



Technische Universität München

Fakultät für Chemie

WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie

Fachbereich Bioanorganische Chemie

Charakterisierung und Potenzialanalyse mono- und bimetallischer Übergangsmetallkatalysatoren hinsichtlich nachhaltiger Ressourcenverwendung

Hannah Sophia Stark

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzende(r):

Hon. – Prof. Dr. Richard W. Fischer

Prüfende der Dissertation:

1. Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger
2. Prof. Dr. Corinna Hess

Die Dissertation wurde am 23.07.2020 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 21.10.2020 angenommen.

Ja, mach nur einen Plan!
Sei nur ein großes Licht!
Und mach dann noch 'nen zweiten Plan
Gehn tun sie beide nicht.
Berthold Brecht

Jeder Depp meint ja,
wenn er vorneweg Oscar Wilde, Kafka oder Brecht zitiert,
dann wird's gleich Literatur, was er da verbricht.

*Das Känguru*¹

Für Opa.

Teile der vorliegenden Arbeit wurden in wissenschaftlichen Artikeln veröffentlicht:

Stark, H. S., Altmann, P. J., Sproules, S., Hess, C. R. Structural Characterization and Photochemical Properties of Mono- and Bimetallic Cu-Mabiq Complexes. *Inorg. Chem.* 57, 6401–6409 (2018).

Zudem wurden Teile auf Konferenzen präsentiert:

S. Stark, C.H. Hess, 13. Koordinationschemietreffen **2017**, Potsdam. “*Bimetallic Macrocyclic Cobalt and Copper Complexes for multiple photocatalytic purposes.*”

Die vorliegende Arbeit wurde zwischen Juli 2016 und November 2019 am WACKER Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie und am Lehrstuhl für Bioanorganische Chemie der Fakultät für Chemie an der Technischen Universität München unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger und Prof. Dr. Corinna Hess angefertigt.

Danksagung

Zunächst möchte ich Herrn Rieger danken, mir die Möglichkeit gegeben und das Vertrauen geschenkt zu haben, meine Promotion in seiner Arbeitsgruppe beenden zu dürfen. Ihre Unterstützung weiß ich sehr zu schätzen. Prof. Corinna Hess danke ich für die Möglichkeit an einem sehr spannenden Thema mitarbeiten zu dürfen. Prof. Richard Fischer danke ich für die Begleitung während des letzten Jahres meiner Promotion und die Möglichkeiten, die Sie mir aufgezeigt haben. Auch Dr. Markus Drees möchte ich hier für die große Unterstützung danken.

Der Deutschen Bundesstiftung Umwelt möchte ich für die finanzielle, aber auch persönliche Unterstützung danken. Ein besonderer Dank geht hier an Dr. Schäfer und Verena Exner. Es ist schön, Überzeugungstäter wie Sie bei der Arbeit zu sehen.

Die wissenschaftliche Arbeit wäre aber ohne die vielen fleißigen Mitarbeiter im CRC nicht möglich gewesen. In diesem Sinne möchte ich Ulli, Jürgen, Daniel, Olaf und allen anderen danken, die Alles so wunderbar am Laufen halten.

Ganz besonders möchte ich mich auch bei der gesamten Makro bedanken. Ihr seid einfach ein super Haufen! Andi, das Kaffeetrinken mit dir habe ich sehr genossen, du stehst einem auch immer super mit Rat und Tat zur Seite. Basti, danke dass du dich immer hast ärgern lassen und mir trotzdem noch bei chemischen Fragen geholfen hast. Die Micro-GC Reparaturen waren ein Fest mit dir, Chris. Matti, danke dass du immer noch ein bisschen verrückter bist als ich, sonst würde ich mir ja blöd vorkommen. Mark, ich weiß es sehr zu schätzen, dass du uns nach unserem Prank nicht böse warst. Danke für die super Gespräche im Auto, Tom. Alina und Kerstin, ihr wart eine super weibliche Unterstützung im Norden und ihr werdet die Makro noch besser machen als sie bereits ist. Dann gibt es natürlich noch Erwin, Daniel, Elli, Jonas (2x), Paula, Sandra, Lukas, Marius, ihr habt mich alle lieb unterstützt und mich häufig zum Lachen gebracht, den Laboralltag einfach zu einem Vergnügen gemacht. Ein ganz besonderer Dank geht hier aber an Carsten, Sergej und Frau Bauer, ohne die der Makro-Lehrstuhl wohl nicht weit kommen würde.

Meinen fleißigen Studenten kann ich gar nicht genug danken. Danke den beiden Leons, Abelina, Brigit und Sarah, es war mir ein Vergnügen euch zu betreuen und ich hoffe ihr habt auch ein klein wenig von mir lernen können.

Ruth und Manuel, ihr habt meine ersten eineinhalb Jahre begleitet und wart immer eine riesige Hilfe! In der zweiten Hälfte habt ihr mir schwer gefehlt. Auch Ceren, Lukas, Andi und Raffa möchte ich ganz lieb für Alles danken!

Ohne die Unterstützung meiner Familie gäbe es diesen Stapel Papier aber überhaupt nicht und das hat nicht erst mit der Promotion begonnen. Mama, du hast mich zu einer eigenwilligen Frau erzogen, die nicht nur der Größe wegen in keine Schublade passen möchte und du hast mir eine gehörige Portion Selbstvertrauen mitgegeben. Vadder, du hast mir nicht nur finanziell die Sicherheit gegeben, dein absolutes Vertrauen in mich und meine Fähigkeiten haben mir immer Rückhalt gegeben. Valentin und Sarah, ihr seid meine beiden Vorbilder, danke dass Ihr mich unter eure Fittiche genommen habt. In den schweren Phasen wart ihr alle für mich da und habt mir gezeigt, was wirklich wichtig ist. Marie-Pierre und Bernhard, Lena und Augustin, danke, dass ihr mich so lieb in eure Familie aufgenommen habt und mir in eurer kleinen Oase einen Zufluchtsort geboten habt, wo Probleme so weit weg sind. Tja und Guéna, bei dir weiß ich gar nicht wo anfangen und aufhören, aber das weißt du ja!

Lange Rede kurzer Sinn, diesen Dokortitel hätte ich ohne die Unterstützung sehr vieler Menschen nicht bekommen können und ich bin sehr dankbar für die Unterstützung von allen Seiten.

Abkürzungen, Zeichen und Einheiten

A	Hyperfeinstrukturkonstante bei ESR
ADP	Adenosindiphosphat
atm.	physikalische Atmosphäre, Druckeinheit
ATP	Adenosintriphosphat
Äq	Äquivalent
B	Magnetfeld
B3LYP	Hybridfunktional „Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr
bpy	Bipyridin
BS	<i>broken symmetry</i> = gebrochene Symmetrie
c	Konzentration
χ	angelegtes Magnetfeld
Cu _c	zentrales Kupferatom in der makrozyklischen Koordina- tionsstelle
Cu _o	Kupferatom in der peripheren Bindungsstelle
CV	Cyclovoltammetrie
D ₄	Octamethylcyclotetrasiloxan
DCM	Dichlormethan
DFT	<i>Density Functional Theory</i> = Dichtefunktionaltheorie
DMDCS	Dimethyldichlorsilan
DMF	Dimethylformamid
$\Delta_r G$	freie Reaktionsenthalpie, Gibbs-Energie
$\Delta_r H$	Reaktionsenthalpie
$\Delta_r S$	Reaktionsentropie
ε	Extinktionskoeffizient [$M^{-1} \text{ cm}^{-1}$]

ED	Elektronendonor
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
E_h	Hartree-Energie
EJ	Exajoules
EPR/ESR	<i>Electron Paramagnetic Resonance</i> / Elektronenspinresonanz
ESI-MS	Elektrospray-Ionisation Massenspektrometrie
EU	Europäische Union
Fc	Ferrocen
FID	<i>Flame Ionization Detector</i> = Flammenionisationsdetektor
g	Landé-Faktor oder g-Faktor
GC	Gaschromatographie
g_e	Spin g-Faktor
GHz	Gigahertz
GPC	Gelpermeationschromatographie
H*	Wasserstoff-Katalysator-Intermediat
η	Überspannung oder refraktiver Index eines Lösungsmittels, im Kontext erläutert
HDPE	<i>High Density Polyethylene</i> = Polyethylen hoher Dichte
HER	<i>Hydrogen Evolution Reaction</i> = Wasserstoffentwicklungsreaktion
HMabiq	protonierter Mabiqligand
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> = Höchstes vollbesetztes Molekülorbital

I	Kernspin
ILCT	<i>Intraligand Charge Transfer</i> = Ladungstransfer innerhalb des Liganden
iso	isotropisch
IR	Infrarot
K	Kelvin
kcal	Kilokalorien
L	Liter
λ	Wellenlänge
LDPE	<i>Low Density Polyethylene</i> = Polyethylen niederer Dichte
LLDPE	<i>Linear Low Density Polyethylene</i> = Lineares Polyethylen niederer Dichte
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> = Niedrigstes Unbesetztes Molekülorbital
M	Mediator (<i>electron relay</i>) oder Molar (Bedeutung eindeutig in Zusammenhang)
mM	Millimolar
Mabiq	<i>N₄-macrocyclic biquinazoline ligand</i> = N ₄ -makrozyklischer Bichinazolinligand
MeCN	Acetonitril
MEN	4-Methylnonan
MHz	Megahertz (Einheit für Frequenz)
MLCT	<i>Metal-to-ligand-charge-transfer</i> = Ladungstransfer vom Metall zum Liganden

M_n	Zahlenmittelwert des Molekulargewichts eines Makromoleküls
M_p	Peak-Molekulargewicht eines Makromoleküls
mT	Millitesla
mW	Milliwatt
M_w	Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts eines Makromoleküls
MS	Massenspektrometrie
μ_{eff}	effektives Dipolmoment
μ_B	Bohrsches Magneton = $9,274 \times 10^{-24}$ J/T
μ_i	chemisches Potential eines Stoffes i
NADPH	Nicotinamidadeninucleotidphosphat
NIR	<i>Near-infrared</i> = Nahinfrarot
nm	Nanometer
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> = Kernspinresonanztomographie
OER	<i>Oxygen Evolution Reaction</i> = Sauerstoffentwicklungsreaktion
OMTS	Octamethyltrisiloxan
OTf	Trifluormethansulfonsäure, Triflat
P	Druck
PDI	Polydispersitätsindex
PE	Polyethylen
PET	<i>Photoinduced Electron Transfer</i> = lichtinduzierter Elektronentransfer

PF ₆	Hexafluorophosphat
PPh ₃	Triphenylphosphan
PS	Photosensibilisator
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluoroethylen
QY	<i>Quantum yield</i> = Quantenausbeute
R	universelle molare Gaskonstante 8,134 J K ⁻¹ mol ⁻¹
S	Gesamtspin
SOMO	<i>Singly Occupied Molecular Orbital</i> = einfach besetztes Molekülorbital
SQUID	<i>superconducting quantum interference device</i> = supra- leitende Quanteninterferenzeinheit
T	Tesla, Einheit für magnetische Flussdichte
τ	Lebensdauer eines angeregten Zustandes
TBAPF ₆	Tetrabutylammonium Hexafluorophosphat
T _c	Ceiling Temperatur
TCB	1,2,4-Trichlorbenzol
TEA	Triethylamin
TED	Tetradecan
THF	Tetrahydrofuran
TiO ₂	Titandioxid
TMP	1,2,4-Trimethylpentan
TMCS	Trimethylchlorsilan
TOF	<i>Turnover Frequency</i> = Wechselzahl
ν _i	Stöchiometrischer Koeffizient eines Stoffes i

UV	Ultraviolett
UV-Vis	<i>Ultraviolett-Visible</i>
V	Volt
vs.	Versus

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	V
Abkürzungen, Zeichen und Einheiten	VII
Inhaltsverzeichnis	XIII
Teil I: Synthese und Charakterisierung bimettallischer Übergangsmetallkomplexe zum Zweck der photokatalytischen Aktivierung kleiner Moleküle	1
1. Einleitung	2
1.1 Problemstellung	2
1.2 Photokatalytische Wasserspaltung	6
1.2.1 Das Prinzip der Elektrolyse von Wasser	6
1.2.2 Die Lösung der Natur	7
1.3 Elektrokatalyse der Wasserstoffentwicklungsreaktion	9
1.3.1 Allgemeiner Mechanismus der homogenen HER	10
1.3.2 Homogene HER Übergangsmetall-Katalysatoren der 4. Periode	12
1.4 Photokatalyse	14
1.4.1 Photochemische Grundlagen	14
1.4.2 Quantenausbeute	17
1.4.3 Photosensibilisatoren	18
1.4.4 Kupferbasierte Sensibilisatoren	21
1.4.5 Künstliche Photosynthese – Drei-Komponenten-Systeme	26
1.4.5 Bimetallische und Supramolekulare Photokatalytische Systeme	28
1.5 Ziel des Projekts	36
2. Synthese, Charakterisierung und photochemische Eigenschaften der Kupfer-MabiQ Komplexe	38
2.1 Komplexsynthesen	38
2.1.1 Monometallische Komplexe	38
2.1.2 Bimetallische Komplexe	39
2.2 Charakterisierung der Kupferkomplexe in festem Zustand	43

