und **3** (0,5 mM) bekannter Masse wurden zusammen mit TBAH (0.1 M) in DMF gelöst. Die jeweilige Lösung wurde anschließend in einen Vierhalskolben überführt, die mit einem Argonzustrom, einem Pt-Draht als Gegenelektrode, einer 5 mm Pt-Disc Arbeitselektrode und einer Referenzelektrode versehen wurde. Die Referenzelektrode besteht aus einem Glaskompartiment mit Silberdraht in einer 0,1 M AgNO<sub>3</sub>-Lösung in Acetonitril abgeschlossen mit einer Vycor Fritte. Diese Zelle wurde aus der Glovebox genommen, die Arbeitselektrode wurde an einen Rotator angeschlossen und die Zelle wurde für 30 min unter Argonstrom entgast. Die elektrochemischen Messungen wurden unter Argonatmosphäre mit einem Pine AFCBP1 Potentiostat durchgeführt. Die Arbeitselektrode wurde vor Messbeginn für 5 Sekunden bei 2500 Umdrehungen pro Minute rotiert. Der Ferrocen Redoxgipfel (Fc<sup>+0</sup>) dient als interner Standard.

### Fluoreszenzspektroskopie

Fluoreszenzspektren wurden an einem Spex Fluoromax IV Spectrofluorimeter am Lehrstuhl für Biochemie der Technischen Universität München bei 25 °C in DMF mit einem eingestellten Slit von 6 nm aufgenommen.

## Experimenteller Teil

### Infrarotspektroskopie

Infrarotspektren wurden an einem Bruker Vertex-70 FT-IR Spektrometer bei Raumtemperatur in Substanz gemessen.

### UV/vis Spektroskopie

UV/vis Spektren wurden an einem Varian Cary 50 Scan UV/vis Spektrometer in einer UV Quartzküvette (10 mm Dicke) gemessen.

### Bestrahlungsexperimente

Alle Bestrahlungsexperimente wurden in einem mit Septum verschlossenen 190 mL Schlenkrohr (Durchmesser 3,8 cm) durchgeführt. Die eingestrahnten Lichtintensitäten wurden mit einem  $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$  Aktinometer bestimmt. Die genauen Katalysatormengen wurden über eine Verdünnungsreihe aus Katalysatorlösung (10 mg/10 ml) in DMF volumetrisch bestimmt. Das Schlenkrohr wurde mit Aluminiumfolie vor Lichteinstrahlung geschützt. Der Katalysator wurde zusammen mit 5 mL TEOA in das Schlenkrohr gegeben. Das Gesamtvolumen wurde durch Zugabe von DMF auf 22 mL eingestellt. Mit Hilfe einer  $CO_2$ -Schlenkline wurde die Atmosphäre ausgetauscht und das Lösungsmittel mit  $CO_2$  gesättigt.

### ESI-MS

Die Messungen von ESI-MS wurden auf einem 500-MS Massenspektrometer der F. Varian durchgeführt. Gemessen wurde im Fluss von Isopropanol mit 70 keV, positive Anregung.

### Aktinometrie

Alle durchgeführten Schritte bei der Synthese und dem Umgang mit Kalium-Eisen(III)-(tris)-Oxalat Trihydrat und 1,10-Phenanthrolin Monohydrat und den jeweiligen Lösungen wurden unter Rotlicht durchgeführt. Zum Transport und zur Aufbewahrung wurden die Gefäße für die jeweiligen Kalium-Eisen(III)-(tris)-Oxalat Trihydrat - und Phenanthrolinlösungen mit Alufolie abgedunkelt. Außerdem wurde die zu bestrahlende Reaktionslösung täglich frisch vorbereitet, um eine Verfälschung der Ergebnisse durch eine mögliche Dunkelreaktion auszuschließen.

## Experimenteller Teil

### *Synthese von Kalium-Eisen(III)-(tris)-Oxalat Trihydrat:*

Zur Synthese der Absorptionsspezies werden 11,1 g Kaliumoxalat (60 mmol, 3,0 Äq.) in 40 mL bidest. Wasser gelöst (1,5 M) und zu 13 mL einer 1,5 M wässrigen Lösung von 3,30 g Eisen(III)-Chlorid (20 mmol, 1,0 Äq.) unter starkem Rühren hinzugegeben. Die Lösung wird über Nacht im Kühlschrank gelagert und das auskristallisierende Produkt durch Filtration und anschließende Trocknung isoliert. Dabei wurden grünblaue Kristalle in hoher Reinheit erhalten.

Elementanalyse: ber.: C: 14,67, H: 1,23 gef.: C: 14,68, H: 1,38

### *Aufnahme der Kalibriergeraden:*

Um die Kalibriergerade aufzunehmen, die zur Bestimmung der Fe(II)-Konzentration aus den gemessenen Absorptionen dient, benutzt man folgende Lösungen:

- 0,4 mM Eisen(II)-Sulfat-Lösung in 0,05 M Schwefelsäure (Lösung 1)
- 0,1 % wässrige 1,10-Phenanthrolin-Lösung (Lösung 2)
- Pufferlösung aus 600 mL 1 M Natriumacetat-Lösung, 360 mL 0,5 M Schwefelsäure und 40 mL bidest. Wasser (Lösung 3)

Mit diesen Lösungen erstellt man nun eine Verdünnungsreihe, um die Abhängigkeit der Absorption von der Eisen(II)-Konzentration zu bestimmen. Dazu gibt man 0, 0,5, 1,0, bis 5,0 mL von Lösung 1, je 5,0 mL von Lösung 2 und 10, 9,5, 9,0 bis 5,0 mL von Lösung 3 in ein Gefäß, dass auf 20 mL geeicht ist und füllt mit bidest. Wasser auf ein Gesamtvolumen von 20 mL auf. So erhält man 11 Lösungen die eine Konzentration von 0, 0,01, 0,02 bis 0,1 mmol/L [Tris(1,10-phenanthrolin)-eisen(II)] aufweisen. Anschließend misst man die Absorption der Lösungen bei einer Wellenlänge von 510 nm und einer Messzeit von 10 Sekunden und erhält so die Kalibriergerade.

### *Bestrahlung der Reaktionslösung und Umsetzung zum Phenanthrolinkomplex:*

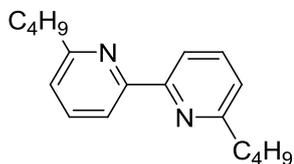
Zur Bestrahlung der Reaktionslösung gibt man 20 mL einer 4 mM  $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$  Lösung in 0,05 M  $H_2SO_4$  unter Rotlicht in ein 190 mL Schlenkrohr, stellt einen Abstand von 1 mm vom Schlenkrohr zur Bestrahlungsquelle ein und bestrahlt die Probe unter Rühren bei der gewünschten

## Experimenteller Teil

Stromstärke mit einer der 8 LED für 10 Sekunden bei der jeweiligen Betriebsstromstärke. Die Bestrahlungsdauer wird dabei mittels Stoppuhr eingestellt. Bei den Messungen für die Halogenlampe wird der Lichtstrahl auf die minimale Größe eingestellt, um zu garantieren, dass der resultierende Strahl ausschließlich die Probe trifft. Außerdem wird hier die Bestrahlungsdauer durch den eingebauten Abschirmmechanismus auf 5 Sekunden eingestellt. Zur Umsetzung des so gebildeten Eisen(II) zum [Tris(1,10-phenanthrolin)-eisen(II)]-Komplex werden 5 mL der bestrahlten Reaktionslösung entnommen, mit 2 mL von Lösung 2, mit 2,5 mL von Lösung 3 versetzt und mit 10,5 mL bidest. Wasser auf ein Gesamtvolumen von 20 mL verdünnt (Verdünnungsfaktor  $f = \frac{5\text{mL}}{20\text{mL}} = 4$ ). Nach 1 h ist das gebildete Eisen (II) vollständig zum Phenanthrolinkomplex umgesetzt; dann bestimmt man die Absorption bei 510 nm bei einer Messzeit von 10 Sekunden.

## 2. Synthese der verwendeten Liganden

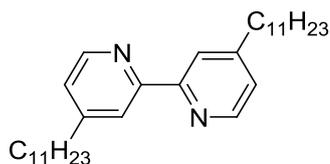
### 6,6'-Dibutyl-2,2'-bipyridin



Unter Argonatmosphäre wird *n*-Butyllithium (1,60 g, 25,0 mmol, 3.9 Äq.) bei 0 °C langsam zu einer Lösung aus 2,2'-Bipyridin (1,0 g, 6,40 mmol, 1,0 Äq.) in 65 mL getrocknetem und entgastem Diethylether zugetropft. Das so erhaltene dunkelrote Gemisch wird 6 h bei 0°C gerührt und anschließend durch Zugabe von 50 mL Wasser hydrolysiert. Die hellgelbe organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 22 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 70 g Mangandioxid rearomatisiert und die feste Phase abfiltriert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie [100 g Kieselgel, Dichlormethan] gereinigt. Man erhält 6,6'-Dibutyl-2,2'-bipyridin (162 mg, 9%) als blassgelbes Öl.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):      δ [ppm] = 0.95 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6H);  
 1.39 – 1.42 (m, 4H); 1.75 – 1.79 (m, 4H);  
 2.80 – 2.86 (m, 4H); 7.08 – 7.14 (m, 2H);  
 7.64 – 7.68 (m, 2H); 8.22 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.8 Hz  
 2H).

#### 4,4'-Diundecyl-2,2'-bipyridin



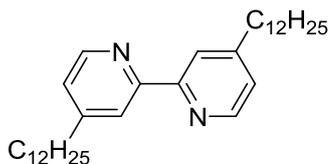
Unter Argonatmosphäre wird Diisopropylamin (1,01 g, 9,98 mmol, 2,3 Äq.) in 5 mL absolutem THF gelöst. Über eine Spritze wird *n*-Butyllithium (9,98 mmol, 2,3 Äq.) über einen Zeitraum von 15 Minuten zugegeben. Man lässt die schwach gelbe Lösung 20 Minuten bei RT rühren und fügt anschließend 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (0,80 g, 4,34 mmol, 1,0 Äq.), gelöst in 20 mL absolutem THF über einen Zeitraum von 10 Minuten zu. Die sich bildende dunkelbraune Suspension wird eine Stunde bei RT gerührt. Anschließend wird *l*-Bromdecan (2,11 g, 9,54 mmol, 2,2 Äq.) in einem Zeitraum von ca. 10 Minuten zugetropft. Nach einem Tag hellt sich die Suspension zu einer gelblichen Lösung auf. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit 20 mL Eiswasser versetzt. Die wässrige Lösung wird dreimal mit einem Gemisch aus je 30 mL Dichlormethan und Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zunächst mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, anschließend über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand aus ca. 30 mL Ethanol umkristallisiert. Man erhält 4,4'-Diundecyl-2,2'-bipyridin (400 mg, 20%) als weißen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.87 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 6H); 1.22 – 1.31 (m, 32 H); 1.63 – 1.70 (m, 4H); 2.68 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 4H); 7.10 – 7.15 (m, 2H); 8.23 (s, 2H); 8.50 – 8.58 (m, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 14.35, 22.91, 29.54, 29.75, 29.85, 35.76, 121.53, 124.13, 149.15, 153.18, 156.31.