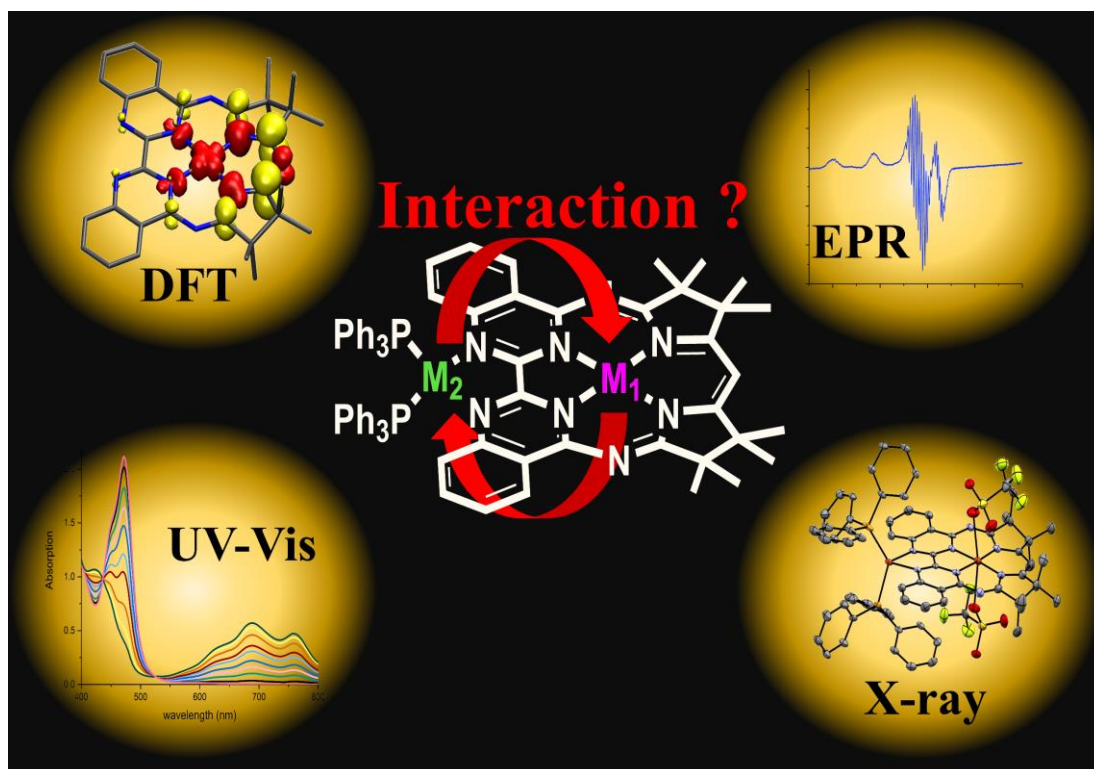
2.2.1 Monometallische Komplexe	43
2.2.2 Bimetallische Komplexe	47
2.3 Charakterisierung der Komplexe in Lösung	49
2.3.1 Absorptionsspektroskopie	49
2.3.2 Elektrochemische Messungen	52
2.3.3 Elektronische Konfiguration der Komplexe 1 und 3	57
2.3.4 Elektronische Konfiguration der Komplexe 2 und 4	63
2.4 Photochemische Eigenschaften	75
2.4.1 Fluoreszenz des Liganden und der Kupferkomplexe	75
2.4.2 Photochemische Reduktion der Mabiq-Komplexe	78
3. Diskussion	87
4. Experimentalteil	90
4.1 Allgemeine Arbeitsweise und Analytik	90
4.1.1 Chemikalien	90
4.1.2 Gängige analytische Methoden	90
4.2 Kristallographie	93
4.3 Dichtefunktionaltheorieberechnungen (DFT)	94
4.4 Bestimmung der Quantenausbeuten der Photoreduktion	95
4.5 Bestimmung der Fluoreszenz-Quantenausbeuten	96
4.6 Komplexsynthesen	98
4.6.1 Komplex 1 [Cu(Mabiq)OTf]	98
4.6.2 Komplex 2 [Cu(Mabiq)]	100
4.6.3 Komplex 3 [Cu(Mabiq)(PPh ₃) ₂ (OTf) ₂]	102
4.6.4 Komplex 4 [Cu(Mabiq)(PPh ₃) ₂]PF ₆	103

Teil II: Depolymerisation von Polyolefinen	105
1. Einleitung	106
1.1 Problemstellung	106
1.2 Polyolefine	110
1.3 Recycling und Depolymerisation von Kunststoffen	112
1.4 Forschungsstand: Depolymerisation von Polyolefinen	115
1.4.1 Pyrolyse und katalytisches Cracking	115
1.4.2 Alkanmetathese	117
1.4.3 Weitere Ansätze zur Depolymerisation von Polyolefinen	120
1.5 Ziel des Projekts	123
1.5.1 Thermodynamische Betrachtungen	123
1.5.2 Machbarkeitsstudien zur Katalyse der Depolymerisation	126
2. Ergebnisse	128
2.1 Thermische Zersetzung der Bisalkyltitanocene	128
2.2 Synthesen dreier Titan(IV)-Komplexe	130
2.3 Zersetzungsprodukte des Komplex T1	133
2.4 Messungen der Molmassen der Polymere	136
2.4.1 Messungen mit kommerziellen Polymerproben	136
2.4.2 Qualitative Beobachtungen bei kommerziellen Proben	137
2.4.3 Messungen mit non-kommerziellen Polyolefinproben	138
2.5 Qualitative Beobachtungen	141
2.6 Untersuchungen anhand von Modellmolekülen	143
2.5.1 Micro-GC Messungen	144
2.5.2 NMR Experimente	146
2.7 Titandioxid und Polyolefine	149
2.8 Depolymerisation von Polysiloxanen	151
3. Fazit	156
4. Experimentalteil	158
4.1 Allgemeine Arbeitsweise	158
4.2 Synthesen der Ti ^{IV} -Komplexe	158
4.2.1 Komplex T1	159

4.2.2 Komplex T2	160
4.2.3 Komplex T3	161
4.3 Analysen	162
4.3.1 Micro-GC Messungen	162
4.3.2 Gelpermeationschromatographie Messungen	163
4.3.3 NMR	164
4.3.4 UV-Vis Absorption	164
4.4 Versuchsaufbauten	165
Zusammenfassung und Ausblick	168
Summary and Outlook	172
Literaturverzeichnis	176
Anhang	206/A

Teil I

Synthese und Charakterisierung bimetallischer Übergangsmetallkomplexe zum Zweck der photokatalytischen Aktivierung kleiner Moleküle



1. Einleitung

1.1 Problemstellung

Die aktuellen Umwelt- und Gesellschaftsprobleme haben zum Großteil die heutigen Energieressourcen zur Ursache. So kann man den Klimawandel auf den massiven Verbrauch fossiler Brennstoffe und die dadurch erhöhte Kohlendioxidkonzentration zurückführen.²⁻⁴ Einige der Umweltkatastrophen hängen entweder direkt mit den erhöhten Temperaturen oder dem Einsatz nuklearer Brennstoffe zusammen.^{5,6} Zu den Umweltproblemen fügt sich noch die Ressourcenknappheit hinzu, da die Erdölvorkommnisse binnen 30 bis 100 Jahren aufgebraucht sein sollen.^{7,8, i} Der weltweite Energieverbrauch wurde im Jahre 2008 auf 500 Exajoules (EJ) geschätzt, wobei er durch den stetig wachsenden Lebensstandard sowie das Bevölkerungswachstum im Jahre 2050 etwa doppelt so hoch sein soll.¹⁰ Die Monopolstellung der Erdölkonzerne führt darüber hinaus zu ungleich verteilten Ressourcen und internationalen Spannungen. Im Rahmen dieser geopolitischen Gegebenheiten hat sich die EU die sogenannte Netto-null im Jahr 2050 zum Ziel gesetzt. In rund 30 Jahren sollen von der EU keine weiteren klimaschädlichen Gase ausgestoßen werden, sofern sie nicht anderweitig kompensiert werden können.¹¹

Es ist daher leicht ersichtlich, dass auf lange Sicht Energie aus anderen, nicht fossilen Quellen gewonnen werden muss. Um sowohl der Ressourcenknappheit, den Umweltproblemen sowie den EU-Richtlinien gerecht zu werden, sollten diese Quellen möglichst erneuerbar sein und keine klimaschädlichen Gase ausstoßen.

Die herkömmlichen alternativen Energiequellen sind Wind, Geothermie, Wasserkraft, Biomasse und Sonnenenergie. Die Windenergie ist in Europa vielversprechend, würde

Grafiken aus Stark, H. S., Altmann, P. J., Sproules, S., Hess, C. R. *Structural Characterization and Photochemical Properties of Mono- and Bimetallic Cu-Mabiq Complexes*. *Inorg. Chem.* 57, 6401–6409 (2018). wurden mit Berechtigung adaptiert. Copyright (2019) American Chemical Society.

ⁱ Tatsächlich hat die Knappheit der fossilen Ressourcen, welche in den letzten Dekaden noch ein wichtiges Thema war, vor dem Hintergrund der Energiewende an Dringlichkeit verloren. Es kann durch die Nutzung der alternativen Energiequellen sogar zu einer Verschiebung von Angebot und Nachfrage kommen wodurch die Kosten für fossile Rohstoffe sogar sinken könnten Dies hängt aber stark mit den künftigen Entwicklungen im Verkehrs- und Energiesektor sowie der zukünftigen Förderung fossiler Ressourcen ab.⁹

alleine jedoch bei Weitem nicht für eine weltweite Energieversorgung ausreichen. Die maximale Energie die weltweit jährlich daraus gewonnen werden könnte, wird auf 70 EJ bis 450 EJ geschätzt.¹² Ähnliche Probleme gelten für Geothermie und Wasserkraft, wobei die Nutzung dieser Energiequellen zusätzlich stark von der Geographie abhängt und einen starken Eingriff in die Natur bedeutet. Biomasse ist zwar eine weitestgehend CO₂-neutrale Energiequelle und im Gegensatz zu anderen alternativen Energiequellen nicht diskontinuierlich, also unabhängig von der Tageszeit oder dem Wetter. Jedoch würde die Produktion von Biomasse mit der von Lebensmitteln konkurrieren, wodurch mehr und mehr unberührte Natur zu landwirtschaftlichen Nutzflächen umfunktioniert würde und im Angesicht der schnell wachsenden Bevölkerung in manchen Regionen auch Hungersnöte zur Folge haben kann.¹³

Sicher wird bei der Energiewende jede der oben genannten Quellen erneuerbarer Energien eine wichtige Rolle spielen, jedoch ist allein aufgrund der großen vorhandenen Energiemenge die Solarenergie hierbei die wohl vielversprechendste. Die Energiezufuhr durch direkte Sonneneinstrahlung auf den Planet Erde ist etwa 10 000 Mal größer als der weltweite Energieverbrauch.¹⁴ Selbst mit relativ ineffizienten Solarzellen und moderaten Flächennutzung könnte daher die jährliche Energienachfrage allein mit Sonnenenergie gedeckt werden.^{14,15}

Das bisher größte Problem der Nutzung von Solarenergie liegt jedoch in der Diskontinuität der Sonneneinstrahlung. Um zu jeder Tages- und Nachtzeit sowie bei sämtlichen Witterungsbedingungen für eine ausreichende Energieversorgung zu sorgen, muss ein passendes Speichermedium für die gewonnene Sonnenenergie gefunden werden. Um den Speicherungsprozess möglichst effizient zu gestalten, sollte grundsätzlich wenig Energie bei der Umwandlung verloren gehen. Das Weiteren sollte das Speichermedium aus Platzgründen eine möglichst hohe Energiedichte aufweisen und idealerweise auch transportabel sein, um beispielsweise in Kraftfahrzeugen Anwendung zu finden. Mit einem geeigneten Speichermedium kann die benötigte Anzahl und Größe der EE-Kraftwerke deutlich verringert werden, da Verbrauchsspitzen und Flauten ausgeglichen werden können.⁹

Elementarer Wasserstoff erweist sich hierbei aufgrund seiner hohen gravimetrischen Energiedichte (143 MJ/kg) als vielversprechende Möglichkeit und kann

beispielsweise durch Elektrolyse von Wasser (Wasserspaltung) gewonnen werden. Bei der Rückreaktion mit Sauerstoff in einer Brennstoffzelle kann dann ein Teil der bei der Wasserspaltung eingesetzten Energie wieder zurückgewonnen werden.

Die derzeit wohl bekannteste Methode zur Speicherung und zum Transport nachhaltig generierter Energie beruht auf der elektrochemischen Ladungstrennung in Batterien. Diese sind in einigen Anwendungsbereichen sicherlich sinnvoll und notwendig, haben aber durch die relativ geringe Energiedichte und lange Ladungsdauer deutliche Nachteile gegenüber Wasserstoff als Speichermedium. Besonders im Bereich der Nutzfahrzeuge und Flugzeuge sind Batterien bisher noch nicht einsetzbar.¹⁶ Ein weiteres Problem beruht auch auf dem endlichen Vorrat der hier benötigten Stoffe, wie Lithium und Cobalt.

Eine Zukunft frei von fossilen Energieträgern wird vermutlich ein Zusammenspiel einiger erneuerbarer Energiequellen und innovativer Speichermethoden notwendig machen. Eine sehr wichtige Rolle werden dabei aber mit großer Wahrscheinlichkeit sowohl die Solarenergie als auch die Speicherung in Form von Wasserstoff spielen, weshalb der Fokus dieser Forschungsarbeit hierauf liegen soll.

Um möglichst effizient Solarenergie in chemischen Reaktionen zu verwenden wird daher an bifunktionalen Komplexen geforscht, die sowohl katalytisch als auch photochemisch aktiv sind.¹⁷⁻²⁰ Durch weniger benötigte Schritte soll die Energiespeicherung hier effizienter gestaltet werden. Je nach Eigenschaften können diese Komplexe dann für die photokatalytische Wasserspaltung verwendet werden. Aber auch andere photochemisch induzierte Transformationen können mit derartigen Komplexen bewerkstelligt werden, so beispielsweise die photochemische Reduktion von CO_2 zu CO oder anderen chemisch aktiveren Substanzen.ⁱⁱ

Da die intramolekularen Interaktionen derartiger bifunktionaler beziehungsweise bimetallischer Komplexe noch weitgehend unbekannt sind und je nach System starken

ⁱⁱ Die Reduktion von CO_2 rückt derzeit mehr und mehr in das Zentrum klimapolitischer Debatten, da die meisten 1,5 °C und 2 °C Szenarien eine aktive Reduktion der CO_2 -Konzentrationen in der zweiten Hälfte des Jahrhunderts vorsehen.² Je nach Redoxpotential des verwendeten Katalysator kann ein HER-Katalysator auch zur CO_2 Reduktion verwendet werden.

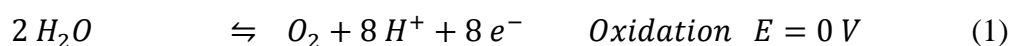
Variationen ausgesetzt sind, liegt der Fokus dieser Arbeit auf dem Verständnis und der Entwicklung eines solchen Systems. Mit einem derartigen Einblick soll dann in der Zukunft ein intelligentes Design bifunktionaler Komplexe für die Aktivierung kleiner Moleküle gelingen.

1.2 Photokatalytische Wasserspaltung

Der Hauptverwendungszweck der in dieser Arbeit analysierten Metallkomplexe soll die photokatalytische Wasserspaltung sein. Eine derartige Reaktion stellt einige Anforderungen an den Katalysator. Es soll daher zunächst die Wasserspaltung näher erläutert werden.

1.2.1 Das Prinzip der Elektrolyse von Wasser

Um Wasserstoff auf klimaschonende Weise zu erzeugen und den aus diversen alternativen Energiequellen gewonnenen Strom zu speichern, bietet sich die sogenannte Wasserspaltung an. Hierbei handelt es sich um die Elektrolyse von Wasser, wobei elementarer Wasserstoff und Sauerstoff entstehen (Gleichung 3). Getrennt gelagert dienen Wasserstoff und Sauerstoff dann als Energiespeicher.



Die für die Elektrolyse notwendige Energie wird zurückgewonnen, wenn die Reaktion in die entgegengesetzte Richtung zum Beispiel in einer Brennstoffzelle abläuft.²¹

Die Wasserspaltung (Gleichung 3) kann in eine oxidative (Gleichung 1 = *Oxygen Evolution Reaction* **OER**) und eine reduktive Halbreaktion (Gleichung 2 = *Hydrogen Evolution Reaction* **HER**) unterteilt werden, wobei Sauerstoff (OER) und Wasserstoff (HER) entstehen. Aus rein thermodynamischer Sicht würde eine Spannung von 1,23 V ausreichen, um Wasserstoff per Elektrolyse von Wasser herzustellen. Aufgrund der langsamen Kinetik der Multielektronenprozesse und anderer technischer Faktoren wird jedoch eine sogenannte Überspannung benötigt, um die beiden Halbreaktionen auch tatsächlich ablaufen zu lassen. Die Überspannung macht die reine Elektrolyse von Wasser bisher energiewirtschaftlich unrentabel.^{22,23}

1.2.2 Die Lösung der Natur

Um das Problem der Überspannung zu lösen haben sich viele Wissenschaftler vom Einfallsreichtum der Natur inspirieren lassen, die dieses Problem in der Photosynthese durch Enzyme – natürliche Katalysatoren – gelöst hat. Die Oxidation des Wassers wird hierbei mithilfe eines Mangan-Sauerstoff-Clusters Cubane im *Photosystem II* katalysiert, während die Reduktion der Protonen zu Wasserstoffⁱⁱⁱ durch Hydrogenasen im *Photosystem I* vereinfacht wird.²⁴ Die bekanntesten Hydrogenasen haben entweder zwei Eisenatome oder ein Eisen- und ein Nickelatom im aktiven Zentrum (**Abbildung 1**).²⁵

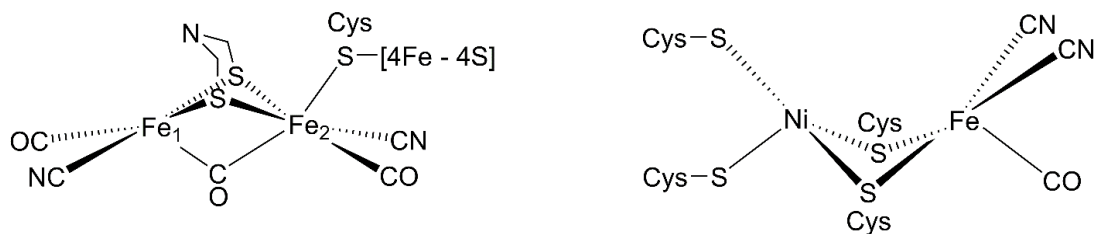


Abbildung 1: Aktive Zentren zweier Hydrogenasen²⁵

Sowohl das Cubane Cluster als auch die aktiven Zentren der Hydrogenasen sind nur dann wirklich funktionstüchtig, wenn sie in dem komplexen Protein eingebettet sind, wodurch die ideale Umgebung für die Reaktion geschaffen wird.²⁶ Eine simple Nachbildung der aktiven Zentren reicht daher nicht aus um geeignete Katalysatoren für die Wasserspaltung zu erhalten. Außerhalb des Proteins weisen diese nur eine sehr geringe katalytische Aktivität auf.²⁷

Da Modellkomplexe, die den Hydrogenasen ähnlich sind, bisher nur mäßigen Erfolg hatten, werden nun auch andere enzymähnliche Komplexe auf ihre Fähigkeit zur Katalyse der Wasserstoffspaltung getestet. So haben sich zum Beispiel die sogenannten Cobaloxime und Porphyrine als vielversprechende Kandidaten herausgestellt (siehe Paragraph 1.3.3).

Das benötigte Potential, das bei der elektrolytischen Wasserspaltung angelegt wird, bezieht die Natur aus Sonnenlicht (**Abbildung 2**). Bei der Oxidation von Wasser im

ⁱⁱⁱ In den meisten Fällen entsteht hierbei kein elementarer Wasserstoff, die Wasserstoffatome werden stattdessen von Speichermolekülen (z.B. NADPH) transportiert.

Cubane Cluster entstehen Protonen und Elektronen. Die Elektronen werden anschließend bis hin zur Hydrogenase transportiert wobei das nötige Potential durch Anregung der Chlorophylle im Photosystem I und II erreicht wird. Während des Elektronentransportes wird dabei überschüssiges Potential zur Generierung von ATP aus ADP und Phosphat genutzt. Die Hydrogenase reduziert dann Protonen zu Wasserstoff, der in der Natur in Form von NADPH gebunden wird.²⁴

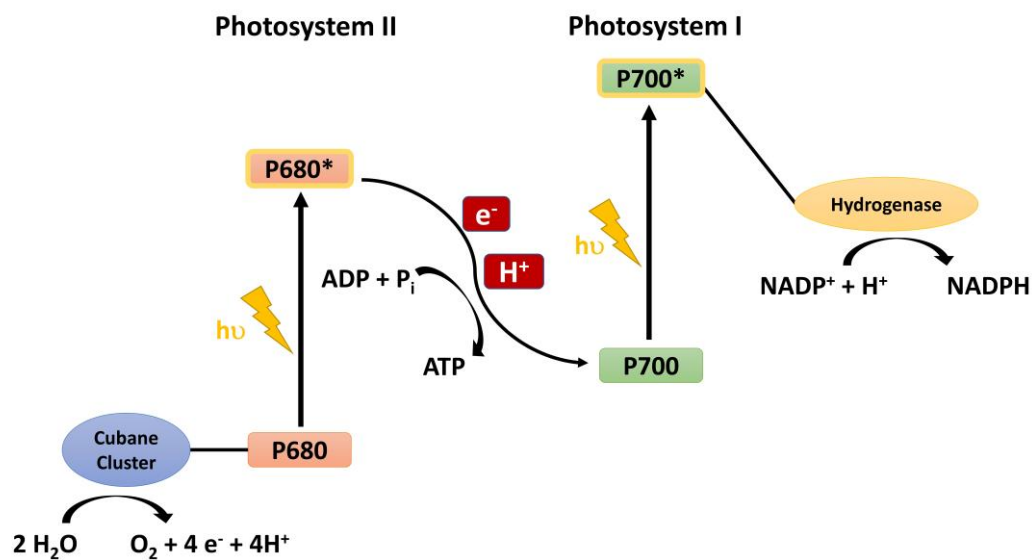


Abbildung 2: Vereinfachtes Z-Schema der natürlichen photosynthetischen Wasserspaltung^{iv}

Heute orientiert sich die Wissenschaft an der natürlichen Photosynthese und entwickelt analoge Systeme. Wie dies bewerkstelligt wird, soll in den folgenden Abschnitten erläutert werden.

^{iv} Das Schema wurde nach den in Lehrbüchern üblichen Schemata erstellt, vergleiche Referenz [24].

1.3 Elektrokatalyse der Wasserstoffentwicklungsreaktion

Inspiziert von der natürlichen Photosynthese, wird in heute üblichen Systemen die künstliche Photosynthese in zwei voneinander unabhängige Schritte aufgeteilt. Zunächst wird Sonnenenergie mithilfe von Solarzellen in elektrische Energie umgewandelt, in der natürlichen Photosynthese wird diese Aufgabe von den Photosystemen I und II übernommen. Anschließend wird die Wasserspaltung elektrolytisch durchgeführt, wobei die von der Solarenergie gewonnene Spannung angelegt wird. Die natürlichen Hydrogenasen beziehungsweise das Mangancluster werden hier durch geeignete synthetische Katalysatoren ersetzt. Während die natürliche Photosynthese ATP und NADPH als Energiespeicher und Transportmedien für weitere Prozesse generiert, wird in der künstlichen Photosynthese elementarer Wasserstoff als Speichermedium hergestellt.

In fortgeschritteneren Systemen (siehe unten) laufen beide Etappen in nur einem photokatalytischen System ab. Die hier vorgestellte Forschungsarbeit schreibt sich in dieses Themengebiet ein und soll neue Wege in solchen Systemen eröffnen indem dafür geeignete bifunktionale Komplexe hergestellt und analysiert werden.

Da die angestrebten Komplexe zwei unterschiedliche Funktionen – eine katalytische und eine photochemische – erfüllen sollen, wird hier zunächst die elektrokatalytische Wasserstoffentwicklungsreaktion dargestellt und einige der bereits existierenden Systeme erläutert. Im Anschluss wird das Prinzip der Photokatalyse erklärt und Systeme vorgestellt, die bereits die Wasserstoffentwicklungsreaktion photokatalytisch durchführen können. Durch dieses Verständnis können Anforderungen, an die zu synthetisierenden bimetallicen Komplexe gestellt werden.

Bei der Wasserspaltung müssen stets beide Teilreaktionen ablaufen (OER und HER). Da die Anforderungen an die HER- und OER-Katalysatoren sich jedoch grundlegend unterscheiden (oxidative versus reduktive Katalyse), liegt der Fokus im Folgenden auf der Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER).

1.3.1 Allgemeiner Mechanismus der homogen katalysierten Wasserstoffentwicklungsreaktion

Zunächst soll der grundlegende Mechanismus der elektrokatalytischen Wasserstoffentwicklung erläutert werden. Daraus ist ersichtlich welche Anforderungen bifunktionale Katalysatoren erfüllen sollten um für Reaktionen solcher Art Anwendung zu finden.

Generell kann eine derartige Katalyse von heterogenen als auch von homogenen Katalysatoren bewerkstelligt werden. Während heterogene Systeme zumeist langlebiger und simpler in der Herstellung sind, haben homogene Systeme den Vorteil zielgerichteter optimiert werden zu können. Durch Trägerung auf heterogenen Materialien kann dann im Nachhinein die Lebensdauer verbessert werden.²⁸ Die hier vorgestellten Komplexe sind homogener Natur, weshalb sich die Diskussion im Folgenden ausschließlich auf homogene Systeme beschränkt.

In **Abbildung 3** sind die möglichen Reaktionswege der homogenen Katalyse schematisch dargestellt. Dabei können die Reduktionen (E) und Protonierungen (C) in unterschiedlichen Reihenfolgen stattfinden. Der Metallkomplex kann entweder in einen doppelt reduzierten Zustand übergehen und anschließend einen Metallhydridkomplex bilden oder in eine formell höhere Oxidationsstufe übergehen, worauf entweder eine weitere Reduktion folgen kann oder die homolytische Bindungsbildung mit einem zweiten Komplex dieser Art.

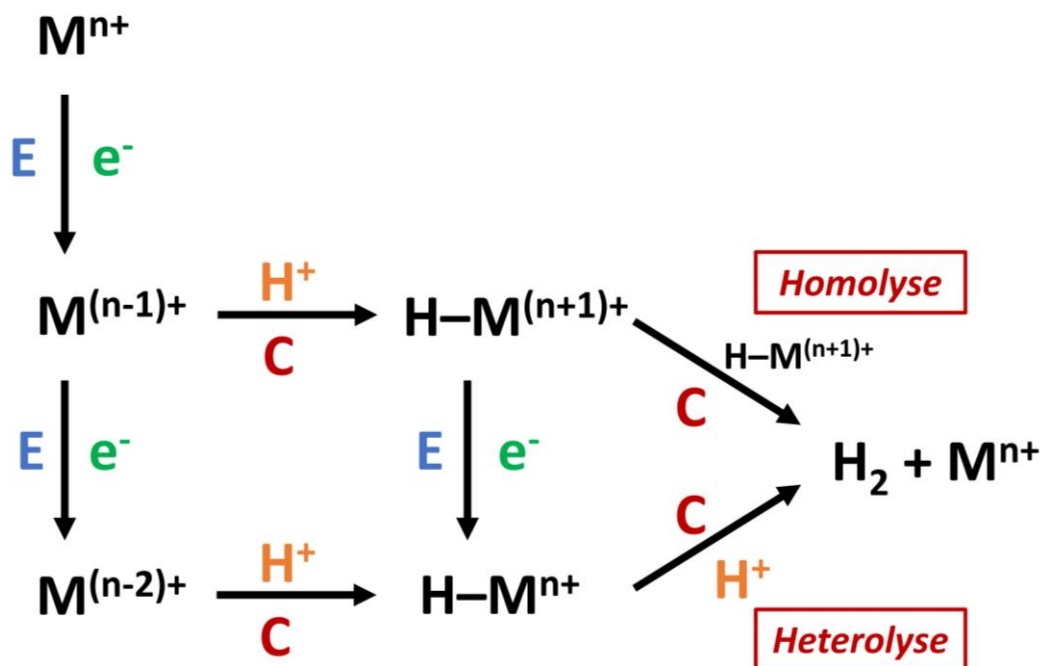


Abbildung 3: Mögliche Reaktionswege der homogen katalysierten Wasserstoffentwicklungsreaktion^v

In **Abbildung 3** werden die formellen Oxidationszustände der Komplexe angezeigt, sollte der Ligand redoxaktiv sein, kann statt des Metalls auch der Ligand ein Elektron aufnehmen beziehungsweise abgeben.³⁰⁻³³ Anstatt einer Änderung der Oxidationsstufe entsteht dann ein Ligandenradikal $L\cdot$ oder wird der Ligand selbst protoniert. Im Sinne der Übersichtlichkeit wurde dies im Schema nicht dargestellt. Der in **Abbildung 3** dargestellte Komplex $H-M^{(n+1)+}$ entspricht dabei einem Metall-Wasserstoffkomplex, zwei derartige Komplexe können dann in einer homolytischen Bindungsbildung Wasserstoff formen. Die Spezies $H-M^{n+}$ entspricht einem Metallhydrid, das durch Reaktion mit einem Proton in einer heterolytischen Bindungsbildung Wasserstoff produzieren kann.