Elementaranalyse: ber.: C 82.70%, H 11.28%, N 6.03%  
gef.: C 83.50%, H 11.46%, N 5.72%

#### 4,4'-Didodecyl-2,2'-bipyridin



Unter Argonatmosphäre wird Diisopropylamin (1,26 g, 12,5 mmol, 2,30 Äq.) in 15 mL absolutem THF gelöst. Über eine Spritze wird *n*-Butyllithium (12,5 mmol; 2,30 Äq.) über einen Zeitraum von 15 Minuten zugegeben. Man lässt die schwach gelbe Lösung 40 Minuten bei RT rühren und fügt anschließend 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (1,00 g, 5,43 mmol, 1,00 Äq.), gelöst in 20 mL absoluter THF, über einen Zeitraum von 10 Minuten zu. Die sich bildende dunkelbraune Suspension wird eine h bei RT gerührt. Anschließend wird *l*-Bromundecan (2,81 g, 11,94 mmol, 2,2 Äq.) in einem Zeitraum von ca. 10 Minuten zugetropft. Nach 15 Minuten zeigt die Suspension zunächst eine bläuliche Färbung, die nach 1,5 h in eine grünliche übergeht. Nach ca. 2 h liegt eine dunkelgrüne, klare Lösung vor. Weitere 40 Minuten später verfärbt sich die Lösung orange. Die klare Lösung wird über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit 30 mL Eiswasser versetzt, wobei eine gelbe Suspension entsteht. Die wässrige Lösung wird dreimal mit je 30 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit wässriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, schließlich über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der braune, ölige Rückstand in einer Mischung aus 200 mL warmen Ethanol und 10 mL Methanol gelöst. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer um ein Drittel eingengt und anschließend im Eis-Kochsalz-Bad gekühlt. Der sich bildende farblose grobkristalline Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Man erhält 4,4'-Didodecyl-2,2'-bipyridin (1,57 g, 60%) als weißen Feststoff.

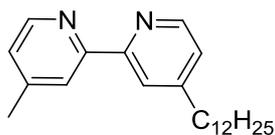
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):      δ [ppm] = 0.86 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.80 Hz, 6H);  
 1.25 (m, 36H); 1.63 – 1.70 (m, 4H); 2.68  
 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 4H); 7.10 – 7.15 (m, 2H);  
 8.22 (s, 2H); 8.52 – 8.58 (m, 2H).

## Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 14.48, 23.04, 29.67, 29.77,  
29.97, 35.89, 121.66, 124.26, 149.30,  
153.30, 156.48

Elementaranalyse: ber.: C 82.86%, H 11.45%, N 5.68%  
gef.: C 82.50%, H 11.72%, N 5.30%

#### 4-Dodecyl-4'-methyl-2,2'-bipyridin



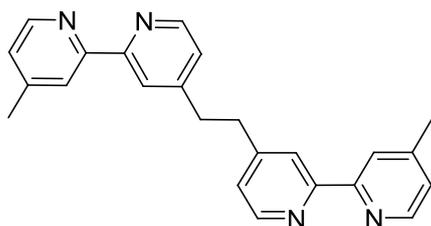
Unter Argonatmosphäre wird Diisopropylamin (3,80 mL, 2,75 g, 27,1 mmol, 1,00 Äq.) in 60 mL absolutem THF gelöst. Über eine Spritze wird 2,35 M *n*-Butyllithium (11,3 mL, 27,1 mmol, 1,00 Äq.) über einen Zeitraum von 10 Minuten zugegeben. Die schwach gelbe Flüssigkeit wird 90 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend Dimethyl-2,2'-bipyridin (5,00 g, 27,1 mmol, 1,00 Äq.) in 100 mL absolutem THF über einen Zeitraum von 20 Minuten zugegeben. Die entstehende dunkelbraune Suspension wird ca. 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird Bromundecan (6,00 mL, 6,38 g, 27,1 mmol, 1,00 Äq.) über ca. 10 Minuten zugetropft. Nach ca. einer Stunde ständigem Rühren färbt sich die Lösung grün. Die Lösung wird über Nacht gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zur gelben, öligen Flüssigkeit werden 40 mL Wasser gegeben und mit Dichlormethan extrahiert (5 x 30 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden mit wässriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das entstehende, gelborange Öl aus 21 mL Ethanol bei 0°C umkristallisiert. Man erhält 4,4'-Bis(dodecyl)-2,2'-bipyridin (4,23 g, 46%) als weißen Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR: (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0.87 (*t*, 3 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz), 1.28 (*m*, br, 18 H), 1.69 (*m*, 2 H), 2.46 (*s*, 3 H), 2.70 (*t*, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz), 7.16 (*d*, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.6 Hz), 8.28 (*s*, 2 H), 8.56 (*t*, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.6 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR: (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 14.1, 21.3, 22.7, 29.4, 35.6, 121.7, 122.4, 124.2, 124.9, 148.6.

Elementaranalyse: ber.: C 81.60%, H 10.12%, N 8.28%.  
gef.: C 80.35%, H 10.14%, N 8.08%.

**1,2-Bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]ethan**



Unter Argonatmosphäre wird Diisopropylamin (1,53 mL, 1,09 g, 10,9 mmol, 1,00 Äq.) in 30 mL THF gelöst und 2,35 M *n*-Buthyllithium (4,52 mL, 10,9 mmol, 1,00 Äq.) über einen Zeitraum von ca. 10 Minuten mit einer Spritze zugegeben. Die schwach gelbe Lösung wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 4,4'-Dimethylbipyridin (2,00 g, 10,9 mmol, 1,00 Äq.) in 40 mL THF zugegeben. Die sich bildende dunkelbraune Suspension wird eine h bei RT gerührt und anschließend 1,2-Dibromethan (470  $\mu$ L, 1,02 g, 5,43 mmol, 0,50 Äq.) über einen Zeitraum von ca. 10 Minuten langsam zugetropft. Die graue Suspension wird über Nacht gerührt und das Lösungsmittel am folgenden Tag unter vermindertem Druck entfernt. Der zurückbleibende weiße Feststoff wird aus 65mL Ethanol umkristallisiert. Man erhält 1,2-Bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]ethan (3,86 g, 97%) als weißen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.44 (s, 6 H), 3.10 (s, 4 H), 7.10 – 7.16 (m, 4 H), 8.26 – 8.30 (m, 4 H), 8.50 – 8.58 (m, 4 H).

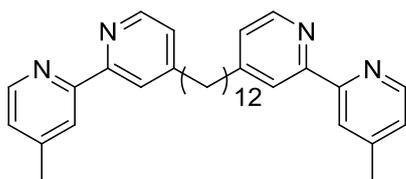
$^{13}\text{C-NMR}$ : (91 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 21.2, 29.9, 35.3, 36.1, 121.2, 121.3, 122.1, 123.8, 123.9, 124.7, 124.8, 148.3, 148.8, 149.0, 149.2, 150.9, 155.7, 156.3.

Elementaranalyse: ber.: C 78.66%, H 6.05%, N 15.29%.  
gef.: C 78.26%, H 6.35%, N 14.71%.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.<sup>[66]</sup>

## Experimenteller Teil

### 1,2-Bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]dodecan



Diisopropylamin (1,53 ml, 1,09 g, 10,9 mmol, 1,00 Äq.) wird in 30 mL THF gelöst und 2,35 mM *n*-Butyllithium (4,52 ml, 10,9 mmol, 1,00 Äq.) wird zugetropft und anschließend eine h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (2,00 g, 10,9 mmol, 1,00 Äq.) in 40 mL THF bei 0°C zugegeben und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 2 h wird 1,10-Dibromodecan (3,26 g, 10,9 mmol) zugegeben und die Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Unter vermindertem Druck wird THF entfernt und es werden 150 mL DCM zugegeben. Die organische Phase wird nacheinander mit Wasser, gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Brine gewaschen. Die DCM-Lösung wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und filtriert. DCM wird unter vermindertem Druck entfernt woraufhin ein gelber Feststoff erhalten wird. Der Feststoff wird mit Pentan (200 ml) und Diethylether (350 ml) gewaschen und schließlich zweimal aus Ethanol kristallisiert. Man erhält das gewünschte Produkt als weißen kristallinen Feststoff (2,23 g, 41%).

<sup>1</sup>H-NMR: (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 1.18 – 1.35 (m, 16H), 1.66 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 4H), 2.41 (s, 6H), 2.66 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 4H), 7.11 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.4 Hz, 4H), 8.21 (s, 4H), 8.52 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.4 Hz, 4H).

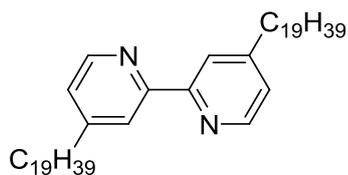
<sup>13</sup>C-NMR: (91 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 21.0, 29.2, 29.3, 29.4, 35.4, 121.2, 121.0, 123.8, 124.5, 148.1, 148.7, 153.0, 155.8.

Elementaranalyse: ber.: C 80.59%, H 8.35%, N 11.06%.  
gef.: C 79.32%, H 8.18%, N 10.62%.

ESI-MS (Isopropylalkohol): m/z = 507 (M+H)<sup>+</sup>.

## Experimenteller Teil

### 4,4'-Dinonadecyl-2,2'-bipyridin



Unter Argonatmosphäre wird Diisopropylamin (1,26 g, 12,5 mmol, 2.30 Äq.) in 15 mL absolutem THF gelöst. Über eine Spritze wird *n*-Butyllithium (12,5 mmol; 2,30 Äq.) über einen Zeitraum von 15 Minuten zugegeben. Man lässt die schwach gelbe Lösung 30 Minuten bei RT rühren und fügt anschließend 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (1,00 g, 5,43 mmol, 1,00 Äq.), gelöst in 20 mL absolutem THF, über einen Zeitraum von 10 Minuten zu. Die sich bildende dunkelbraune Suspension wird eine Stunde bei RT gerührt. Anschließend wird *l*-Bromooctadecan (3,98 g, 12,0 mmol, 2,2 Äq.), gelöst in 20 mL absolutem THF, über einen Zeitraum von ca. 10 Minuten zugetropft. Nach 15 Minuten entsteht in der dunkelbraunen Suspension langsam ein farbloser Feststoff. Die Mischung wird über Nacht gerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser und THF gewaschen und getrocknet. Die trübe Mutterlauge wird vom Lösungsmittel befreit und der braune Feststoff aus ca. 20 mL siedendem THF umkristallisiert. Man erhält 4,4'-Dinonadecyl-2,2'-bipyridin (1,85 g, 49%) als weißen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 0.87 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 6H); 1.25 – 1.31 (m, 64H); 1.63 – 1.73 (m, 4H); 2.69 (t, 4H); 7.12 – 7.18 (m, 2H); 8.23 (s, 2H); 8.54 – 8.58 (m, 2H).

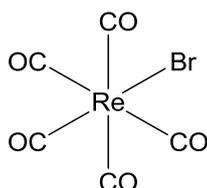
$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 14.48; 23.05; 29.68; 29.88; 30.03; 35.89; 121.65; 124.13; 149.15; 153.18; 156.31

Elementaranalyse: ber.: C 83.65%, H 12.28%, N 4.06%  
gef.: C 83.35%, H 12.74%, N 3.91%

### 3. Synthese der Komplexe

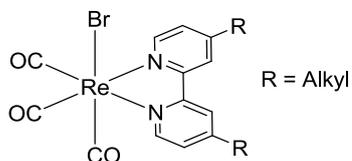
#### 3.1 Rheniumkomplexe

##### **Pentacarbonylrheniumbromid**



Unter Argonatmosphäre wird Dirheniumdecarboxyl (1,09 g, 1,67 mmol, 1,00 Äq.) in 36 mL absolutem Dichlormethan gelöst. Anschließend werden 85 µl Brom (265 mg, 1,65 mmol, 0,99 Äq.) zugegeben. Man tropft so lange weiteres Brom hinzu, bis eine schwach gelbliche Färbung bestehen bleibt. Nach ca. 40 Minuten wird der gebildete weiße Feststoff vom Lösungsmittel befreit. Das Produkt wird im Vakuum ( $2,0 \cdot 10^{-2}$  mbar) bei  $100^\circ\text{C}$  sublimiert. Man erhält Pentacarbonylrheniumbromid (1,20 g, 89%) als weißen, kristallinen Feststoff.

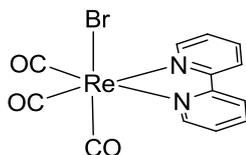
##### **Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Verbindungen des Typs [(bpy)Re(CO)<sub>3</sub>Br]**



Unter Argonatmosphäre werden 1,00 Äq. Pentacarbonylrheniumbromid und 1,03 Äq. Bipyridin-Ligand in einem 10 mL Schlenkkolben mit 1,5 mL Toluol versetzt. Die Mischung wird unter gelindem Rückfluss erhitzt, wobei sich eine hellgelbe Suspension bildet. Nach 3 h lässt man abkühlen und entfernt das Toluol im Vakuum. Der erhaltene gelbe Feststoff wird dreimal mit je 5 mL Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

## Experimenteller Teil

### **[(bpy)Re(CO)<sub>3</sub>Br]**



Nach der allgemeinen Vorschrift wird Pentacarbonylrheniumbromid (102 mg, 250  $\mu\text{mol}$ ; 1,00 Äq.) mit 2,2'-Bipyridin (48,0 mg, 310  $\mu\text{mol}$ ; 1,03 Äq.) zur Reaktion gebracht. Man erhält Rhenium-(2,2'-bipyridin)-triscarbonylbromid (115 mg, 91%) als gelben Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, DMSO):  $\delta$  [ppm] = 7.74 – 7.78 (m, 2H); 8.31 – 8.36 (m, 2H); 8.75 – 8.84 (m, 2H); 9.00 – 9.04 (m, 2H).

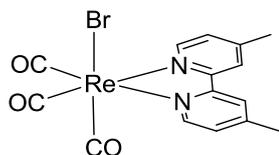
Elementaranalyse: ber.: C 30,84%, H 1,59%, N 5,53%  
gef.: C 30,85%, H 2,04%, N 5,50%

UV/vis (DMSO)  $\lambda_{\text{max}} = 371 \text{ nm}$

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur publizierten Werten überein.<sup>[31]</sup>

## Experimenteller Teil

### **[(dmb)Re(CO)<sub>3</sub>Br] (1)**



Nach der allgemeinen Vorschrift wird Pentacarbonylrheniumbromid (126 mg, 310  $\mu\text{mol}$ ; 1,00 Äq.) mit 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (59,0 mg, 320  $\mu\text{mol}$ ; 1,03 Äq.) zur Reaktion gebracht. Man erhält Rhenium-(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridin)-triscarbonylbromid (151 mg, 91%) als gelben Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, DMSO):  $\delta$  [ppm] = 2.48 (s, 6H), 7.55 – 7.58 (m, 2H); 8.61 (s, 2H); 8.81 – 8.35 (m, 2H).

<sup>13</sup>C-NMR (91 MHz, DMSO):  $\delta$  [ppm] = 20.7, 124.69, 128.1, 152.0, 152.1, 154.7.

Elementaranalyse: ber.: C 33,71%, H 2,26%, N 5,24%  
gef.: C 33,85%, H 2,42%, N 5,15%

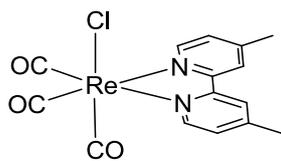
ESI-MS (ACN):  $m/z = 557$  (M+Na)<sup>+</sup>.

UV/vis:  $\lambda_{\text{max}}$  (DMF) = 368 nm  
( $\epsilon = 3.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ ).

ATR-IR:  $\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1} = 2017, 1884, 1865$ .

## Experimenteller Teil

### [(dmb)Re(CO)<sub>3</sub>Cl]



Nach der allgemeinen Vorschrift wird 4,4'-Dimethylbipyridin (188 mg, 1,02 mmol, 1,02 Äq.) mit Pentacarbonylrheniumchlorid (362 mg, 1,00 mmol, 1,00 Äq.) zur Reaktion gebracht. Man erhält [ReCl(CO)<sub>3</sub>(dmb)] (439 mg, 89%) als gelben Feststoff.

Elementaranalyse:

ber.: C 36.75%, H 2.45%, N 5.70%.

gef.: C 37.24%, H 2.77%, N 5.83%.

<sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, MeCN):

$\delta$  [ppm] = 2.33 (s, 6H), 7.08 – 7.30 (m, 2H);

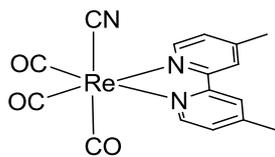
8.05 (s, 2H); 8.52 – 8.66 (m, 2H).

ESI-MS (ACN):

$m/z = 455$  (M-Cl)<sup>+</sup>.

## Experimenteller Teil

### **[(dmb)]Re(CO)<sub>3</sub>(CN)]**



[ReCl(CO)<sub>3</sub>(dmb)] (245 mg, 500  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) wird in einem Schlenkrohr vorgelegt in 25 mL absolutem Aceton gelöst und AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (129 mg, 500  $\mu$ mol, 1,00 Äq.) zugegeben. Die Mischung wird eine h lang unter Rückfluss erhitzt und die entstehende klare gelbe Lösung wird durch Tauchfiltration von dem sich bildenden weißen Niederschlag (AgCl) abgetrennt. Nach Zugabe von Zyankali (164 mg, 2,50 mmol, 5,00 Äq.) in 1 mL Wasser wird die orangefarbene Lösung für weitere 3 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wird in 50mL DCM aufgenommen, zurück bleibt lediglich unverbrauchtes KCN als weißer Feststoff. Die Lösung wird wiederum mittels Tauchfiltration entfernt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene orangefarbene Feststoff wird mit Wasser, Wasser/Aceton (10:1) und Ether (je 1 x 6 mL) gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Man erhält [Re(CN)(CO)<sub>3</sub>(dmb)] (175 mg, 73%) als orangen Feststoff.

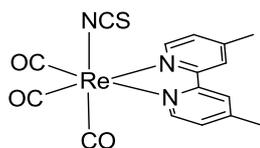
Elementaranalyse:

ber.: C 39.82%, H 2.59%, N 7.47%.

gef.: C 41.14%, H 3.85%, N 6.92%.

## Experimenteller Teil

### [(dmb)Re(CO)<sub>3</sub>(NCS)] (2)



[ReCl(CO)<sub>3</sub>(dmb)] (397 mg, 810  $\mu$ mol, 1,00 Äq.) und Natriumthiocyanat (6.57 g, 81,1 mmol, 100 Äq.) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und in 300 mL Wasser/EtOH (1:1 v/v) gelöst. Die entstehende Lösung wird unter Argonatmosphäre 12 h unter Rückfluss erhitzt und der ausfallende Feststoff abfiltriert. Der gelbe Feststoff wird mit Wasser gewaschen (4 x 50 mL) und in Dichlormethan aufgenommen und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Feststoff wird mit Diethylether gewaschen (6 x 40 mL) und am Hochvakuum getrocknet. Man erhält [Re(NCS)(CO)<sub>3</sub>(dmb)] (219 mg, 83%) als gelben Feststoff.

Elementaranalyse: ber.: C 37.49%, H 2.36%, N 8.20%, S 6.26%.

gef.: C 37.10%, H 2.32%, N 8.23%, S 6.10%.

<sup>1</sup>H-NMR: (360 MHz, DMSO):  $\delta$  (ppm) = 2.42 (s, 6H), 3.13 (s, 4H), 7.10 – 7.12 (m, 4H), 7.52 – 7.58 (m, 4H), 8.60 – 8.69 (m, 4H).

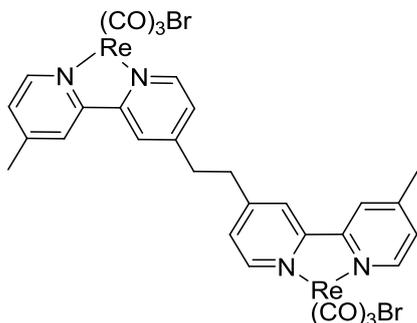
ESI-MS (ACN): m/z = 1089 (M+Na)<sup>+</sup>.

UV/vis:  $\lambda_{\text{max}}$  (DMF) = 368 nm  
( $\epsilon = 7.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ ).

ATR-IR:  $\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1} = 2018, 1886$  (br).

## Experimenteller Teil

### **[{ReBr(CO)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(μ-1,2-bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]ethan)] (3)**



Rheniumpentacarbonylbromid (102 mg, 250 μmol, 1.00 Äq.) und 1,2-Bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]ethan (45,1 mg, 120 μmol, 0,50 Äq.) werden unter Argonatmosphäre in 5 mL Toluol gelöst und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Die gelbe Lösung wird für weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt und der ausgefallene gelbe Feststoff mit Toluol (3 x 5 mL) gewaschen und anschließend am Hochvakuum getrocknet. Man erhält [{ReBr(CO)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(μ-1,2-bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]ethan)] (109 mg, 85%) als gelben Feststoff.

Elementaranalyse:

ber.: C 33.78%, H 2.08%, N 5.25%.

gef.: C 34.31%, H 2.24%, N 5.20%.

<sup>1</sup>H-NMR: (360 MHz, DMSO):

δ (ppm) = 2.42 (s, 6H), 3.13 (s, 4H), 7.08 – 7.12 (m, 4H), 7.51 – 7.58 (m, 4H), 8.60 – 8.64 (m, 4H).

ESI-MS (ACN):

m/z = 1089 (M+Na)<sup>+</sup>.

UV/vis:

λ<sub>max</sub> (DMF) = 368 nm

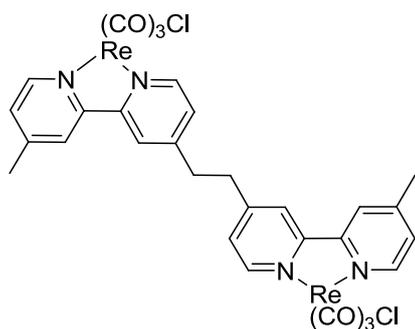
(ε = 7.5 x 10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>M<sup>-1</sup>).

ATR-IR:

ν(CO)/cm<sup>-1</sup> = 2018, 1886 (br).

## Experimenteller Teil

### [ReCl(CO)<sub>3</sub>(μ-1,2-bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]ethan)]



Pentacarbonylrheniumchlorid (300 mg, 830 μmol, 1,00 Äq.) und 1,2-Bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]ethan (310 mg, 860 μmol, 1,02 Äq.) werden in ein Schlenkrohr eingewogen und in 3,5 mL Toluol gelöst. Die farblose Lösung wird 4 h unter Rückfluss erhitzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene gelbe Niederschlag wird mit einer Spritze von der überstehenden Lösung getrennt, mit Toluol (3 x 2 mL) gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Man erhält [ReCl(CO)<sub>3</sub>(μ-1,2-bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]ethan)] (484 mg, 86%) als gelben Feststoff.

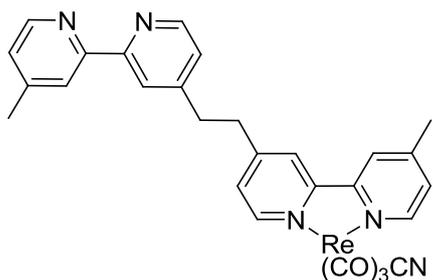
Elementaranalyse:

ber.: C 48.25%, H 3.30%, N 8.34%.

gef.: C 47.17%, H 3.70%, N 7.34%.