Ein HER-Katalysator sollte also in der Regel drei zugängliche Oxidationsstufen aufweisen, um einen typischen HER-Mechanismus durchlaufen zu können. Er sollte darüber hinaus wenigstens eine freie Bindungsstelle bieten, an welcher das Proton binden kann. Je nach Mechanismus ist darüber hinaus eine konsekutive Aufnahme der

^v **Abbildung 3** wurde nach Informationen aus Referenz [29] erstellt.

Elektronen in zwei Schritten notwendig. Diese könnte durch intramolekularen Elektronentransfer signifikant beschleunigt werden.

1.3.2 Homogene HER Katalysatoren der Übergangsmetalle der vierten Periode

In der hier vorgestellten Forschungsarbeit liegt der Fokus auf der homogenen Katalyse, basierend auf einem N₄-makrozyklischen Liganden. Viele der bekannten HER Katalysatoren basieren auf ähnlichen Ligandensystemen und können mit verschiedenen Metallen besetzt sein. In **Abbildung 4** sind daher typische makrozyklische Ligandensysteme dargestellt. Abgesehen vom Cyclam sind sämtliche der Ligandenstrukturen biomimetisch und ähneln aktiven Zentren bekannter Enzyme, wie Vitamin B₁₂ oder Hämoglobin.³⁴

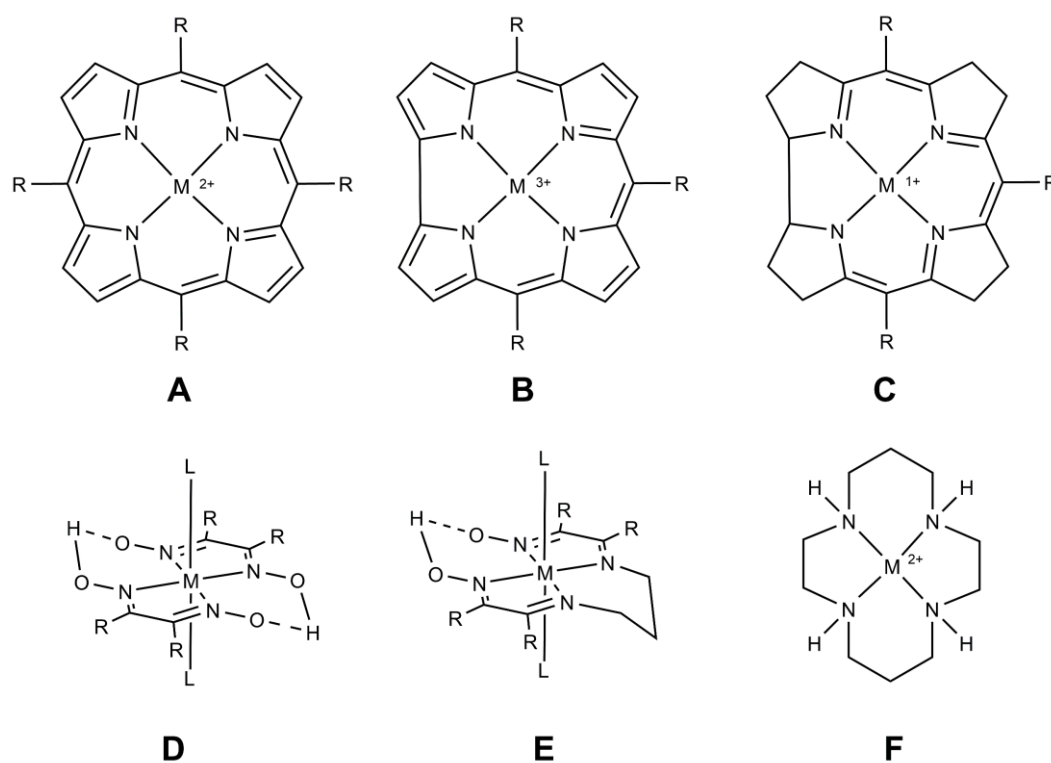


Abbildung 4: gängige makrozyklische und pseudomakrozyklische Ligandenstrukturen: Porphyrin (A), Corrol (B), Corrin (C), Dimethylglyoxim (D), Imin/Oxim-Komplex (E) und Cyclam (F)

Kupferkomplexe für die Wasserstoffentwicklungsreaktion sind noch weitgehend unerforscht und nur wenige katalytisch aktive Komplexe sind bekannt.^{29,35} Dazu gehört ein Kupferkomplex mit einer Corrol-basierten Ligandenstruktur, dessen katalytischer Zyklus über die formale Oxidationsstufe Cu(0) abläuft.³⁶ Ein weiterer Kupferkomplex

mit trigonal-bipyramidaler Geometrie katalysiert ebenfalls die Wasserstoffentwicklungsreaktion mit relativ großer Wasserstoffentwicklungsrate.³⁷

Die bisher vielversprechendsten Katalysatoren basierend auf Übergangsmetallen der vierten Periode sind jedoch Nickel- oder Cobaltkomplexe.^{27,29,34,38-43}

1.4 Photokatalyse

Bisher wurde vor allem die Wasserspaltung anhand von Elektrolyse besprochen, wobei die benötigte Überspannung durch die Verwendung geeigneter Katalysatoren verringert wird. Für eine CO₂-neutrale Wasserstoffproduktion muss der Strom also im ersten Schritt durch erneuerbare Energien (Solar, Wind- oder Wasserkraft etc.) gewonnen werden, um im zweiten Schritt daraus elektrolytisch Wasserstoff zu produzieren. Der Vorteil dabei ist, dass sämtliche erneuerbare Energiequellen (Wind, Wasser und Solar), die Strom produzieren genutzt werden können. Der offensichtliche Nachteil sind aber die notwendigen zwei Prozessschritte, die unter Umständen zu Energieverlusten führen können. Ein neuer Ansatz, in welchem die zwei einzelnen Schritte kombiniert werden, ist daher die Photokatalyse, bei der die Elektronen mit ausreichendem Potential nicht durch Elektroden eingespeist werden, sondern durch *Photosensibilisatoren* generiert werden und direkt an den Katalysator übertragen werden. Diesen Vorgang bezeichnet man auch als *künstliche Photosynthese*.²²

Im Folgenden soll zunächst die zugrunde liegende Photochemie und Physik radiativer und non-radiativer Prozesse erklärt werden. Im Anschluss wird die Funktionsweise von Photosensibilisatoren und der künstlichen Photosynthese erklärt.^{vi} Daraufhin kann dann auf die anvisierten bimetallicen Komplexe und deren Besonderheiten eingegangen werden.

1.4.1 Photochemische Grundlagen

In **Abbildung 5** ist das sogenannte *Jablonski-Diagramm* dargestellt. In diesem Diagramm werden radiative Prozesse und non-radiative Prozesse zwischen mehreren elektronischen und vibronischen Zuständen dargestellt. Ein Molekül geht durch *Absorption* eines Photons vom elektronischen Grundzustand S₀ in einen angeregten Zustand (S₁ oder S₂) über. Die Energie des aufgenommenen Photons muss dabei mindestens der Energiedifferenz der beiden elektronischen Zustände entsprechen. Je nach Geometrie des Grundzustandes und des angeregten Zustandes geht das Molekül durch

^{vi} Die hier beschriebene Photochemie beziehungsweise Photophysik ist in sämtlichen gängigen einschlägigen Lehrbüchern zu finden und wird nicht vorlaufend referenziert. Beispielhaft werden aber die Referenzen [52] und [53] angeführt.

eine vertikale Transition^{vii} jedoch meistens in einen höher liegenden Schwingungszustand über (Franck-Condon-Prinzip). Durch *innere Umwandlung* (internal conversion) gelangt es zunächst in den energieärmsten Schwingungszustand von S_1 , die überschüssige Energie wird dabei in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben. Bei sämtlichen non-radiativen Übergängen erfolgt die Energieabgabe durch Erzeugung von Wärme durch Schwingungen und Rotationen. Der non-radiative Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen ($S_2 \rightarrow S_1$ oder $S_1 \rightarrow S_0$) wird als *vibronische Relaxation* bezeichnet. Je größer die Dichte an Schwingungszuständen, desto wahrscheinlicher wird eine non-radiative Relaxation.

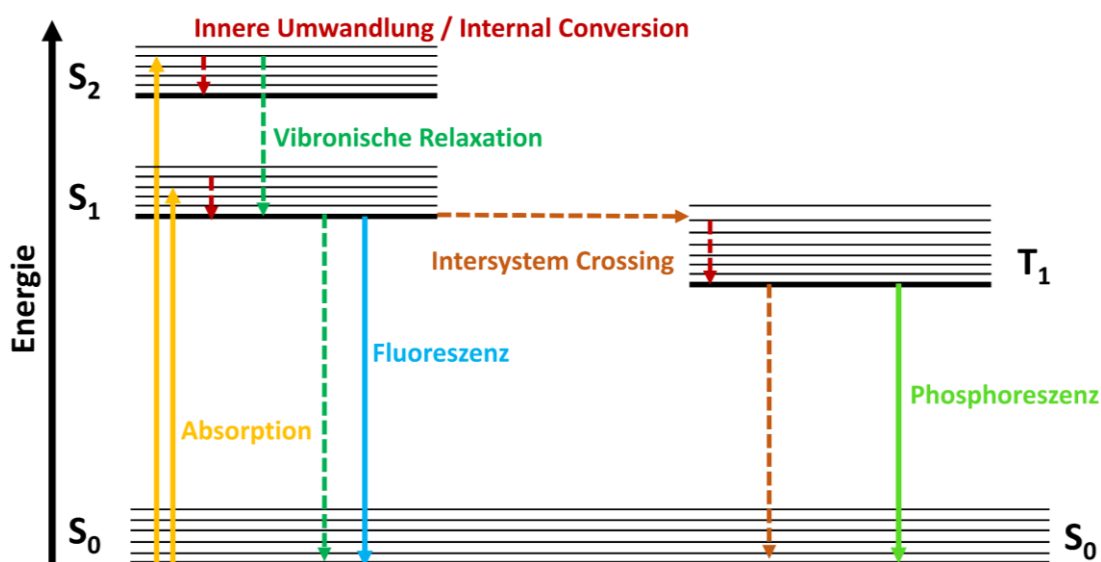


Abbildung 5: Jablonski Diagramm⁴⁴: Die gestrichelten Pfeile entsprechen nonradiativen Übergängen, Pfeile mit durchgehender Linie entsprechen der Absorption oder Emission von Photonen und den damit einhergehenden Übergängen.

Ist der angeregte Singulett-Zustand S_1 (oder S_2 , S_3 , etc.) langlebig genug, kann die Deaktivierung auch radiativ, also durch *Fluoreszenz*, stattfinden. Dabei wird ein Photon abgegeben, dessen Energie der Energiedifferenz zwischen S_1 und S_0 entspricht.^{viii} Die

^{vii} Unter einer vertikalen Transition versteht man einen Übergang wobei sich die Reaktionskoordinate beziehungsweise die Geometrie (also der Kernabstand) des Moleküls nicht oder nur kaum ändert. Diesem Prinzip liegt die Born-Oppenheimer Annäherung zugrunde, wonach sich Elektronen deutlich schneller bewegen als die wesentlich schwereren Kerne.

^{viii} Auch hier findet wieder eine vertikale Transition statt, welche nicht unbedingt im niedrigsten Schwingungszustand des elektronischen Grundzustandes endet. Durch die Kombination möglicher Schwingungszustände im angeregten und Grundzustand entsteht das für die Fluoreszenz typische Emissionsspektrum, also eine gewissen Bandbreite an Wellenlängen.

Spektren der Emission und der Absorption unterscheiden sich, da die Emission zumeist aus dem energieärmsten Schwingungszustand von S_1 stattfindet (Kasha Regel) aber nicht zwingend im niedrigsten Schwingungszustand des Grundzustandes endet. Der Schnittpunkt der beiden Spektren entspricht dem Übergang zwischen den beiden niedrigsten Schwingungszuständen von S_1 und S_0 . Der sogenannte *Stokes-Shift* ist dabei die Energiedifferenz der Maxima des Absorptions- und Emissionsspektrums. Aufgrund des Franck-Condon Prinzips, gibt der *Stokes-Shift* Auskunft darüber ob eine große Geometrieänderung stattfindet.⁴⁵

Je nach Konfiguration der angeregten Zustände kann auch das sogenannte *Intersystem Crossing* stattfinden, wobei das Molekül in einen zumeist energetisch tiefer liegenden Triplett-Zustand T_1 übergeht. Diese Singulett-Triplett Übergänge sind nach den Auswahlregeln (*selection rules*) „verboten“ und dadurch selten, können jedoch durch Spin-Orbit-Interaktionen wahrscheinlicher werden.⁴⁶ Der Triplett-Zustand ist besonders stabil, da die Deaktivierung nur durch einen erneuten „spin-verbotenen“ Übergang stattfinden kann. Die non-radiative Variante ist hier ein erneutes Intersystem Crossing, bei der radiativen Variante handelt es sich um *Phosphoreszenz*. Phosphoreszenz zeichnet sich aufgrund der langen Lebensdauer τ des angeregten Triplett-Zustandes durch eine späte Emission ($\tau = 10^{-2} - 10^{-4}$ s) im Vergleich zur Fluoreszenz ($\tau = 10^{-6} - 10^{-9}$ s) und einer aufgrund des niedrigeren Energieniveaus des Triplett-Zustandes längeren Emissionswellenlänge im Vergleich zur Fluoreszenz aus.