## Experimenteller Teil

### [Re(CN)(CO)<sub>3</sub>(1,2-bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]ethan)]·2.5 H<sub>2</sub>O



[ReCl(CO)<sub>3</sub>(1,2-bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]ethan)] (336 mg, 500 μmol, 1,00 Äq.) wird unter Argonatmosphäre in 180 mL absolutem Aceton gelöst und AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (128 mg, 500 μmol, 1,00 Äq.) zugegeben. Die Lösung wird 2 h unter Rückfluss erhitzt und der ausgefallene Silberchloridniederschlag mittels Tauchfiltration von der entstandenen gelben Flüssigkeit entfernt. Die Lösung wird mit Zyankali (163 mg, 2,50 mmol, 5,00 Äq.) in 1 mL Wasser versetzt und die Mischung über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Am darauf folgenden Tag wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der verbleibende, rotorange Feststoff in 50 mL Dichlormethan aufgenommen. Durch erneute Tauchfiltration wird die Lösung vom zurückbleibenden weißen KCN-Rückstand abgetrennt und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Das erhaltene Öl wird mit 20 mL Et<sub>2</sub>O versetzt und erneut am Vakuum getrocknet. Es bleibt ein gelber Feststoff zurück, der mit Wasser (2 x 2 mL) und Wasser/Aceton (10:1, 2 x 2 mL) gewaschen wird. Man erhält [Re(CN)(CO)<sub>3</sub>(1,2-bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]ethan)]·2,5 H<sub>2</sub>O (267 mg, 76%) als orangen Feststoff.

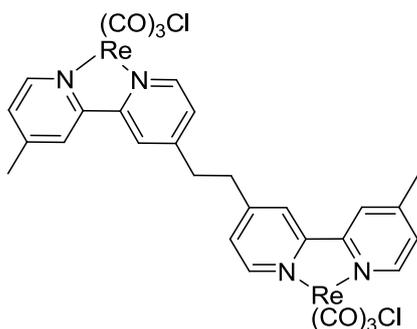
Elementaranalyse:

ber.: C 47.52%, H 3.85%, N 9.90%.

gef.: C 46.52%, H 3.94 %, N 7.53%.

## Experimenteller Teil

### **[{ReCl(CO)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(μ-1,2-bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]ethan)]**



Pentacarbonylrheniumchlorid (551 mg, 1,52 mmol, 2,00 Äq.) und 1,2-Bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]ethan (515 mg, 780 μmol, 1,03 Äq.) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und in 8 mL Toluol gelöst. Die Lösung wird für 3 h unter Rückfluss erhitzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag wird der ausgefallene gelbe Feststoff mit Toluol (3 x 2 mL) gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Es wird [{ReCl(CO)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(μ-1,2-bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]ethan)] (454 mg, 91%) als gelber Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR: (360 MHz, DMSO): δ (ppm) = 2.42 (s, 6 H), 3.13 (s, 4 H), 7.08 – 7.14 (m, 4H), 7.52 – 7.57(m, 4H), 8.58 – 8.62 (m, 4H).

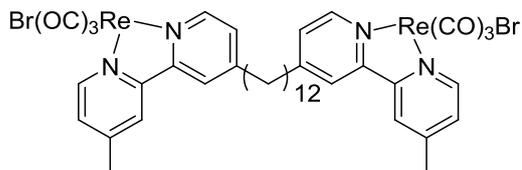
Elementaranalyse: ber.: C 36.85%, H 2.27%, N 5.73%.  
gef.: C 40.94%, H 2.94%, N 5.79%.

ESI-MS (ACN): m/z = 1001 (M+Na)<sup>+</sup>

UV/vis: λ<sub>max</sub> (DMF) = 368 nm  
(ε = 7.5 x 10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>M<sup>-1</sup>).

## Experimenteller Teil

### [{ReBr(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(μ-1,2-bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]dodecan)] (4)



Re(CO)<sub>5</sub>Br (300 mg, 738 μmol, 2,00 Äq.) und 1,2-bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]dodecan (191 mg, 377 μmol, 1,02 Äq.) wurden in 7 mL Toluol gelöst. Die Lösung wurde 12 h am Rückfluss gekocht. Nach 30 Minuten färbt sich die Lösung gelb und das Produkt fällt aus. Nach 12 h wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Niederschlag wird filtriert und mit Toluol (2 x 6 ml) und Diethylether (1 x 5 ml) gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum erhält man das gewünschte Produkt (304 mg, 68%).

<sup>1</sup>H-NMR: (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 1.21 – 1.35 (m, 16H), 1.64 – 1.72 (m, 4H), 2.41 (s, 6H), 2.76 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz, 4H), 7.19 - 7.32 (m, 4H), 7.94 (s, 2H), 7.96 (s, 2H) 8.83 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.3 Hz, 4H).

<sup>13</sup>C-NMR: (91 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 22.0, 29.9, 30.4, 35.9, 123.2, 127.8, 134.3, 151.1, 153.1, 155.2.

Elementaranalyse  
ber.: C 39.80%, H 3.51%, N 4.64%.  
gef.: C 40.37%, H 3.79%, N 4.52%.

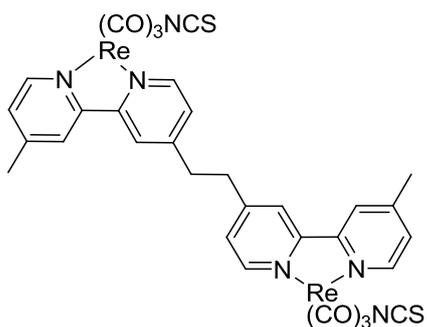
ESI-MS (ACN): m/z = 1229 (M+Na)<sup>+</sup>.

UV/vis: λ<sub>max</sub> (DMF) = 368 nm (ε = 7.4 x 10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>M<sup>-1</sup>).

ATR-IR: ν(CO) [cm<sup>-1</sup>] = 2017, 1885, 1865.

## Experimenteller Teil

### [{Re(NCS)(CO)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(μ-1,2-bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]ethan)] (5)



[{ReCl(CO)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(μ-1,2-bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]ethan)] (51 mg, 50,0 μmol, 1,00 Äq.) und NaSCN (0,88 g, 10,9 mmol, 218 Äq.) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und 30 mL H<sub>2</sub>O/EtOH (1:1 v/v) zugegeben. Die Lösung wird über Nacht unter Rückfluss erhitzt und mit DCM extrahiert (4 x 40 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen (6 x 50 mL) und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wird mit Toluol/Et<sub>2</sub>O (1:3 v/v) (2 x 2 mL) und Diethylether (4 x 2 mL) gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Man erhält [{Re(NCS)(CO)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(μ-1,2-bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]ethan)] (42,7 mg, 83%) als gelben Feststoff.

Elementaranalyse:

ber.: C 37.57%, H 2.1 %, N 8.21%.

gef.: C 39.48%, H 2.44%, N 9.76%.

ESI-MS (ACN):

m/z = 1047 (M+Na+CH<sub>3</sub>CN)<sup>+</sup>.

UV/vis:

λ<sub>max</sub> (DMF) = 368 nm

(ε = 7.8 x 10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>M<sup>-1</sup>).

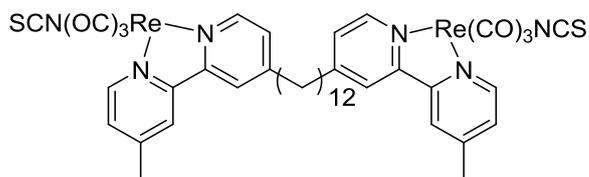
ATR-IR:

ν(CO)/cm<sup>-1</sup> = 2018, 1893 (br);

ν(NCS)/cm<sup>-1</sup> = 2091.

## Experimenteller Teil

### [{Re(NCS)(CO)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(μ-1,2-bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]dodecan)] (6)



[{ReCl(CO)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(μ-1,2-bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]dodecane)] (310 mg, 277 μmol, 1.00 Äq.) und Natriumthiocyanat (4,84 g, 55,3 mmol, 200 Äq.) werden in 200 mL H<sub>2</sub>O/EtOH (1:1 v/v) gelöst und 16 h am Rückfluss gekocht. Nach 16 h wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Niederschlag wird filtriert und mit Wasser (4 x 250 mL) und Diethylether (6 x 80 mL) gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erhält man das gewünschte Produkt (232 mg, 72%).

<sup>1</sup>H-NMR: (360 MHz, Aceton): δ [ppm] = 1.29 – 1.38 (m, 12H), 1.74 – 1.82 (m, 4H), 2.61 – 2.64 (m, 4H), 2.81 (s, 6H), 2.84 – 2.93 (m, 4H), 7.64 – 7.84 (m, 4H), 8.56 (s, 2H), 8.64 (s, 2H), 8.89 – 8.98 (m, 4H).

Elementaranalyse: ber.: C 43.36%, H 3.64%, N 7.22%,  
gef.: C 43.37%, H 3.76%, N 6.48%.

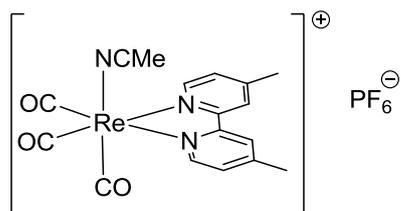
ESI-MS (ACN): m/z = 1187 (M+Na)<sup>+</sup>.

UV/vis: λ<sub>max</sub> (DMF) = 368 nm  
(ε = 7.5 x 10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>M<sup>-1</sup>).

ATR-IR: ν(CO) [cm<sup>-1</sup>] = 2018, 1893, 1892;  
ν(NCS) [cm<sup>-1</sup>] = 2091.

## Experimenteller Teil

### **[(dmb)Re(CO)<sub>3</sub>(NCMe)(PF<sub>6</sub>)] (7)**



Unter Argonatmosphäre werden [ReCl(CO)<sub>3</sub>(dmb)] (515 mg, 1,05 mmol, 1,00 Äq.) und AgClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (244 mg, 1,08 mmol, 1,03 Äq.) in 80 mL Acetonitril gelöst und 12 h lang unter Rückfluss erhitzt. Die entstehende gelbe Lösung wird durch Tauchfiltration von dem weißen Silberchloridniederschlag abgetrennt und mit 20 mL konzentrierter NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>-Lösung versetzt. Die Lösung wird unter vermindertem Druck eingengt, der ausgefallene gelbe Niederschlag mit Wasser (2 x 30 mL) gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Man erhält [Re(NCMe)(CO)<sub>3</sub>(dmb)] (519 mg, 77%) als gelben Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR: (360 MHz, DMSO): δ [ppm] = 2.04 (s, 3 H), 2.47 (s, 6 H), 7.64 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.62 Hz), 8.64 (s, 2 H), 8.91 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.65 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR: (91 MHz, DMSO): δ [ppm] = 1.6, 21.6, 125.6, 129.4, 153.2, 154.2, 155.4.

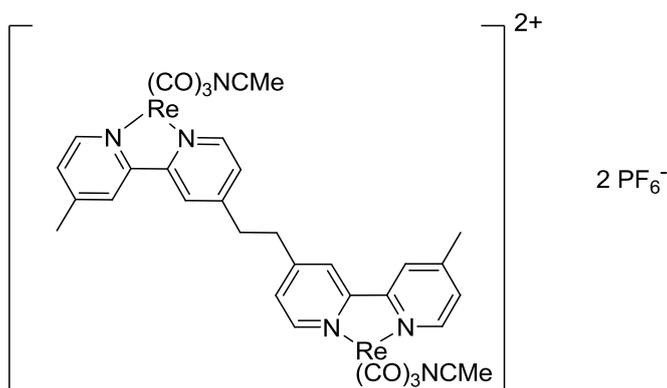
Elementaranalyse: ber.: C 31.88%, H 2.36%, N 6.56%.  
gef.: C 31.48%, H 2.32%, N 6.87%.

IR: ν (CO) [cm<sup>-1</sup>] = 2032, 1933, 1914.

UV/vis: λ<sub>max</sub> (DMF) = 318 nm  
(ε = 9.8 x 10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>M<sup>-1</sup>).

## Experimenteller Teil

### $[\{\text{Re}(\text{NCMe})(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-1,2-bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]ethan})](\text{PF}_6)_2$ (**8**)



$[\{\text{ReCl}(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-1,2-bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]ethan})]$  (961 mg, 980  $\mu\text{mol}$ , 1,00 Äq.) und  $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (456 mg, 2,02 mmol, 2,06 Äq.) werden in einem Schlenkkolben vorgelegt und 70 mL Acetonitril zugegeben. Die Suspension wird 12 h unter Rückfluss erhitzt und die entstandene gelbe Lösung mittels Tauchfiltration vom entstandenen weißen Silberchloridrückstand getrennt und mit konzentrierter wässriger  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ -Lösung versetzt. Die gelbe Flüssigkeit wird unter vermindertem Druck eingeeengt, der entstandene Feststoff mit Wasser (3 x 20 mL) gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Man erhält  $[\{\text{Re}(\text{NCMe})(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-1,2-bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]ethan})](\text{PF}_6)_2$  965 mg, 77%) als gelben Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ : (360 MHz, DMSO):  $\delta$  [ppm] = 2.07 (s, 6 H), 2.48 – 2.52 (m, 4 H), 2.57 (s, 6 H), 7.78 (m, 4 H), 8.81 (d, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz), 8.92 (d, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ : (91 MHz, DMSO):  $\delta$  [ppm] = 1.6, 21.6, 34.7, 118.5, 124.8, 125.5, 128.6, 129.5, 153.7, 154.2, 155.3, 156.1, 192.5, 196.9.

ATR-IR:  $\nu(\text{CO})$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2032, 1933, 1914.

Elementaranalyse: ber.: C 31.93%, H 2.21%, N 6.57%.  
gef.: C 31.91%, H 2.23%, N 7.06%.

## Experimenteller Teil

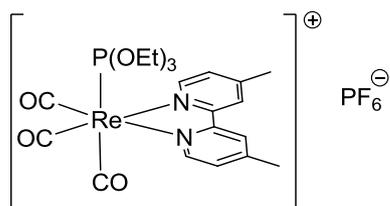
UV/vis:

$$\lambda_{\max}(\text{DMF}) = 318 \text{ nm}$$

$$(\varepsilon = 19.9 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}).$$

## Experimenteller Teil

### [(dmb)(Re(CO)<sub>3</sub>(P(OEt)<sub>3</sub>)] (9)



[Re(CH<sub>3</sub>CN)(CO)<sub>3</sub>(dmb)] (200 mg, 310 μmol, 1,00 Äq.) und Triethylphosphit (2,83 mL, 2,74 g, 16,5 mmol, 53,2 Äq.) werden unter Argonatmosphäre in 40 mL THF gelöst und für 12 h unter Rückfluss erhitzt. Die entstehende gelbe Lösung wird unter vermindertem Druck eingeeengt und der ausfallende gelbe Feststoff mit Ether (3 x 5 mL) gewaschen. Nach Trocknung am Vakuum erhält man [Re(P(OEt)<sub>3</sub>)(CO)<sub>3</sub>(dmb)] (178 mg, 89%) als gelben Feststoff.

Elementaranalyse:

ber.: C 32.94%, H 3.55%, N 3.66%.

gef.: C 33.24%, H 3.45%, N 3.93%.

ATR-IR:

$\nu$  (CO) [cm<sup>-1</sup>] = 2038, 1948, 1917.

UV/vis:

$\lambda_{\text{max}}$  (DMF) = 315 nm

( $\epsilon$  = 10.2 x 10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>M<sup>-1</sup>).

<sup>1</sup>H-NMR: (360 MHz, DMF):

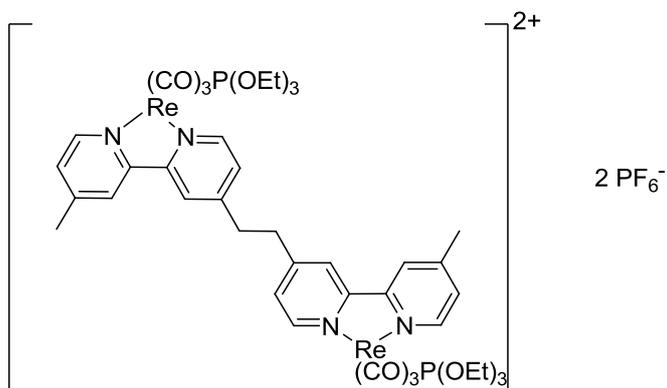
$\delta$  [ppm] = 9.06 (2H, d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz), 8.85 (2H, s), 7.78 (2H, d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz), 3.92 (6H, quin, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz), 2.67 (6H, s), 1.05 (9H, t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR: (91 MHz, DMF):

$\delta$  [ppm] = 157.2, 154.9, 154.5, 130.0, 126.4, 63.7, 21.7, 16.5, 16.4.

## Experimenteller Teil

### **[{Re(CO)<sub>3</sub>(P(OEt)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-1,2-bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]ethan)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (10)**



[{Re(CH<sub>3</sub>CN)(CO)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(μ-linklig)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (200 mg, 160 μmol, 1,00 Äq.) werden in 40 mL THF gelöst und P(OEt)<sub>3</sub> (2,80 mL, 2,71 g, 16,3 mmol, 100 Äq.) wird zugegeben. Die Lösung wird über Nacht unter Rückfluss erhitzt und am Folgetag unter vermindertem Druck eingengt. Das erhaltene gelbe Öl wird mit 20 mL Ether versetzt und der ausfallende gelbe Feststoff von der überstehenden Lösung getrennt. Das Produkt wird mit Ether gewaschen (2 x 10 mL) und am Hochvakuum getrocknet. Man erhält [{Re(CO)<sub>3</sub>(P(OEt)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-1,2-bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]ethan)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (198 mg, 81%) als gelben Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR: (360 MHz, DMF): δ [ppm] = 9.06 (4H, d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.2 Hz), 8.85 (4H, s), 7.78 (4H, d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.2 Hz), 3.92 (12H, quin, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 7.2 Hz), 2.67 (6H, s), 2.60 (m, 4H), 1.05 (18H, t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.2 Hz).

<sup>31</sup>P-NMR (145.7 MHz, DMF): 33.1, 9.16, 0.41.

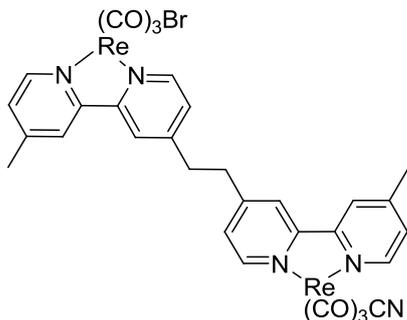
Elementaranalyse: ber.: C 33.56%, H 3.49%, N 3.73%.  
gef.: C 34.11%, H 3.55%, N 3.67%.

ATR-IR: ν (CO)/cm<sup>-1</sup> = 2037, 1949, 1911.

UV/vis: λ<sub>max</sub> (DMF) = 315 nm  
(ε = 21.8 x 10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>M<sup>-1</sup>).

## Experimenteller Teil

### **[{ReBr(CO)<sub>3</sub>}{Re(CN)(CO)<sub>3</sub>}(μ-1,2-bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]ethan)]** **(11)**



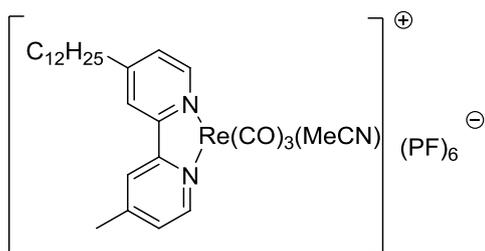
[Re(CN)(CO)<sub>3</sub>(1,2-bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]ethan)] (132 mg, 0.20 mmol, 1.00 Äq.) und Pentacarbonylrheniumbromid (84.2 mg, 0.20 mmol, 1.00 Äq.) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und 20 mL Toluol/Chlorbenzol/DMF (2:1:1 v/v/v) zugegeben. Die Lösung wird über Nacht unter Rückfluss erhitzt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aus dem erhaltenen gelben Öl wird mit Et<sub>2</sub>O ein gelber Feststoff ausgefällt und die überstehende Lösung abgenommen. Der erhaltene Feststoff wird mit Toluol (3 x 2 mL) und Et<sub>2</sub>O (2 x 2 mL) gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Man erhält [{ReBr(CO)<sub>3</sub>}{Re(CN)(CO)<sub>3</sub>}(μ-1,2-bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]ethan)] (157 mg, 74%) als orangen Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR: (360 MHz, DMSO): δ [ppm] = 2.56 (m, 6 H), 2.77 (s, 2 H), 2.89 (s, 2 H), 7.62 (s, 2 H), 7.72 (s, 2 H), 8.62 (s, 2 H), 8.76 (m, 2 H), 8.84 (s, 2 H), 8.91 (s, 2 H).

Elementaranalyse: ber.: C 35.20%, H 2.57%, N 6.62%.  
gef.: C 34.11%, H 2.45%, N 5.44%.

## Experimenteller Teil

### [Re(NCMe)(CO)<sub>3</sub>(4-dodecyl-4'-methyl-2,2'-bipyridin)](PF<sub>6</sub>) (12)



[ReCl(CO)<sub>3</sub>(4-dodecyl-4'-methyl-2,2'-bipyridin)] (631 mg, 980 μmol, 1,00 Äq.) und AgClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (228 mg, 1,01 mmol, 1,03 Äq.) werden in einem Schlenkkolben vorgelegt und 70 mL Acetonitril werden zugegeben. Die Suspension wird 12 h unter Rückfluss erhitzt und die entstandene gelbe Lösung mittels Tauchfiltration vom entstandenen weißen Silberchloridrückstand getrennt und mit konzentrierter wässriger NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>-Lösung versetzt. Die gelbe Flüssigkeit wird unter vermindertem Druck eingeengt, der entstandene Feststoff mit Wasser (3 x 40 mL) gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Man erhält [Re(NCMe)(CO)<sub>3</sub>(4-dodecyl-4'-methyl-2,2'-bipyridin)](PF<sub>6</sub>) (438 mg, 69%) als gelben Feststoff.

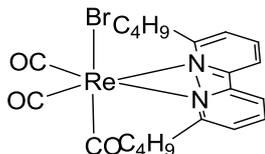
Elementaranalyse:

ber.: C 42.31% H 4.69% N 5.29%

gef.: C 41.41% H 4.81% N 5.69%.

## Experimenteller Teil

### **[(6,6'-dibutyl-2,2'-bipyridin)Re(CO)<sub>3</sub>Br]**



Nach der allgemeinen Vorschrift wird Pentacarbonylrheniumbromid (114 mg, 280  $\mu\text{mol}$ ; 1,0  $\text{\AA}$ q.) mit 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (76,0 mg, 290  $\mu\text{mol}$ ; 1,03  $\text{\AA}$ q.) zur Reaktion gebracht. Man erhalt Rhenium-(6,6'-dibutyl-2,2'-bipyridin)-triscarbonylbromid (146 mg, 86%) als gelben Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO):  $\delta$  [ppm] = 0.92 – 0.98 (m, 6H); 1.42 – 1.50 (m, 4H); 1.73 – 1.83 (m, 4H); 3.30 – 3.33 (m, 4H); 7.71 – 7.78 (m, 2H); 8.17 – 8.22 (m, 2H); 8.50 – 8.54 (m, 2H).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO):  $\delta$  [ppm] = 13.90; 22.02; 31.91; 41.73; 98.72; 122.58; 126.04; 140.44; 157.91; 165.41.

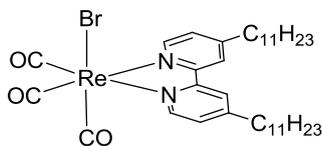
Elementaranalyse: ber.: C 40.78%, H 3.91%, N 4.53%  
gef.: C 40.98%, H 3.90%, N 4.49%

UV/vis (CHCl<sub>3</sub>)  $\lambda_{\text{max}}$  = 335 nm

ATR-IR:  $\nu$  (CO) [cm<sup>-1</sup>] = 2017, 1884, 1865.