In **Abbildung 6** sind die Elektronenkonfigurationen der Singulett und Triplett Zustände schematisch dargestellt. In Triplett-Zuständen haben zwei Elektronen, die sich in unterschiedlichen Orbitalen befinden, denselben Spin, die Spinquantenzahl S ist hier 1, die Multiplizität daher 3. Der Singulett-Zustand entspricht einem Gesamtspin S von 0 (Multiplizität 1), da zwei Elektronen immer einen gegensätzlichen Spin haben, auch wenn sie in zwei unterschiedlichen Orbitalen sind. Intersystem Crossing und Phosphoreszenz gehen also mit einer Änderung der Spin-Multiplizität einher.

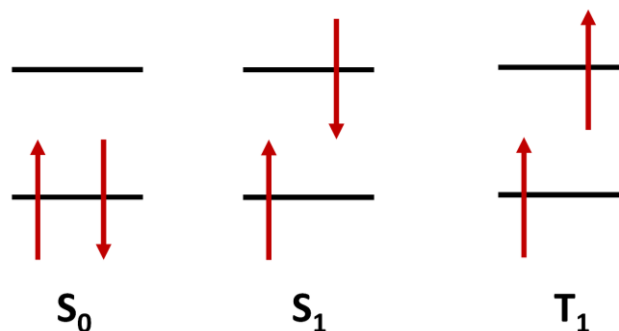


Abbildung 6: Schematische Darstellung der HOMO, LUMO und SOMO Orbitale eines Singulett-Grundzustands S_0 , des angeregten Singulett-Zustands S_1 sowie des angeregten Triplett-Zustands T_1 .

1.4.2 Quantenausbeute

Die Effizienz eines photokatalytischen Systems wird häufig in der sogenannten *Quantenausbeute* Φ (QY = Quantum Yield) gemessen. Dabei wird ermittelt, wie viele Photonen benötigt werden, um ein Wasserstoffmolekül zu generieren.

$$\Phi = \frac{n_{H_2}}{n_{\text{Photonen}}} \quad (4)$$

Dabei wird in der Regel die Anzahl der absorbierten Photonen bestimmt und die Menge an produziertem Wasserstoff mittels Gaschromatographie gemessen. Je höher die Quantenausbeute, desto effizienter das photokatalytische System. Die Quantenausbeute kann ebenso für Photosensibilisatoren ermittelt werden. Der angegebene Quotient in Gleichung 4 ermittelt dann die Anzahl an Photonen pro reduziertem oder oxidiertem Komplex.

Die Quantenausbeute in der Photolumineszenz ist die Anzahl der emittierten Photonen pro Anzahl der absorbierten Photonen. Sehr gute Fluorophore, wie beispielweise Fluorescein zeichnen sich durch eine Quantenausbeute knapp unter 1 aus. Die theoretische Obergrenze der Quantenausbeute liegt bei 1.

1.4.3 Photosensibilisatoren

Photosensibilisatoren (PS) weisen in den meisten Fällen, durch Absorption zugängliche Triplett-Zustände mit einer langen Lebensdauer auf.⁴⁴ Diese lange Lebensdauer ist von großer Wichtigkeit für funktionierende Photosensibilisatoren.^{ix} Weitere wichtige Eigenschaften geeigneter Photosensibilisatoren sind darüber hinaus ein großer Extinktionskoeffizient, idealerweise erstreckt über einen Großteil des Sonnenspektrums sowie eine gute Ladungstrennung mit hoher Quantenausbeute im angeregten Zustand. Um für eine möglichst große Bandbreite einsetzbar zu sein, sollten die Redox Eigenschaften des Photosensibilisators möglichst leicht zu beeinflussen sein, um diese der Anwendung anpassen zu können. Dies geschieht in der Regel durch Verschiebung der HOMO und LUMO Niveaus mithilfe von Donor- oder Akzeptorgruppen an den Liganden sowie einer Modifikation des aromatischen Systems.^{47–50}

Sehr bekannte Photosensibilisatoren basieren auf Ruthenium und Iridium umgeben von aromatischen Polypyridin-Liganden.^{51–53} Der wohl bekannteste Photosensibilisator ist wohl $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3^{2+}$. Hier kann ein Ladungstransfer vom Metall zum Liganden (MLCT = Metal to ligand charge transfer) und damit ein Übergang in den Triplett-Zustand stattfinden. Aber auch Komplexe basierend auf Lanthaniden sind grundsätzlich als Photosensibilisatoren geeignet, da die im angeregten Zustand besetzten 5d Orbitale durch die 4f Orbitale abgeschirmt werden und dadurch äußerst stabil sind.⁵⁴

Auch Porphyrine und Phthalocyanine werden dank ihrer photochemischen Eigenschaften als Photosensibilisatoren genutzt.^{55–57} Zink-Porphyrine, die dank der d^0 -Elektronenkonfiguration eine lange Lebensdauer des angeregten Zustandes aufweisen wurden bereits in der 1980er Jahren verwendet.⁵⁸ Organische Photosensibilisatoren, die ohne ein Metall auskommen sind ebenfalls bekannt.⁵⁵ In **Abbildung 7** sind einige Photosensibilisatoren dargestellt.

^{ix} Die in diesem Abschnitt erläuterten allgemein bekannten Grundlagen der Photosensibilisatoren werden nicht fortlaufend referenziert können aber beispielhaft in den Referenzen [58] und [59] nachgelesen werden.

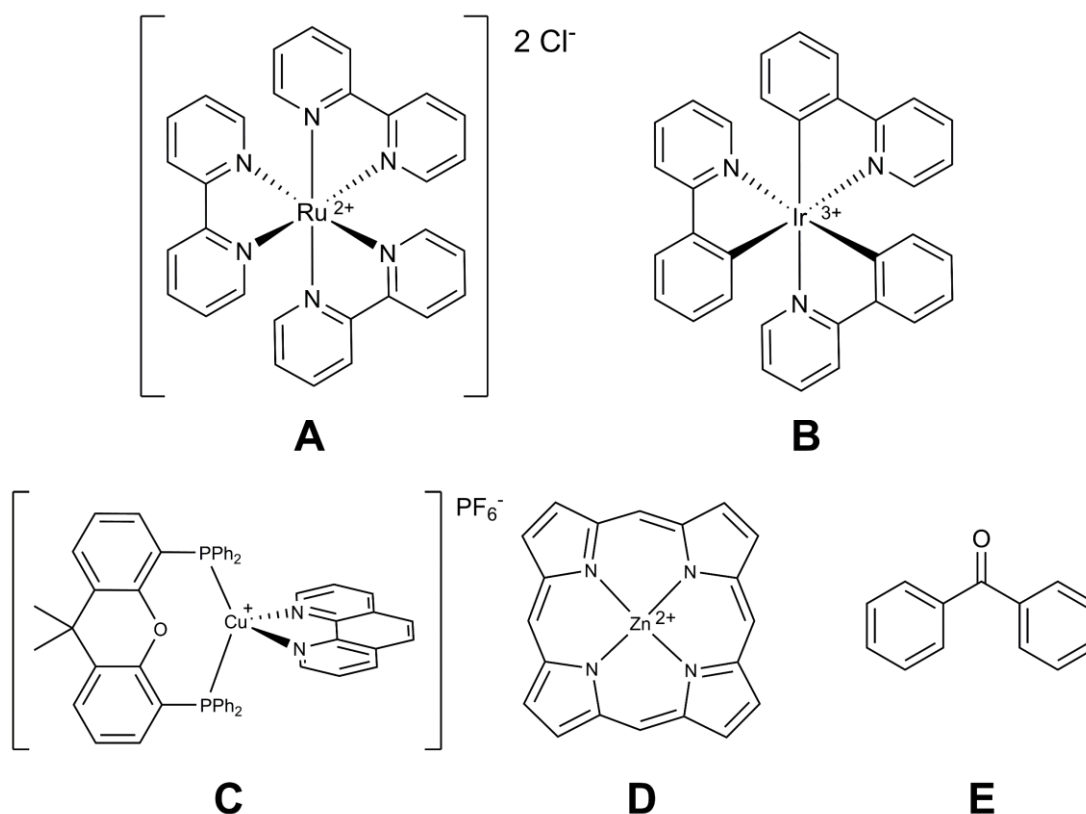


Abbildung 7: Strukturen einiger bekannter Photosensibilisatoren. A: $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, B: $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, C: heteroleptischer Kupfer (I) Photosensibilisator,⁵⁹ D: Zink(II)-Porphyrin, E: Benzophenon

Befindet sich der Photosensibilisator lange im angeregten Zustand, kann das angeregte Elektron auf ein benachbartes Molekül übertragen werden, anstatt durch Intersystem Crossing oder Phosphoreszenz deaktiviert zu werden. Dieser lichtinduzierte Elektronentransfer (photoinduced electron transfer = PET) auf ein benachbartes Molekül wird auch als *Quenching* bezeichnet. In der Photokatalyse werden häufig sogenannte *Mediatoren* eingesetzt. Diese gehen während des lichtinduzierten Elektronentransfers in einer reversiblen Reaktion in einen radikalischen Zustand über und können in einem weiteren Schritt das so aufgenommene Elektron an ein weiteres Molekül abgeben. Das bekannteste Beispiel solcher Mediatoren ist Methylviologen oder auch Paraquat. Durch Abgabe des Elektrons auf einen Mediator wird eine ideale Ladungstrennung erreicht, die aufgrund des energetisch niedrigeren Potentials des Mediators in der Regel irreversibel ist.

Der lichtinduzierte Elektronentransfer kann entweder über den oxidativen oder den reduktiven Pfad ablaufen.²⁷ In beiden Fällen absorbiert der Photosensibilisator zunächst Licht um in einen langlebigen angeregten Zustand überzugehen. Der angeregte

Zustand ist durch das Elektron höherer Energie sowohl ein gutes Reduktionsmittel und, durch das entstandene „Loch“ im HOMO-Orbital, ein gutes Oxidationsmittel (**Abbildung 8**). Das angeregte Elektron kann durch sein erhöhtes Redoxpotential auf einen Elektronenakzeptor übertragen werden, wodurch der Photosensibilisator oxidiert wird (grüner Pfeil). Ein Elektronendonator mit ausreichendem Reduktionspotential kann im Umkehrschluss ein Elektron an die Vakanz im HOMO-Niveau des Photosensibilisators abgeben (blauer Pfeil), wodurch der Photosensibilisator reduziert wird.

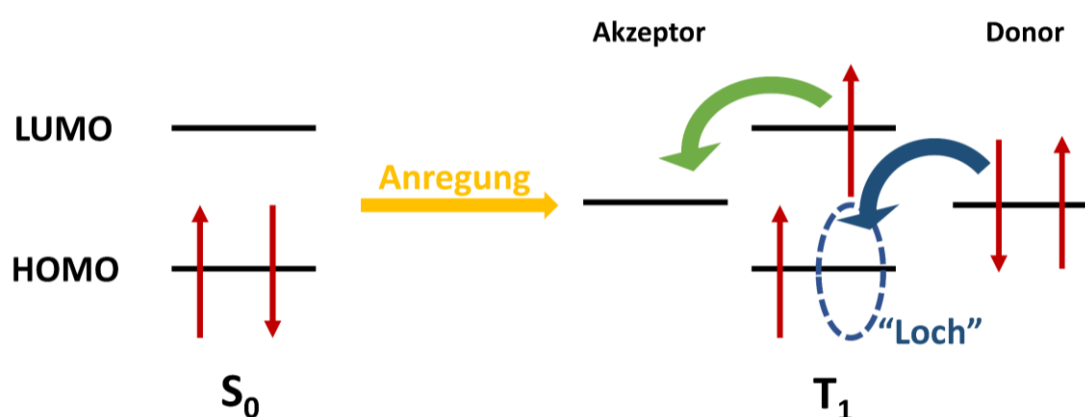


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Reaktivität des angeregten Zustands T_1 eines Photosensibilisators.

Läuft das Quenching also über den reduktiven Pfad ab (PS wird reduziert), entsteht nach der Anregung zunächst ein negativ geladener Photosensibilisator, da dieser ein Elektron von einem naheliegenden Elektronendonator aufgenommen hat.^x Der reduzierte Photosensibilisator gibt anschließend ein Elektron wieder an ein Mediatormolekül oder direkt an einen Katalysator ab und wird somit regeneriert.

Im oxidativen Pfad laufen diese beiden Schritte in umgekehrter Reihenfolge ab. Der angeregte Photosensibilisator gibt über den lichtinduzierten Elektronentransfer ein Elektron direkt an einen Mediator oder Katalysator ab woraufhin der oxidierte PS positiv geladen ist.^{xi} Dieser wird durch Aufnahme eines Elektrons vom Donor regeneriert. Beide Pfade sind in **Abbildung 9** schematisch dargestellt. Welcher Pfad abläuft

^x Der Photosensibilisator ist nicht zwangsweise negativ geladen. Handelt es sich um einen Metallkomplex, wird hier die Oxidationsstufe um 1 reduziert, was zumeist zu einem einfach geladenen oder neutralen Metallkomplex führt. Organische Photosensibilisatoren, die im Normalzustand neutral sind, tragen nach dem reduktiven Pfad eine negative Ladung.

^{xi} Bei Metallkomplexen nimmt die Oxidationszahl um 1 zu, bzw. nimmt die positive Ladung um 1 zu.

ist stark abhängig von den jeweiligen Redoxpotentialen des Photosensibilisators, Mediators und Katalysators. Aber auch die Natur des Photosensibilisators ist ausschlaggebend dafür ob eine positive oder negative Ladung stabilisiert werden kann.