## Experimenteller Teil

### **[(4,4'-diundecyl-2,2'-bipyridin)Re(CO)<sub>3</sub>Br]**



Nach der allgemeinen Vorschrift wird Pentacarbonylrheniumbromid (122 mg, 0,30 mmol; 1,0 Äq.) mit 4,4'-Diundecyl-2,2'-bipyridin (158 mg, 340  $\mu$ mol; 1,12 Äq.) zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsdauer wird dabei auf 9 h verlängert. Man erhält Rhenium-(4,4'-diundecyl-2,2'-bipyridin)-triscarbonylbromid (218 mg, 89%) als gelben Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO):  $\delta$  [ppm] = 0.77 – 0.90 (m, 6H); 1.21 – 1.29 – 1.33 (m, 32H); 1.65 – 1.71 (m, 4H); 2.78 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz 4H); 7.44 – 7.70 (m, 2H); 8.53 (s, 2H); 8.76 – 8.82 (m, 2H).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO):  $\delta$  [ppm] = 13.79; 22.06; 28.68; 28.76; 28.96; 34.84; 124.10; 126.99; 152.05; 152.10; 155.07; 155.90

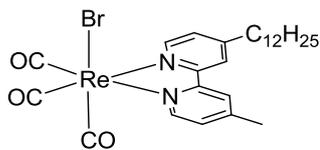
Elementaranalyse: ber.: C 51,59%, H 6,43%, N 3,44%  
gef.: C 50,85%, H 6,60%, N 3,43%

UV/vis (CHCl<sub>3</sub>)  $\lambda_{\max}$  = 327 nm

ATR-IR:  $\nu$  (CO) [cm<sup>-1</sup>] = 2017, 1884, 1865.

## Experimenteller Teil

### [ReBr(CO)<sub>3</sub>(4-dodecyl-4'-methyl-2,2'-bipyridin)] (13)



Nach der allgemeinen Vorschrift wird Re(CO)<sub>5</sub>Br (203 mg, 500 μmol, 1,00 Äq.) mit 4-Dodecyl-4'-methyl-2,2'-bipyridin (173 mg, 510 μmol, 1,02 Äq.) zur Reaktion gebracht. Man erhält [ReBr(CO)<sub>3</sub>(4-dodecyl-4'-methyl-2,2'-bipyridin)] (321 mg, 93%) als gelben Feststoff.

Elementaranalyse:

ber.: C 45.35%, H 4.98%, N 4.07%.

gef.: C 45.70%, H 4.88%, N 4.18%.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

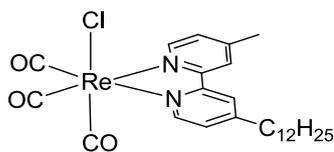
δ [ppm] = 0.84 – 0.90 (m, 3H); 1.26 – 1.36 (m, 18H); 1.70 – 1.74 (m, 2H); 2.48 (s, 3H), 2.77 – 2.84 (m, 2H); 7.30 – 7.35 (m, 2H); 7.95 (s, 2H); 8.88 – 8.92 (m, 2H).

UV/vis (CHCl<sub>3</sub>)

λ<sub>max</sub> = 327 nm

## Experimenteller Teil

### [ReCl(CO)<sub>3</sub>(4-dodecyl-4'-methyl-2,2'-bipyridin)]



Nach der allgemeinen Vorschrift wird 4-Dodecyl-4'-methyl-2,2'-bipyridin (173 mg, 0.51 mmol, 1,02 Äq.) mit Re(CO)<sub>5</sub>Cl (181 mg, 0.50 mmol, 1,02 Äq.) zur Reaktion gebracht. Man erhält [ReCl(CO)<sub>3</sub>(4-dodecyl-4'-methyl-2,2'-bipyridin)] (296 mg, 92%) als gelben Feststoff.

Elementaranalyse:

ber.: C 48.47%, H 5.37%, N 4.35%.

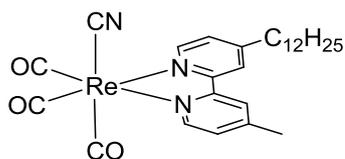
gef.: C 47.43%, H 5.46%, N 4.31%.

UV/vis (CHCl<sub>3</sub>)

$\lambda_{\max} = 327 \text{ nm}$

## Experimenteller Teil

### [Re(CN)(CO)<sub>3</sub>(4-dodecyl-4'-methyl-2,2'-bipyridin)] (14)



In einem Schlenkrohr wird [ReCl(CO)<sub>3</sub>(4-dodecyl-4'-methyl-2,2'-bipyridin)] (323 mg, 500  $\mu$ mol, 1,00 Äq.) vorgelegt und in 25 mL absolutem Aceton gelöst. Nach Zugaben von AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (129 mg, 500  $\mu$ mol, 1,00 Äq.) wird die Mischung für eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Die entstehende klare gelbe Lösung wird durch Tauchfiltration von dem sich bildenden weißen Niederschlag (AgCl) abgetrennt und Zyankali (164 mg, 2,50 mmol, 5,00 Äq.) in 1 mL Wasser zugegeben. Die orangefarbene Lösung wird für weitere 3 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wird in 50 mL DCM aufgenommen und die Lösung wird wiederum mittels Tauchfiltration abgenommen. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene orangefarbene Feststoff mit Wasser, Wasser/Aceton (10:1) und Ether (je 1 x 6 mL) gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Man erhält [Re(CN)(CO)<sub>3</sub>(4-dodecyl-4'-methyl-2,2'-bipyridin)] (248 mg, 78%) als orangefarbenen Feststoff.

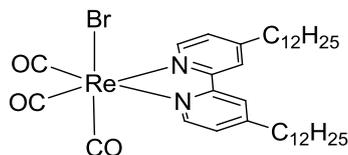
Elementaranalyse:

ber.: C 47.70%, H 5.78%, N 6.18%.

gef.: C 48.66%, H 5.19%, N 5.25%.

## Experimenteller Teil

### [ReBr(CO)<sub>3</sub>(4,4'-didodecyl-2,2'-bipyridin)] (15)



Nach der allgemeinen Vorschrift wird Pentacarbonylrheniumbromid (83,0 mg, 310  $\mu\text{mol}$ ; 1,00 Äq.) mit 4,4'-Didodecyl-2,2'-bipyridin (168 mg, 340  $\mu\text{mol}$ ; 1,12 Äq.) zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsdauer wird dabei auf 9 h verlängert. Man erhält Rhenium-(4,4'-didodecyl-2,2'-bipyridin)-triscarbonylbromid (252 mg, 96%) als gelben Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6H); 1.26 – 1.36 (m, 36H); 1.70 – 1.74 (m, 4H); 2.80 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz 4H); 7.30 – 7.39 (m, 2H); 7.95 (s, 2H); 8.87 – 8.92 (m, 2H).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 14.70; 23.26; 29.86; 30.06; 30.79; 36.29; 123.55; 127.64; 153.36; 156.03; 156.30

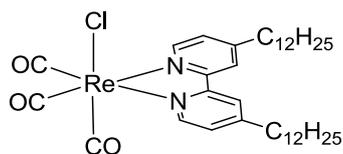
Elementaranalyse: ber.: C 52,72%, H 6,70%, N 3,32%  
gef.: C 53,11%, H 6,71%, N 3,29%

UV/vis (CHCl<sub>3</sub>)  $\lambda_{\text{max}} = 327 \text{ nm}$

ATR-IR:  $\nu$  (CO)/cm<sup>-1</sup> = 2017, 1884, 1865.

## Experimenteller Teil

### [ReCl(CO)<sub>3</sub>(4,4'-didodecyl-2,2'-bipyridin)]



Nach der allgemeinen Vorschrift wird 4,4'-Bis(dodecyl)-2,2'-bipyridin (251 mg, 0,51 mmol, 1,02 Äq.) mit Re(CO)<sub>5</sub>Cl (181 mg, 0,50 mmol, 1,00 Äq.) zur Reaktion gebracht. Man erhält [ReCl(CO)<sub>3</sub>(4,4'-didodecyl-2,2'-bipyridin)] (367 mg, 91%) als gelben Feststoff.

Elementaranalyse:

ber.: C 55.65%, H 7.07%, N 3.51%.

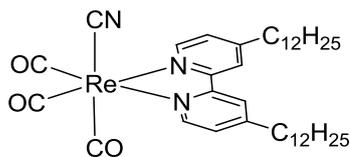
gef.: C 54.98%, H 7.00%, N 3.29%.

UV/vis (CHCl<sub>3</sub>)

$\lambda_{\max} = 327 \text{ nm}$

## Experimenteller Teil

### [Re(CN)(CO)<sub>3</sub>(4,4'-didodecyl-2,2'-bipyridin)] (16)



In einem Schlenkrohr wird [ReCl(CO)<sub>3</sub>(4,4'-didodecyl-2,2'-bipyridin)] (400 mg, 0,50 mmol, 1,00 Äq.) vorgelegt und in 25 mL absolutem Aceton gelöst. Nach Zugabe von AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (129 mg, 0,50 mmol, 1,00 Äq.) wird die Mischung für eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Die entstehende klare gelbe Lösung wird durch Tauchfiltration von dem sich bildenden weißen Niederschlag (AgCl) abgetrennt und Zyankali (164 mg, 2,50 mmol, 5,00 Äq.) in 1 mL Wasser zugegeben. Die orangefarbene Lösung wird für weitere 3 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wird in 50 mL DCM aufgenommen und die Lösung wiederum mittels Tauchfiltration abgenommen. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene orangefarbene Feststoff mit Wasser, Wasser/Aceton (10:1) und Ether (je 1 x 8 mL) gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Man erhält [Re(CN)(CO)<sub>3</sub>(4,4'-didodecyl-2,2'-bipyridin)] (288 mg, 73%) als orangefarbenen Feststoff.

Elementaranalyse:

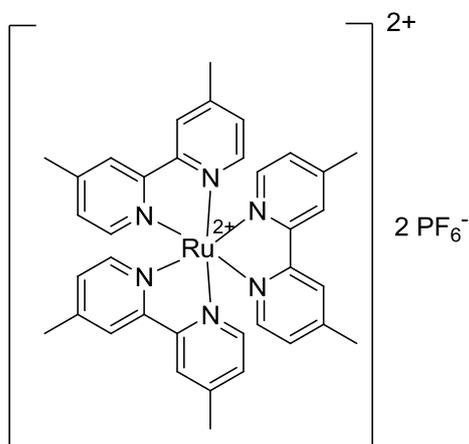
ber.: C 54.72%, H 7.37%, N 5.04%.

gef.: C 53.53%, H 6.86%, N 4.90%.

## Experimenteller Teil

### 3.2 Rutheniumkomplexe

#### **[Ru(dmb)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (17)**



In einem Mikrowellentube wird 4,4'-Bis(methyl)-2,2'-bipyridin (98,6 mg, 0,54 mmol, 3,00 Äq.) und [RuCl<sub>2</sub>(COD)]<sub>n</sub> (50,0 mg, 0,18 mmol, 1,00 Äq.) in 30 mL DMF gelöst. Die entstehende Suspension wird für 45 Minuten bei 120 °C in der Mikrowelle bestrahlt und nach Zugabe von 5 mL Wasser über Nacht bei 76 °C in der Mikrowelle zur Reaktion gebracht. Am darauf folgenden Tag wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der rotbraune, ölige Rückstand in 20 mL EtOH aufgenommen. Nach Lagerung über Nacht bei -16 °C kristallisiert überschüssiger Ligand aus, der mittels Filtration entfernt wird. Die Lösung wird am Vakuum stark eingeeengt und das verbleibende dunkelrote Öl mit ca. 20 mL wässriger NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>-Lösung versetzt. Es fällt ein roter Feststoff aus. Der Kolben wird über Nacht bei -16 °C aufbewahrt und am nächsten Tag die überstehende Lösung mit einer Spritze abgenommen. Der erhaltene tiefrote Feststoff wird mit Wasser (3 x 8 mL) und Diethylether (8 x 2 mL) gewaschen und an Luft getrocknet. Man erhält [Ru(dmb)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (160 mg, 94%) als rotorangen Feststoff.

Elementaranalyse:

ber.: C 45.82%, H 3.85%, N 8.91%.

gef.: C 44.37%, H 4.07%, N 8.59%.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 250 MHz)

δ (ppm): 2.55 (s, 18H), 7.30 (d, 6H, 5.8 Hz), 7.57 (d, 6H, 5.8 Hz), 8.58 (s, 6H).

ESI-MS

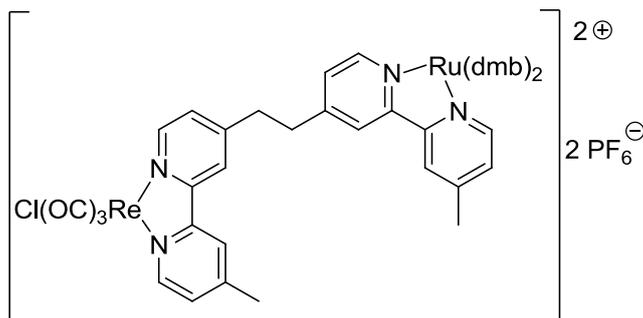
m/z: 327.3 (M-(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>.

## Experimenteller Teil

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.<sup>[95]</sup>

## Experimenteller Teil

### **[{ReCl(CO)<sub>3</sub>}{Ru(dmb)<sub>3</sub>}(μ-1,2-bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]ethan)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (18)**



In einem Mikrowellentube werden 4,4'-Bis(methyl)-2,2'-bipyridin (65,6 mg, 360 μmol, 2,00 Äq.) und [RuCl<sub>2</sub>(COD)]<sub>n</sub> (50,0 mg, 180 μmol, 1,00 Äq.) in 30 mL DMF gelöst. Die entstehende Suspension wird für 45 Minuten bei 120 °C in der Mikrowelle bestrahlt und nach Zugabe von 1,2-bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]ethan (65,2 mg, 180 μmol, 1,00 Äq.) und 5 mL Wasser für 16 h bei 76 °C in der Mikrowelle zur Reaktion gebracht. Am darauf folgenden Tag wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der rotbraune, ölige Rückstand in 2 mL EtOH aufgenommen und säulenchromatographisch (Sephadex LH-20, Ethanol) aufgereinigt. Die mittlere rote Bande wird als Produkt isoliert. Dieses Zwischenprodukt wird als nächstes zusammen mit [Re(CO)<sub>5</sub>Cl] (111 mg, 310 μmol) in entgastem trockenem Ethanol (200 mL) gelöst für 8 h am Rückfluss gekocht. Die so erhaltene rote Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt auf 10 mL Volumen eingeeengt und unter Zugabe von NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> Lösung ausgefällt. Der Niederschlag wird filtiert und säulenchromatographisch (Silica, Laufmittel: MeCN/ H<sub>2</sub>O/ KNO<sub>3</sub> 80/20/0,05 M) aufgereinigt. Man erhält das gewünschte Produkt als roten Feststoff (82,0 mg, 33%).

Elementaranalyse:

ber.: C 41.74%, H 3.43%; N 7.63%.

gef.: C 41.77%, H 3.44% N 7.67%.

<sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CD<sub>3</sub>CN)

δ(ppm): 2.59-2.45 (m, 18H); 3.22-3.26 (m, 4H); 7.16-7.39 (m, 7H); 7.47-7.54 (m, 7H); 8.23-8.35 (m, 8H); 8.76-8.84 (m, 2H).

ESI-MS:

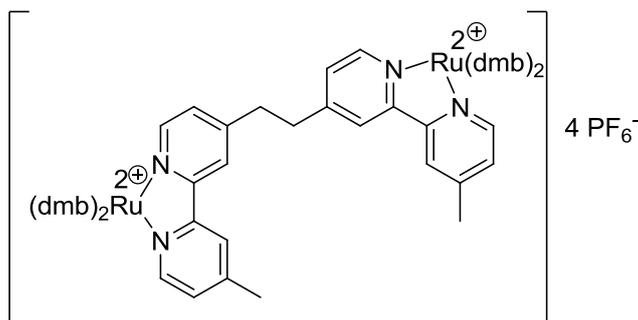
m/z = 571.1 (100%, [M-2(PF<sub>6</sub>)]<sup>2+</sup>).

## Experimenteller Teil

ATR-IR:  $\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}] = 2019, 1911, 1892 (\text{br}).$

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.<sup>[62]</sup>

**[{Ru(dmb)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(μ-1,2-bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]ethan)](PF<sub>6</sub>)<sub>4</sub> (19)**



In einem Mikrowellentube werden 4,4'-Bis(methyl)-2,2'-bipyridin (65,6 mg, 360 μmol, 2,00 Äq.) und [RuCl<sub>2</sub>(COD)]<sub>n</sub> (50,0 mg, 180 μmol, 1,00 Äq.) in 30 mL DMF gelöst. Die entstehende Suspension wird für 45 Minuten bei 120 °C in der Mikrowelle bestrahlt und nach Zugabe von 1,2-bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridyl)]ethan (32,6 mg, 89,0 μmol, 0,50 Äq.) und 5 mL Wasser für 16 h bei 76 °C in der Mikrowelle zur Reaktion gebracht. Am darauf folgenden Tag wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der rotbraune, ölige Rückstand in 20 mL EtOH aufgenommen. Nach Lagerung über Nacht bei -16 °C kristallisiert überschüssiger Ligand aus, der mittels Filtration entfernt wird. Es werden 18 mL wässrige, gesättigte NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>-Lösung zugegeben, sodass ein dunkelroter Feststoff auskristallisiert. Der Kolben wird über Nacht bei -16 °C aufbewahrt und am nächsten Tag die überstehende Lösung mit einer Spritze abgenommen. Der erhaltene rote Feststoff wird mit Wasser (3 x 45 mL) gewaschen und an Luft getrocknet. Man erhält das gewünschte Produkt (205 mg, 62%) als roten Feststoff.

Elementaranalyse:

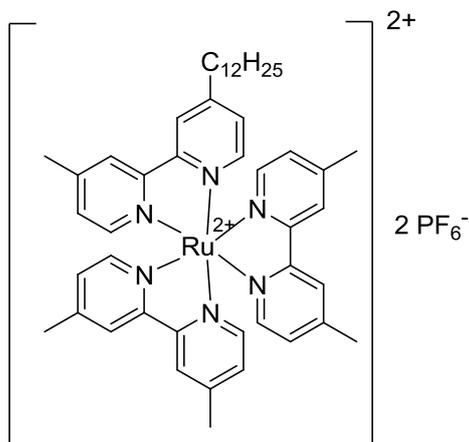
ber.: C 45.87%, H 3.74%, N 8.91%.

gef.: C 45.79%, H 3.96%, N 8.90%

<sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, DMF)

δ(ppm): 2.48-2.55 (m, 30H); 3.22-3.26 (m, 4H); 7.21-7.56 (m, 12H); 7.60-8.00 (m, 12H); 8.26-8.84 (m, 12H).

**[Ru(4-dodecyl-4'-methyl-2,2'-bipyridin)(dmb)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (20)**



In einem Mikrowellentube werden 4,4'-Bis(methyl)-2,2'-bipyridin (65,8 mg, 360  $\mu\text{mol}$ , 2,00 Äq.) und  $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$  (50,0 mg, 180  $\mu\text{mol}$ , 1,00 Äq.) in 30 mL DMF gelöst. Die entstehende Suspension wird für 45 Minuten bei 120 °C in der Mikrowelle bestrahlt und nach Zugabe von 4-Dodecyl-4'-methyl-2,2'-bipyridin (60,4 mg, 180  $\mu\text{mol}$ , 1,00 Äq.) in 5 mL Wasser für 16 h bei 76 °C in der Mikrowelle zur Reaktion gebracht. Am darauf folgenden Tag wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der rotbraune, ölige Rückstand in 30 mL EtOH aufgenommen. Nach Lagerung über Nacht bei -16 °C kristallisiert überschüssiger Ligand aus, der mittels Filtration entfernt wird. Es werden 18 mL wässrige, gesättigte  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ -Lösung zugegeben, sodass ein dunkelroter Feststoff auskristallisiert. Der Kolben wird über Nacht bei -16 °C aufbewahrt und am nächsten Tag die überstehende Lösung mit einer Spritze abgenommen. Der erhaltene rote Feststoff wird mit Wasser (3 x 8 mL) gewaschen und an Luft getrocknet. Man erhält  $[\text{Ru}(4\text{-dodecyl-4'-methyl-2,2'-bipyridin})(\text{dmb})_2](\text{PF}_6)_2$  (176 mg, 90%) als roten Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 0.88-0.84 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, 3H), 1.24 (s, 18 H), 1.65 – 1.68 (m, 2 H), 2.51 (s, 15 H), 2.76 – 2.78 (m, 2 H), 7.21 – 7.24 (m, 6 H), 7.54-7.45 (m, 6 H), 8.21-8.15 (m, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMF, 75 MHz):  $\delta$  (ppm) = 14.7, 21.3, 23.5, 32.8, 126.1, 129.5, 150.8, 152.0, 157.9.

## Experimenteller Teil

Elementaranalyse:

ber.: C 51.41%, H 5.32%, N 7.65%.

gef.: C 51.00%, H 5.96%, N 7.29%.

## Literaturverzeichnis

- [1] (a) H. Arakawa, M. Aresta, J. N. Armor, M. A. Barteau, E. J. Beckman, A. T. Bell, J. E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D. A. Dixon, K. Domen, D. L. DuBois, J. Eckert, E. Fujita, D. H. Gibson, W. A. Goddard, D. W. Goodman, J. Keller, G. J. Kubas, H. H. Kung, J. E. Lyons, L. E. Manzer, T. J. Marks, K. Morokuma, K. M. Nicholas, R. Periana, L. Que, J. Rostrup-Nielsen, W. M. H. Sachtler, L. D. Schmidt, A. Sen, G. A. Somorjai, P. C. Stair, B. R. Stults, W. Tumas, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 953. (b) A. I. Cooper, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 207. (c) C. Bolm, O. Beckmann, O. A. G. Dabard, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 907.
- [2] H. D. Feyer, *Technik heute* **1984**, *7*, 38.
- [3] D. Walther, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **2007**, *55*, 1188.
- [4] (a) M. Aresta, A. Dibenedetto, *Dalton Trans.* **2007**, 2975. (b) T. Sakakura, J.-C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2365. (c) C. Song, *Catalysis Today*. **2006**, *115*, 2.
- [5] M. Aresta (Hrsg.), *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock* (Hrsg.: M. Aresta), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [6] C. Song, *Catal. Today* **2006**, *115*, 2.
- [7] Niels Boeing, *Sonnige Zeiten*, Zeit Wissen Dezember **2011**.
- [8] S. Solomon, D. Quin, M. Manning, M. Marquis, K. Averyt, M. M. B. Tignor, H. Leroy Miller Jr., Z. Chen, *Climate Change* **2007**, *4<sup>th</sup>* Assessment Report of the IPCC.
- [9] R. S. Lindzen, *Quart. J. R. Meteorol. Soc.* 1991, *117*, 651.
- [10] A. A. Lacis, G. A. Schmidt, D. Rind, R. A. Ruedy, *Science* **2010**, *330*, 356.
- [11] L. C. Sabine, *Scienc* **2004**, *305*, 367.
- [12] R. A. Feely, *Science* **2004**, *305*, 362.
- [13] K. Caldeira, M. E. Wicket, *Nature* **2003**, *425*, 356.
- [14] (a) C. Langdon, *Glob. Biogeochem. Cycles* **2003**, *17*, 1011. (b) J.-P. Gattuso, M. Frankignoulle, I. Bourge, S. Romaine, R. W. Buddemeier, *Glob. Planet Change* **1998**, *18*, 37. (c) U. Riebesell, I. Zondervan, B. Rost, P. D. Tortell, R. E. Zeebe, F. M. Morell, *Nature* **2000**, *407*, 634.
- [15] IEA, Executive Conference, *Photoconversion Processes for Recycling CO<sub>2</sub> from the Atmosphere*, Colorado Spring **1990**.