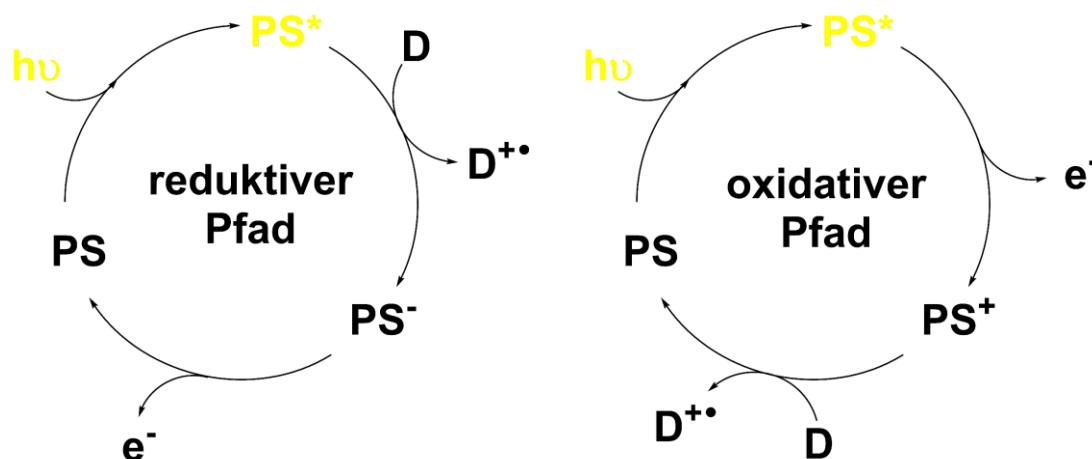


Abbildung 9: Schematische Darstellung des oxidativen und reduktiven Pfades eines Photosensibilisators.^{xii}

1.4.4 Kupferbasierte Photosensibilisatoren

Seit einigen Jahren werden nun auch Photosensibilisatoren auf Basis von Übergangsmetallen der vierten Periode erforscht.^{60,61} Ein Beispiel dafür sind Kupferkomplexe, die ebenfalls einen langlebigen angeregten MLCT-Zustand aufweisen.^{59,62–65} Neben porphyrinbasierten Kupferkomplexen^{57,66,67} werden hier besonders homoleptische $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L})_2$ und heteroleptische $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L})(\text{P})$ Komplexe erforscht, wobei es sich bei dem Ligand L um einen Polypyridylliganden und bei Ligand P um einen phosphinbasierten Liganden handelt.^{50,64,68} In **Abbildung 10** sind beispielhaft zwei für solche Komplexe übliche Liganden dargestellt, heute gibt es eine Vielzahl an Kombinationen unschädlicher Varianten.^{50,68}

^{xii} Die Darstellung wurde inspiriert von Referenz [27] erstellt.

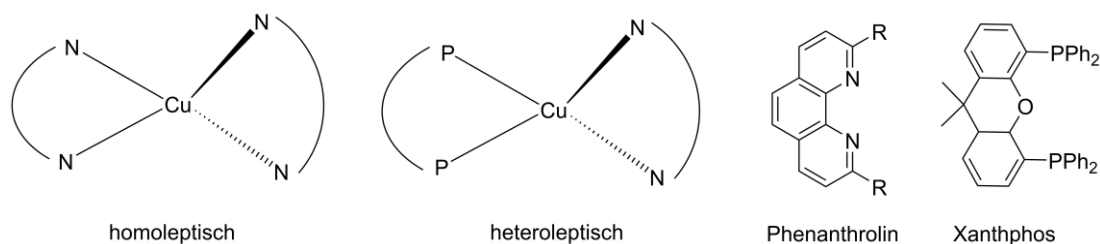


Abbildung 10: Schematische Darstellung der homo- und heteroleptischen Kupferkomplexe, sowie eines Phenanthrolinliganden und Xantphos als Beispiel eines Phosphinliganden.

Derartige Komplexe sind nicht nur aufgrund des günstigen und reichlich vorhandenen Metallzentrums vielversprechend. Sie weisen generell einen vergleichbar hohen Exkoeffizienten in einem großen Bereich des sichtbaren Spektrums auf,⁵⁰ haben langlebige angeregte Zustände^{69–71} und eine damit einhergehende hohe Quantenausbeute lichtinduzierter Emissionen.⁶⁸ Besonders die heteroleptische Variante dieser Komplexe kann darüber hinaus durch gezieltes Design der Liganden den Anforderungen optimal angepasst werden, indem sowohl die elektronischen als auch photochemischen Eigenschaften fein abgestimmt werden können.^{50,72–75}

Im Gegensatz zu den bekannten Ruthenium- und Iridiumphotosensibilisatoren handelt es sich hier um ein d^{10} -Metallzentrum der vierten Periode. Die hier vorgestellten Komplexe weisen daher im Grundzustand keine metallbasierten Übergänge auf, auch die Spin-Orbit Interaktionen sind aufgrund der geringeren Masse deutlich vermindert.^{51,52,76}

Die dominanten Übergänge sind hier MLCTs (**Abbildung 11**). Der zugehörige Triplett-Zustand ist aufgrund der nur mäßigen Spin-Orbit Interaktion zwar sehr langlebig, da die Singulett-Triplett Übergänge dadurch aber umso unwahrscheinlicher („verbotener“) sind, ist sowohl der Übergang in den angeregten Triplett-Zustand als auch dessen radiative Relaxation in den Singulett-Grundzustand langsam.^{44,77}

Die Absorptionsspektren der Cu^I -Komplexe sind geprägt von einer Bande im UV-Bereich, die ligandenzentrierten Übergängen zugeordnet werden kann,^{50,64} während die MLCT Übergänge im sichtbaren Bereich des Spektrums verortet werden. Der lichtinduzierte Ladungstransfer führt zu einem angeregten „ $[Cu^{II}L]^*$ “ Zustand.⁷⁸ Die

Änderung des apparenten Oxidationszustands des Kupferatoms hat dabei weitreichende Folgen für die Funktionsweise dieser Komplexe.

Im $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]$ Grundzustand, nimmt der Komplex je nach Geometrie der Liganden eine mehr oder weniger tetraedrischer Geometrie ein, wodurch die Repulsion der koordinieren Liganden minimiert wird.⁶⁴ Da es sich beim angeregten Zustand aufgrund des Ladungstransfers zum Liganden um ein d^9 Metall handelt, findet eine pseudo Jahn-Teller Verschiebung statt und der Komplex nimmt eine flachere, quasi quadratisch planare Geometrie ein.⁷⁹ Dieser Übergang in den stabileren angeregten $^1\text{MLCT}_{\text{flach}}$ Zustand ist in der Regel sehr schnell und resultiert in einem non-radiativen Energieverlust.^{69,78,79}

Durch anschließendes Intersystem Crossing kann der entsprechende $^3\text{MLCT}$ Triplett-Zustand erreicht werden. Dieser Übergang ist zum einen aufgrund der geringen Masse des Kupferatoms^{xiii} als auch durch die Distorsion des Komplexes relativ langsam. Die Energiedifferenz des Singulett- und Triplettzustandes ist im Falle der homo- und heteroleptischen Kupfer(I)komplexe nur relativ klein und der Singulettzustand kann durch thermische Aktivierung erreicht werden.⁷⁸ Tatsächlich handelt es sich bei der meist beobachteten Emission um *thermally activated delayed fluorescence* (TADF, etwa: thermisch aktivierte späte Fluoreszenz) aus dem $^1\text{MLCT}$ Zustand.⁸⁰ Dabei befindet sich der Komplex im angeregten Triplett-Zustand, die Deaktivierung durch Phosphoreszenz ist jedoch sehr langsam. Durch thermische Anregung in den Singulett-Zustand ist dann die deutlich schnelle Fluoreszenz aus Letzterem möglich.

^{xiii} Schwere Atome weisen in der Regel eine signifikantere Spin-Orbit Kopplung auf, welche spin-verbundene Übergänge wahrscheinlicher werden lässt.

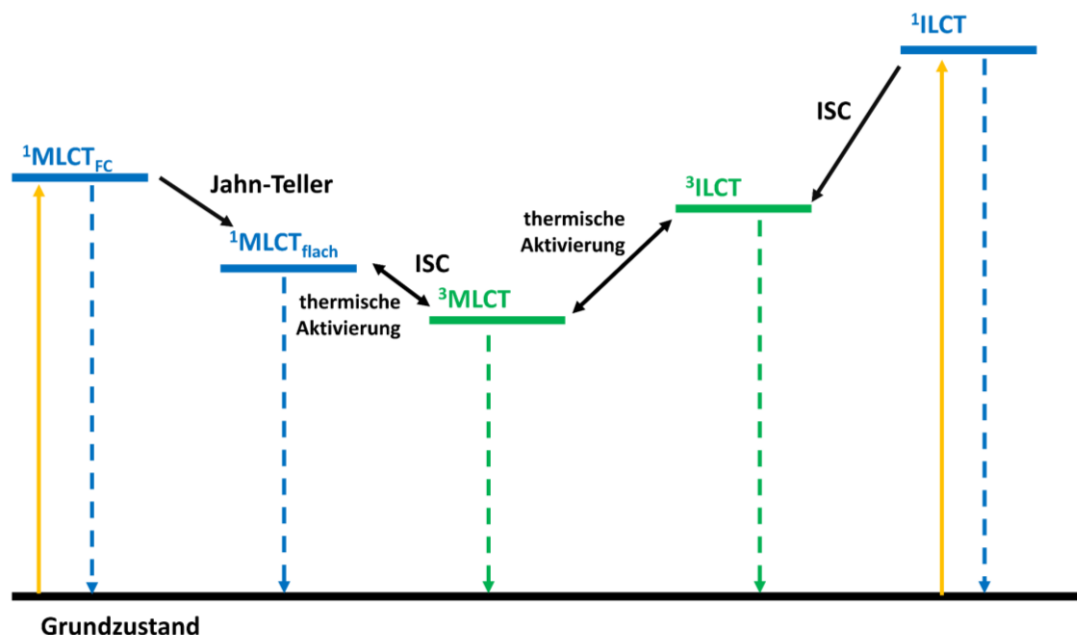


Abbildung 11: Photoinduzierte Übergänge in Cu^{I} -Komplexen. Gelbe Pfeile entsprechen der Absorption, gestrichelte Pfeile der Emission (grün = Phosphoreszenz, blau = Fluoreszenz). ISC = Intersystem Crossing. Zwecks der Übersichtlichkeit wird hier nur der Franck-Condon Zustand $^1\text{MLCT}_{\text{FC}}$ dargestellt, der Übergang in das niedrigste Schwingungsniveau ist vorausgesetzt.

Die photoinduzierte Distorsion der Komplexe führt generell zu einer kleineren Quantenausbeute,⁶⁴ wofür es mehrere Gründe gibt. Zum einen wird ein Zustand niedrigerer Energie zugänglich, dies führt nach dem Gesetz der Energielücke zu einer vermehrten non-radiativen Relaxation.^{xiv} Aufgrund der Geometrieänderung nehmen auch die Spin-Orbit Wechselwirkungen ab und das Intersystem Crossing wird „spin-verbotener“. Darüber hinaus bietet das Kupferion in der quasi quadratisch planaren Geometrie eine größere Angriffsfläche für koordinierende Lösungsmittelmoleküle, es wird daher vermutet, dass durch *exciplex*-Quenching^{xv} eine vermehrte Abregung stattfindet.⁶⁴ In den meisten untersuchten Systemen konnten deutlich höhere Quantenausbeuten in nicht koordinierenden Lösungsmitteln (z.B. DCM) im Vergleich zu koordinierenden Lösungsmitteln (z.B. MeCN) festgestellt werden.⁶⁸

^{xiv} Das Gesetz der Energielücke besagt, dass die Wahrscheinlichkeit der non-radiativen Relaxation mit einer Verminderung der Energiedifferenz des angeregten und Grundzustandes zunimmt.⁸¹

^{xv} Ein sogenannten Excimer oder Exciplex ist ein Verbund eines angeregten Moleküls mitsamt einem Quencher, dieser kann nur in angeregtem Zustand gebildet werden und führt im Anschluss zu einem intramolekularen Elektronentransfer, also zum non-radiativen Übergang in den Grundzustand.

Ein Fokus der Forschung im Bereich kupferbasierter Photosensibilisatoren liegt daher in der Vermeidung der lichtinduzierten Distorsion, wodurch nachweislich höhere Emissionsquantenausbeuten erzielt werden können.^{81–83} Dazu werden unter anderem sterisch anspruchsvolle Liganden hergestellt. Besonders die Substitution der Positionen 2 und 9 haben sich bei Phenanthrolinen und ähnlichen Liganden als erfolgreich herausgestellt,^{xvi} da diese aktiv die Distorsion vermeiden.^{84–86} Zugleich führen diese Substitutionen aber zu einer erheblich niedrigeren Stabilität in Lösung.⁷³

Besonders die homoleptischen Komplexe verloren aufgrund der hohen Repulsion an Stabilität im Grundzustand.^{84,87} Auch die Optimierung hinsichtlich der Lebensdauer des angeregten Zustandes und der Emissionseigenschaften war bei homoleptischen Komplexen nur mäßig möglich.⁸⁸

Vielversprechender ist hier die Entwicklung der heteroleptischen Komplexe mit phosphinbasierten Liganden, idealerweise mit Chelatliganden wie Xantphos oder DEphos mit großem Diederwinkel, deren dreidimensionale Struktur die Geometrie des Grundzustandes stabilisiert.^{50,74} Eine Kombination aus sterisch anspruchsvollen Diiminliganden mit Phosphin-Chelatliganden stellte sich hinsichtlich der Emissionsquantenausbeute als sehr vorteilhaft heraus.^{59,89,90} Eine Distorsion im angeregten Zustand kann zwar auch hier festgestellt werden, diese ist aber deutlich weniger ausgeprägt.⁵⁰ Die 2,9-substituierten heteroleptischen Phenanthrolinkomplexe litten jedoch aufgrund eines thermodynamischen Ligandenaustauschs an Stabilität, wobei zumeist die homoleptischen Komplexe bevorzugt wurden.⁷³ Stabilere heteroleptische Komplexe konnten durch makrozyklische Phenanthrolinliganden erhalten werden, wodurch ein Ligandenaustausch unmöglich wurde.⁹¹

Über die geometriestabilisierende Wirkung hinaus können die Phosphinliganden auch für das „Feintuning“ der photochemischen und elektronischen Eigenschaften verwendet werden.⁸⁸ Durch die Nutzung der σ -Donor und π -Akzeptor Eigenschaften können die HOMO und LUMO Abstände angepasst werden, wodurch sowohl die Lebensdauer des angeregten Zustandes als auch die Absorptions- und Emissionswellenlängen verändert werden können.⁹² Der P-Cu-P Winkel spielt hierbei auch eine bedeutende

^{xvi} Die Positionen 2 und 9 sind in **Abbildung 10** mit Resten markiert.