- [16] P. Graziano, *Enzymatic and Model Carboxylation and Reduction Reaction for Carbon Dioxide Utilization*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Niederlande, **1990**.
- [17] M. Aresta, A. Dibenedetto, *Dalton Trans.* **2007**, 2975.
- [18] D. Walther, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **2007**, 55, 1188.
- [19] D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer, *Photochemie* **1998**, Wiley VCH, Weinheim.
- [20] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie* **2005**, 4. Auflage, Wiley VCH Weinheim.
- [21] Qualitative Orbitalenergien aus: K. Kalyanasundaram, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 46, 159.
- [22] H. D. Gafney, A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 8238.
- [23] (a) P. Du, J. Schneider, P. Jarosz, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7726. (b) P. Du, J. Schneider, F. Li, W. Zhao, U. Patel, F. N. Castellano, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5056.
- [24] (a) J. I. Goldsmith, W. R. Hudson, M. S. Lowry, T. Anderson, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7502. (b) E. D. Cline, S. E. Adamson, S. Bernhard, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 10378.
- [25] Y. Miyake, N. Nakajima, K. Sasaki, R. Saito, H. Nakanishi, Y. Nishibayashi, *Organometallics* **2009**, 28, 5240.
- [26] (a) M. Kirch, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Helv. Chim. Acta* **1979**, 62, 1345. (b) J.-M. Lehn, R. Ziessel, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1982**, 79, 701.
- [27] E. Fujita, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 185, 373.
- [28] M. Aresta in *Activation of Small Molecules* (Hrsg. W. B. Tolman), Wiley-VCH Weinheim, **2006**, S. 1.
- [29] R. Konduri, H. Ye, F. M. MacDonnell, S. Serroni, S. Campagna, K. Rajeshwar, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3317; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3185.
- [30] J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 536.
- [31] J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 1990.
- [32] K. Kalyanasundaram, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1986**, 2, 2401.
- [33] H. Takeda, O. Ishinati, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 346.

- [34] Y. Hayashi, S. Kita, B. S. Brundschwig, E. Fujita. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11976.
- [35] H. Hori, F. P. A. Johnson, K. Koike, O. Ishitani, T. Ibusuki, J. *Photochem. Photobiol. A.* **1996**, *96*, 171.
- [36] P. Kurz, B. Probst, B. Springler, R. Alberto, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2966.
- [37] A. Inagaki, M. Akita, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1220.
- [38] (a) E. Kimura, X. Bu, M. Shionoya, S. Wada, S. Maruyama, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4542. (b) E. Kimura, S. Wada, M. Shionoya, Y. Okazaki, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 770. (c) E. Kimura, S. Wada, M. Shionoya, T. Takahashi, Y. Litaka, *Chem. Commun.* **1990**, 397.
- [39] (a) B. Gholamkhash, H. Mametsuka, K. Koike, T. Tanabe, M. Furue, O. Ishitani, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2326. (b) S. Sato, K. Koike, H. Inoue, O. Ishitani, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2007**, *6*, 454; K. Koike, S. Naito, S. Sato, Y. Tamaki, O. Ishitani, *J. Photochem. Photobiol., A* **2009**, *207*, 109.
- [40] C. Kaes, A. Katz, M. W. Hosseini, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3553.
- [41] (a) E. C. Glazer, D. Magde, Y. Tor, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4190. (b) Z. Y. Bian, K. Sumi, M. Furue, S. Sato, K. Koike, O. Ishitani, *Dalton Trans.* **2009**, 983. (c) Z. Y. Bian, K. Sumi, M. Furue, S. Sato, K. Koike, O. Ishitani, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10801.
- [42] J. Ettetdgui, Y. Diskin-Posner, L. Weiner, R. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 188.
- [43] (a) M. Misono, *Catal. Rev.* **1987**, *23*, 269. (b) N. Mizuno, K. Katamura Y. Yoneda, M. Misono, *J. Catal.* **1983**, *83*, 384. (c) V. Kogan, Z. Aizenshtat, R. Neumann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *111*, 3551, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3331.
- [44] Datenblatt Luxeon K2-LED der *Fa. Philips Lumileds*.
- [45] (a) J. H. Baxendale et al, *J. Phys. Chem.*, **1955**, *59*, 783. (b) H. J. Kuhn, *Pure Appl. Chem.*, **2004**, *12*, 2105. (c) W. Wendland, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1966**, *28*, 2420. (d) R. Hatchard, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **1956**, *1203*, 5.
- [46] Datenblatt Ashai Spectra **2010**.
- [47] H. Takeda, K. Koike, H. Inoue, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2023.

- [48] C. Kutal, A. J. Corbin, G. Ferraudi, *Organometallics* **1987**, *6*, 553.
- [49] Y. Hayashi, S. Kita, B. S. Brundschwig, E. Fujita. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11976.
- [50] P. Kurz, B. Probst, B. Springler, R. Alberto, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2966.
- [51] C. Kutal, M. A. Weber, G. Ferraudi, D. Geiger, *Organometallics* **1985**, *4*, 2161.
- [52] K. Kalyanasundaram, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1986**, *2*, 2401.
- [53] H. Takeda, O. Ishinati, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 346.
- [54] A. Inagaki, M. Akita, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1220.
- [55] W. Tam, G.-Y. Lin, W.-K. Wong, W. A. Kiel, V.-K. Wong, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 141.
- [56] C. F. Barrientos-Penna, A. B. Gilchrist, A. H. Klahn-Oliva, A. J. Lee Hanlan, D. Sutton, *Organometallics* **1985**, *4*, 478.
- [57] B. P. Sullivan, C. M. Bollinger, D. Conrad, W. J. Vining, T. J. Meyer, *Chem. Commun.* **1985**, 1414.
- [58] F. P. A. Johnson, M. W. George, F. Hartl, J. J. Turner, *Organometallics* **1996**, *15*, 3374.
- [59] D. H. Gibson, Y. Xiaolong, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11200.
- [60] D. H. Gibson, Y. Xiaolong, *Chem. Commun.* **1999**, 1411.
- [61] S. Van Wallendael, R. J. Shaver, D. P. Rillema, B. J. Yoblinski, M. Stathis, T. F. Guarr, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1761.
- [62] Z.-Y. Bian, S.-M. Chi, L. Li, W. Fu, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7884.
- [63] K. Koike, S. Naito, S. Sato, Y. Tamaki, O. Ishitani, *J. Photochem. Photobiol A: Chem.* **2009**, *207*, 109.
- [64] Z.-Y. Bian, K. Sumi, M. Furue, S. Sato, K. Koike, O. Ishitani, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10801.
- [65] B. Gholamkhas, H. Mametsuka, K. Koike, T. Tanabe, M. Furue, O. Ishitani, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2326.
- [66] Z.-Y. Bian, K. Sumi, M. Furue, S. Sato, K. Koike, O. Ishitani, *Dalton Trans.* **2009**, 983.
- [67] L. A. Worl, R. Duesing, P. Chen, L. D. Ciana, T. J. Meyer, *Dalton Trans.* **1991**, 849.

- [68] C. R. Cabrera, H. D. Abruna, *J. Electroanal. Chem., Interfacial Electrochem.* **1986**, 209, 101.
- [69] J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1416.
- [70] T. R. O'Toole, L. D. Margerum, T. D. Westmooreland, W. J. Vining, R. W. Murray, T. J. Meyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1416.
- [71] T. Scheiring, A. Klein, W. Kaim, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1997**, 2569.
- [72] J. P. Collin, J. P. Sauvage, *Coord. Chem. Rev.* **1986**, 93, 245.
- [73] P. Christensen, A. Hamnett, A. V. G. Muir, J. A. Timney, , *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **1992**, 1455.
- [74] O. Ishitani, M. W. George, t. Ibusuki, F. P. A. Johnson, K. Koike, C. Pac, J. J. Turner, J. R. Westwell, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4712.
- [75] G. J. Stor, F. Hartl, J. W. M. Van Outersterp, D. J. Stufkens, *Organometallics* **1995**, 14, 3303.
- [76] A. Klein, C. Vogler, W. Kaim, *Organometallics* **1996**, 15, 236.
- [77] R. Sahai, D. P. Rillema, R. Shaver, S. Van Wallendael, D. C. Jackman, M. Boldaji, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1022.
- [78] J. P. Bullock, E. Carter, R. Johnson, A. T. Kennedy, S. E. Key, B. J. Kraft, D. Saxon, P. Underwood, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 7880.
- [79] K. Koike, H. Hori, M. Ishizuka, J. R. Westwell, K. Takeuchi, T. Ibusuki, K. Enjouji, H. Konno, K. Sakamoto, O. Ishitani, *Organometallics* **1997**, 16, 5724.
- [80] M. J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 2nd ed., Wiley, New York, **1989**.
- [81] (a) C. Tanford, *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, 2nd ed., Wiley, New York, **1980**. (b) J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed., Academic Press, London, **1992**.
- [82] T. Dwars, E. Paetzold, G. Oehme, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 7174.
- [83] J. H. Fendler, E. J. Fendler, *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*, Academic, **1975**.
- [84] J. H. Fendler, *Membrane Mimetic Chemistry*, Wiley, New York, **1982**.

- [85] Y. Moroi, *Micelles, Theoretical and Applied Aspects*, Plenum Press, New York, **1992**.
- [86] K. Holmberg, *Novel Surfactants. Preparation, Applications, Biodegradability*, Marcel Dekker, New York, **1998**.
- [87] F. S. V. Balzani, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, New York, **1991**.
- [88] V. Ramamurthy, *Photochemistry in Organized and Constrained Media*, VCH Publishers, Inc., New York, **1991**.
- [89] C. W. Hoerr, R. S. Sedgwick, A. W. Ralston, *J. Org. Chem.* **1946**, *11*, 603.
- [90] D. W. Jennings, K. Weispfennig, *Fluid Phase Equilib.* **2005**, *227*, 27.
- [91] H. N. Singh, S. Singh, K. C. Tewari, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1975**, *52*, 436.
- [92] N. Singh, S. Singh, K.C. Tewari, *Journal of the American Oil Chemists Society* **1975**, *52*, 435.
- [93] Z.-Y. Bian, S.-M. Chi, L. Lia, W. Fu, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7884.
- [94] K. Koike, H. Hori, M. Ishizuka, J. R. Westwell, K. Takeuchi, T. Ibusuki, K. Enjouji, H. Konno, K. Sakamoto, O. Ishitani, *Organometallics* **1997**, *16*, 5724.
- [95] S. A. McFarland, F. S. Lee, K. Cheng, F. L. Cozens, N. P. Schepp, *J. Am. Chem Soc.* **2005**, *127*, 7065.
- [96] K. Kalyanasundaram, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *46*, 159.
- [97] S. Sato, K. Koike, H. Inoue, O. Ishitani, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2007**, *6*, 454.
- [98] M. Furue, N. Kuroda, S. Nozakura, *Chem. Lett.* **1986**, *15*, 1209.
- [99] M. Furue, S. Kinoshita, T. Kushida, *Chem. Lett.* **1987**, *16*, 2355.
- [100] N. J. Turro, A. Yekta, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5951.
- [101] M. Maestri, P. P. Infelta, M. Grätzel, *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*, 1522.