Rolle: je größer der Winkel desto kürzer die Absorptionswellenlänge der MLCT Übergänge.⁸⁸ Auch die Phenylringe der Phosphinliganden haben aufgrund von stabilisierenden π - π Interaktionen einen Einfluss auf die Quantenausbeute dieser Komplexe. Je mehr die Struktur durch derartige Interaktionen „gefestigt“ wird und die Distorsion im angeregten Zustand vermieden wird, desto effizienter die Emission.⁸⁸

Wie bereits erwähnt können besonders bei den heteroleptischen Komplexen auch ligandenzentrierte Übergänge festgestellt werden. Diese führen zu einem energetisch deutlich höher gelegenen angeregten ¹ILCT (ILCT = *intra*ligand charge transfer etwa Ladungstransfer innerhalb eines Liganden) Zustand, welcher ebenfalls einen zugänglichen Triplett ³ILCT Zustand übergehen kann. Der Übergang zwischen den beiden Triplett-Zuständen ³MLCT und ³ILCT kann, je nach Energiedifferenz wieder thermisch aktiviert werden, wodurch zwei Emissionswellenlängen (*dual emission*) zu beobachten sind.⁹³

Die hier präsentierten homo- und heteroleptischen Komplexe finden in vielen Bereichen Anwendung. Dazu gehört die Verwendung als Photosensibilisatoren in der katalytischen Wasserspaltung und CO₂ Reduktion in Kombination mit geeigneten Katalysatoren^{59,65,71,94} sowie in der Photoredoxchemie.^{50,60} Dank dieser Photosensibilisatoren konnten Systeme für die photokatalytische Wasserstoffentwicklung generiert werden, die frei von Edelmetallen sind.^{59,94} Aufgrund der hervorragenden Absorptions- und Emissionseigenschaften verbunden mit einer guten Ladungstrennung werden diese Kupferkomplexe aber auch bereits hinsichtlich der Anwendung in Solarzellen und LEDs untersucht.^{68,80,95}

1.4.5 Künstliche Photosynthese – Drei-Komponenten-Systeme

Photosensibilisatoren und Mediatoren werden in der künstlichen Photosynthese angewendet. Das Prinzip dieser Technologie ist in **Abbildung 12** vereinfacht dargestellt. Zunächst wird der Photosensibilisator (PS) angeregt und geht in den langlebigen angeregten Zustand über. Das Elektron hoher Energie kann jetzt auf den Mediator (M) übertragen werden, der in den meisten Fällen in einer reversiblen Reaktion in eine

Radikalform übergeht.^{xvii} Sobald der Mediator auf ein Katalysatormolekül trifft wird dieses reduziert. Der reduzierte HER Katalysator kann dann Protonen zu Wasserstoff reduzieren. Wie bereits erwähnt, können beim Katalysator unterschiedliche Mechanismen stattfinden, diese wurden zwecks der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Der nun oxidierte Photosensibilisator wird mittels eines Elektronendonors (ED) wieder regeneriert, der photokatalytische Zyklus kann von Neuem beginnen. Bekannte Elektronendonoren sind beispielsweise Triethylamin, Triethanolamin oder Ethylendiamintetraacetat (EDTA).^{22,96}

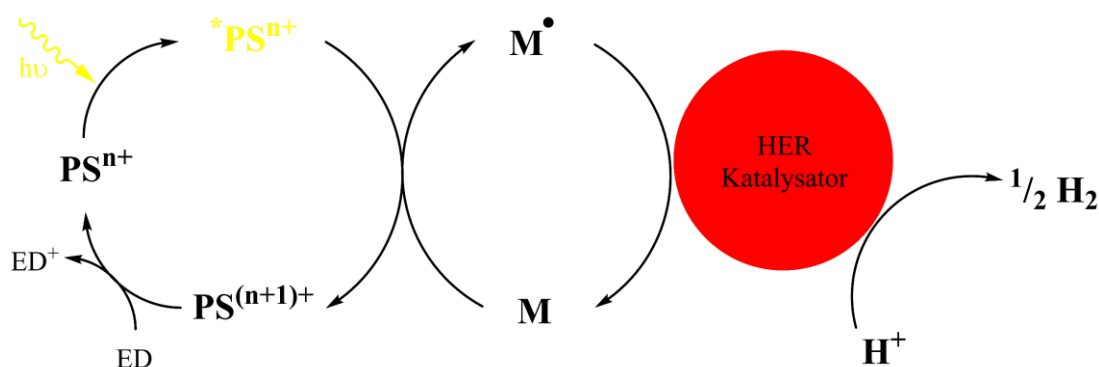


Abbildung 12: vereinfachte schematische Darstellung der molekularen Photosynthese^{22xviii}

Derartige Drei-Komponenten-Systeme wurden bereits in den 1970er Jahren entwickelt und funktionieren bis heute in ähnlicher Weise.^{22,53,97} Je nach Löslichkeit und Kompatibilität können viele der bekannten Photosensibilisatoren mit den HER Katalysatoren kombiniert werden um photokatalytisch Wasserstoff zu produzieren. Dadurch ist eine Vielzahl unterschiedlicher Systeme entstanden.^{27,55,98,99} Mit der Entwicklung neuer Photosensibilisatoren sind nun auch photokatalytische Systeme frei von seltenen Erden und Edelmetallen vorhanden.^{59,98,100}

^{xvii} In Abbildung 12 ist die künstliche Photosynthese zwecks der Übersichtlichkeit nur mit dem oxidativen Pfad dargestellt. Auch hier ist ein reduktiver Pfad möglich. Der Elektronentransfer findet dann zwischen dem bereits reduzierten Photosensibilisator und dem Mediator statt.

^{xviii} Es gibt auch Systeme der künstlichen Photosysteme, die ohne Mediator auskommen, da hier der Elektronentransfer zwischen dem PS und dem Katalysator direkt stattfindet. Dazu gehören unter anderem einige Systeme basierend auf Cobaloxim-Katalysatoren.²⁷

1.4.6 Bimetallische und Supramolekulare Photokatalytische Systeme

In **Abbildung 12** ist ersichtlich, dass mehrere intermolekulare Elektronenübergänge stattfinden müssen, um photokatalytisch Wasserstoff zu produzieren. Diese sind in der Regel diffusionslimitiert, nur schwer zu kontrollieren und abhängig von der Kollisionswahrscheinlichkeit der einzelnen Komponenten.^{22,101}

Ein neuer Ansatz besteht darin, die Anzahl der intermolekularen Elektronenübergänge zu reduzieren und durch intramolekulare Elektronenübergänge zu ersetzen.^{17–19} Denn, je nach Art der molekularen Struktur können intramolekulare Übergänge deutlich effizienter sein als entsprechende intermolekulare Übergänge.^{17,22} In derartigen Systemen werden der Photosensibilisator und der Katalysator zumeist über einen Linker verbunden (**Abbildung 13**). Die Verbindung zum Linker kann dabei koordinativ über eine ansonsten freie Koordinationsstelle des Metalls oder kovalent sein, wozu die Liganden modifiziert werden. Der Linker in derlei supramolekularen Systemen ersetzt den Mediator der Drei-Komponenten-Systeme und damit zwei intermolekulare Übergänge. Während der Ladungstransfer in der Regel sehr schnell über diesen Linker abläuft, konnte ebenfalls eine nicht zu vernachlässigende Ladungsrekombination beobachtet werden.^{102,103} Neben der Stabilität der supramolekularen Komplexe handelt es sich bei der Vermeidung dieser Rekombination um die größte Herausforderung im Design derartiger Strukturen.

Bevor die Eigenschaften und Herausforderungen dieser bifunktionalen Systeme erläutert werden, sollen diese zunächst in Kontext gesetzt werden. Die Reaktivität und Verwendung bimetallischer Systeme hängt stark von dem jeweiligen Design und der Position der beiden Metallzentren im Komplex ab. Dabei kann zwischen drei möglichen Situationen unterschieden werden. So gibt es Komplexe mit einer direkten Metall-Metall Bindung,^{104,105} sogenannte *binuclear* (etwa: zweikernig) Systeme mit einem kurzen überbrückenden Liganden und einem Metall-Metall Abstand von maximal 3 –

4 Å¹⁰⁶ sowie supramolekulare bimetallische Komplexe mit größerem Abstand zwischen den beiden Metallen.^{xix}

Besonders bimetallische Komplexe mit geringem Abstand und Überlappung der Metallorbitale (also Komplexe mit Metall-Metall Bindung oder sehr kurzem Linker) werden für die kooperative Katalyse eingesetzt.^{105,108,109} Durch die direkte Interaktion der beiden Metallzentren und Kombination der Oxidationszustände entsteht eine größere Bandbreite an möglichen für die Katalyse notwendigen Redoxpotentialen.¹¹⁰ Derartige Komplexe sind vielversprechend, insbesondere bei der Suche nach Ersatz für Edelmetallkatalysatoren, sind aber nicht Thema dieses Forschungsprojektes.

Im Folgenden wird sich die Diskussion daher auf asymmetrische Komplexe mit nur schwach gekoppelten Metallen in Abständen über 4 Å konzentrieren. Eine etwaige Überlappung der Metallorbitale hat daher keinen Einfluss auf die Reaktivität der Komplexe. Je weiter die Metallzentren voneinander entfernt sind, desto geringer die Überlappung der Metallorbitale. Eine mögliche Kopplung der Metalle ist dann nur über einen Elektronen leitenden Liganden möglich. Je besser der Linker Elektronen leitet, desto mehr Kopplung besteht zwischen den Metallen. Die Eigenschaften dieser bimetallischen Systeme sind daher durch die koordinative Umgebung der einzelnen Bindungsstellen sowie dem Linker gegeben.

Die ersten Komplexe, die Photosensibilisator, Linker und Katalysator in einem supramolekularen Komplex vereinten wurden von Fontecave et al. im Jahr 2008 publiziert.¹¹² Hier wurde ein Cobaloxim Katalysator koordinativ über eine Pyridilgruppe mit einem Ruthenium oder Iridium Photosensibilisator verknüpft (**Abbildung 13**, rechts). Im letzten Jahrzehnt folgten weitere supramolekulare photokatalytische Systeme dieser Art und es wurden Anstrengungen unternommen den Elektronentransfer zu optimieren und die Rekombination zu vermeiden.^{18,101,113,114}

^{xix} Flexible supramolekulare Komplexe,¹⁰⁷ mit variablem Abstand der beiden Metalle haben je nach Anordnung des Liganden besondere Eigenschaften. Da der Abstand der Metalle in den hier vorgestellten Komplexen aber konstant ist, wird dies hier nur zwecks der Vollständigkeit erwähnt.

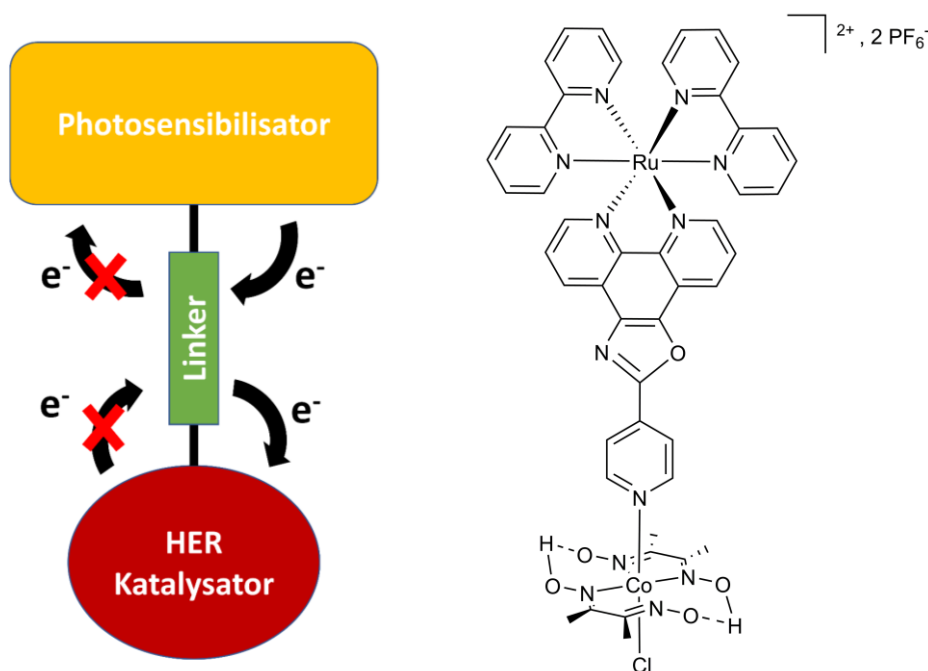


Abbildung 13: links: Schematische Darstellung eines bimetallic Systems, die ungewünschte Rekombination ist durch rote Kreuze gekennzeichnet. rechts: Beispiel eines derartigen Systems aus dem Jahre 2008¹¹¹

So stellte ich beispielsweise heraus, dass die axiale Koordination des Linkers am Cobaltatocen zu einer vereinfachten Rekombination über das d_{z^2} -Orbital führt.^{101,115} Um dies zu vermeiden wurden auch äquatoriale trimetallic Systeme hergestellt, wobei der Linker kovalent mit dem Liganden verbunden ist.¹⁰³

Je nach Anwendungsbereich und Art des Linkers gibt es zwei mögliche Interaktionen zwischen dem Photosensibilisator und dem Katalysator. Es kann ein veritabler Elektronentransfer (A) stattfinden, wobei der Katalysator reduziert wird oder aber es findet lediglich ein Energietransfer (B) zwischen den beiden Metallen statt, wodurch der Katalysator lediglich angeregt nicht aber reduziert wird.¹⁷

In **Abbildung 14** sind die Schritte des Elektronentransfers (A) dargestellt. Wie auch bei den Drei-Komponenten-Systemen kommt es zunächst zur Anregung des Photosensibilisators, wobei dieser zunächst in den Singulett-Zustand (**2**) übergeht. Dieser ist in der Regel eher kurzlebig^{xx} und nicht ausreichend für einen intra- oder

^{xx} Die Lebensdauer der einzelnen Zustände ist stark abhängig vom verwendeten Photosensibilisator und den Bedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, Anregungswellenlänge etc.) es werden hier daher nur

intermolekularen Elektronentransfer. Durch die bereits besprochenen Prozesse kann dieser angeregte Zustand über non-radiative oder radiative Relaxation deaktiviert werden und wieder in Zustand (1) übergehen.

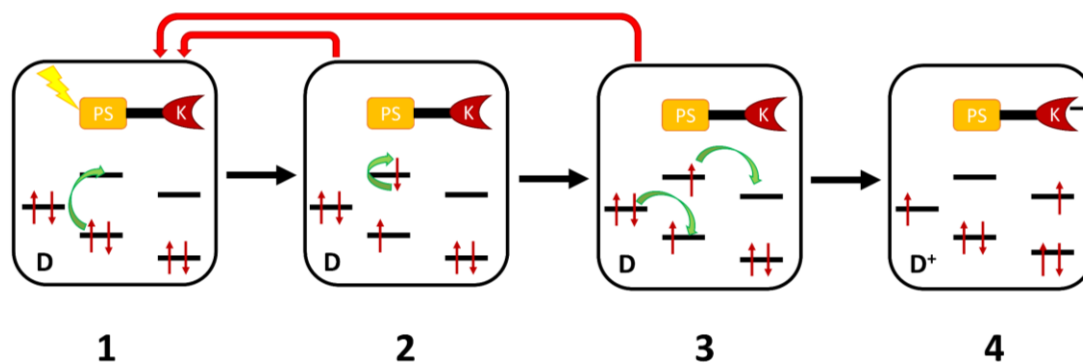


Abbildung 14: Schematische Darstellung des Elektronentransfers in einem bimetallic photokatalytischen System. Der Photosensibilisator (PS) ist in orange dargestellt, der Katalysator (K) in rot, der Elektronendonator ist mit D gekennzeichnet. Die roten Pfeile stellen die möglichen Rekombinationen dar.

Sind die angeregten Zustände nicht weiter durch die Präsenz des zweiten Metalls beeinflusst kann der Singulettzustand wie auch im Falle der monometallischen Komplexe mittels Intersystem Crossing in einen stabileren Triplett-Zustand (3) übergehen. Auch dieser kann selbstverständlich wieder durch erneutes Intersystem Crossing deaktiviert werden. Dieser Triplettzustand ist aber auch ein gutes Reduktions- als auch Oxidationsmittel. Anstatt eines Elektronentransfers zum Mediator soll nun der Transfer des angeregten Elektrons auf den katalytisch aktiven Teil des multimetallicen Komplex stattfinden. Damit dies möglich ist, muss das LUMO Niveau des PS energetisch höher liegen als das LUMO Niveau des katalytisch aktiven Metalls. Besonders energieeffizient ist der Vorgang dann, wenn zwischen diesen beiden Niveaus eine möglichst kleine Energiedifferenz liegt und durch den Übergang nur wenig Energie verloren geht. Da die Richtung des Elektronentransports aber in der Regel lediglich durch die Energieniveaus bestimmt ist kann eine kleine Energiedifferenz auch zu einer Deaktivierung (zum Beispiel thermischer Natur) führen. Diese „uphill“ Deaktivierung ist in Drei-Komponenten-Systemen in der Regel nicht möglich, da die Lebensdauer der angeregten Zustände nicht ausreicht. Hieraus ist ersichtlich, dass eine geeignete

Tendenzen genannt. Die Lebensdauer eines Singulettzustands kann von μs bis ps variieren während ein Triplettzustand von Sekunden zu μs variieren kann.

Photosensibilisator - Katalysator Kombination gefunden werden muss. Eine Verschiebung der HOMO und LUMO Niveaus kann aber durch den Einfluss des zweiten Metalls beziehungsweise veränderten Ligandensystems stattfinden. Ob ein Photosensibilisator-Katalysator-Paar auch im Verbund über die passenden Energieniveaus verfügt kann in der Regel bisher nur experimentell bestimmt werden.¹¹⁶

Auch ein geeigneter Elektronendonator, dessen HOMO Niveau über dem SOMO Niveau des Photosensibilisators liegt, muss gefunden werden. Durch Abgabe des Elektrons an den Photosensibilisator wird dieser wie auch im monometallischen System regeneriert. Findet der Elektronentransfer zum Katalysator statt bevor der Donor den Photosensibilisator regeneriert, kann es durch erneuten Elektronentransfer in das SOMO Niveau des PS auch zu einer Deaktivierung kommen (ähnlich zu **Abbildung 15**).¹¹⁷

Je schneller der Elektronentransfer über den Linker, desto effizienter die Ladungstrennung hin zu einem negativ geladenen Katalysator. Da jedoch auch die meisten metallbasierten Katalysatoren in einem ähnlichen Bereich absorbieren wie die Photosensibilisatoren, sind unerwünschte Elektronentransfers des angeregten Katalysators denkbar (**Abbildung 15**).¹¹⁶ Ist dessen LUMO Niveau energiereicher als das untere SOMO Niveau des PS-Tripletts kann (bei schnellem Elektronentransfer über den Linker) auch hier ein Elektronentransfer stattfinden.¹¹⁸ Dieser ungewollte Transfer würde dann die Quantenausbeute verringern, da durch den Elektronenaustausch nur der Ausgangszustand wiederhergestellt wird. Derartige Interaktionen sind bei Drei-Komponenten Systemen nicht möglich, da die Elektronenübergänge diffusionslimitiert sind und nur sehr langlebige angeregte Zustände, wie die des Photosensibilisators ihre Elektronen weitergeben können. Der Vorteil, der bimetallischen Systeme, dass auch Photosensibilisatoren mit kürzeren Lebensdauern verwendet werden können, kann also auch Komplikationen hervorrufen.

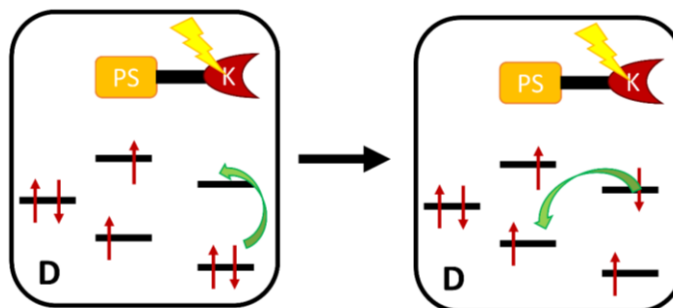


Abbildung 15: Beispiel eines ungewollten Elektronentransfers vom angeregten Katalysator in den Triplett-Zustand des Photosensibilisators.

Der reine Energietransfer (B) in bimetallic System (**Abbildung 16**) ist deutlich weniger erforscht als der Elektronentransfer.^{17,117,119} Dieser kann entweder über den Dexter (über Bindungen) oder den Förster (distanzabhängig) Mechanismus ablaufen, häufig finden beide Mechanismen statt.^{44,119,120} Da nur ein Energietransfer aber kein Elektronentransfer stattfindet muss der Photosensibilisator nicht durch einen Elektrodonor regeneriert werden.

Aufgrund der zugrunde liegenden Mechanismen für diese Art des Energietransfers hat hier besonders die Distanz zwischen beiden Metallzentren und deren Kopplung^{xxi} Einfluss auf die Effizienz des Transfers. Im Falle von gesättigten Linkern findet in der Regel ein Förster Energietransfer statt. Über die gesättigte Brücke kann in der Regel keine Kopplung stattfinden, eine räumliche Nähe wie sie für den Transfer aber benötigt wird ist aber sicher gestellt. Kurze oder aromatische Linker, die eine Kopplung der beiden Metalle fördern führen zum Dexter-Energietransfer.¹²⁰ Häufig führt ein intramolekularer Energietransfer zwischen den Metallen dazu, dass weniger Emissionen des photoaktiven Metalls im Vergleich zum monometallischen Komplex beobachtet werden.¹¹⁹

^{xxi} Die Überlappung der Wellenfunktionen spielt beim Dexter Mechanismus eine signifikante Rolle.

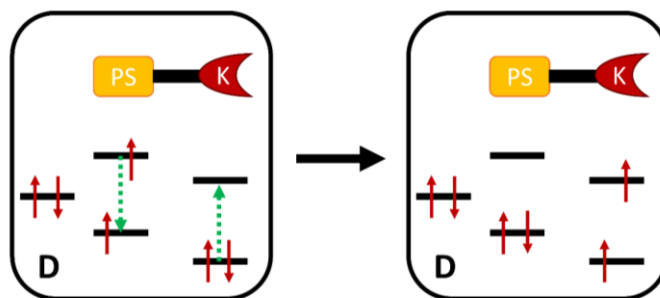


Abbildung 16: Schematische Darstellung des intramolekularen Energietransfers in bimetallic Complexen. Dieser muss nicht, wie hier dargestellt zwangsweise von einem Triplettsystem ausgehen und in einen neuen Triplettsystem übergehen.

Voraussetzung für einen directionalen Energie- oder Elektronentransfer ist also eine Asymmetrie des Systems.¹¹⁹ Durch intelligentes Liganden- und Linkerdesign kann der Elektronentransfer oder Energietransfer in Richtung des Katalysators beschleunigt werden, wodurch die Ladungstrennung effizienter wird. Umgekehrt muss die Rekombination verhindert werden, auch dies kann im Idealfall durch Gestaltung des Linkers geschehen.

Wichtige Stellschrauben sind hierbei zum einen die Art des Linkers (gesättigte Alkanbrücke vs. aromatischer Linker)¹¹⁷ aber auch der Abstand der beiden Metalle.¹²¹ Eine gesättigte Alkanbrücke bringt die beiden Metallzentren in Kontakt und erhöht damit deutlich die Kollisionswahrscheinlichkeit und schafft eine kleinere Distanz im Vergleich zum monometallic System, die Metallzentren sind aber in der Regel nur schwach oder gar nicht gekoppelt. Eine aromatische Brücke hingegen sorgt in der Regel für eine starke Kopplung und damit auch für zusätzliche Zustände mit einer signifikanten Spindichte auf beiden Metallen.¹¹⁷ Je kürzer die Brücke, ergo der Abstand zwischen den beiden Metallen, desto schneller ist auch der Elektronentransfer, wodurch jedoch auch die Kopplung der Metallzentren verstärkt wird und die Reaktivität weniger leicht vorauszusagen ist. Wie bereits erwähnt, sind aber auch die peripheren Liganden (Substitution mit EWG und EDG Liganden) wichtig, um die HOMO-LUMO Abstände zu modifizieren.

Während ein effizienter lichtinduzierter Energie- oder Elektronentransfer im bimetallic System mit Sicherheit wichtig ist,¹²² kann generell aber davon ausgegangen werden, dass der *rate determining step* (etwa: geschwindigkeitsbestimmender

Schritt) eher die Katalyse betrifft.^{17,114} In vielen Fällen hat daher die Optimierung des katalytischen Zentrums einen größeren Effekt auf TON und TOF als die des Elektronentransfers. Bei bimetallic Systemen ist es daher sehr wichtig, zunächst sicher zu stellen, dass die katalytische Aktivität nicht unter der Bildung eines bimetallic Systems leidet. Hier kann es besonders durch Veränderung des chemischen Umfelds oder zusätzlicher Koordination am Metall zu einer Änderung in der elektronischen Konfiguration kommen, welche ungünstig für die Katalyse ist.¹¹⁴

In den letzten Jahren wurden bereits einige supramolekulare Photokatalysatoren mit ausschließlich häufig vorhandenen Metallen entwickelt.¹²³ Diese basieren auf Eisen- oder Kobaltkatalysatoren kombiniert mit Metalloporphyrinen oder organischen Photosensibilisatoren.^{124–128} Diese konnten TONs bis etwa 80 und eine Stabilität von deutlich über 10 Stunden aufweisen^{129,130}. Doch auch hier ist eine größere Stabilität und Effizienz der Katalysatoren von Nöten, sollten diese in größerem Maßstab eingesetzt werden.

Sowohl im Bereich der effizienten Ladungstrennung als auch dem Einfluss des zusätzlichen Metalls auf das katalytische Zentrum ist besonders Grundlagenforschung nötig, um in Zukunft Vorhersagen treffen zu können und funktionelle Systeme gezielt synthetisieren zu können. Im Rennen gegen den Klimawandel und auf der Suche nach effizienten Methoden zur Energiespeicherung sind die bisherigen *Trial and Error* Versuche sehr zeitaufwändig, theoretische Grundlagen für eine strukturierte Herangehensweise umso wichtiger.

1.5 Ziel des Projekts

Ziel dieses Projektes ist es, bimetallische Komplexe herzustellen, welche zugleich photoaktiv sind und die Wasserstoffentwicklungsreaktion katalysieren können. Hierzu soll der sogenannte Mabiq (N_4 -macrocylic biquinazoline ligand) Ligand verwendet werden. Der Mabiq-Ligand und der darauf basierende Cobalt (III) Komplex wurden ursprünglich in den 1980er Jahren von von Zelewsky entwickelt.¹³¹

Dieser makrozyklische tetraaza-Ligand bietet eine quadratisch planare beziehungsweise oktaedrische oder quadratisch pyramidale Koordinationsstelle in der makrozyklischen Einheit, welche große Ähnlichkeit mit den Strukturen herkömmlicher HER-Katalysatoren aufweist. Zusätzlich zur zentralen Bindungsstelle bietet die Bichinazolinereinheit eine zweite, periphere Bindungsstelle. Diese ist jedoch noch weitgehend unerforscht und es konnten bisher nur Hinweise auf mögliche bimetallische Komplexe gefunden werden.¹³²

In der Gruppe von Prof. Hess wurden aufbauend auf der ersten Publikation durch von Zelewsky weitere Cobalt-, Eisen-, Zink- und Nickelkomplexe synthetisiert.^{132–135} Dabei wurden bereits Hinweise auf einen homobimetallischen Cobalt-Komplex gefunden.¹³² Auch für die katalytische Aktivität des zentralen Metalls gegenüber der Wasserstoffentwicklungsreaktion gab es Hinweise, die im Jahr 2019 bestätigt werden konnten.³⁰

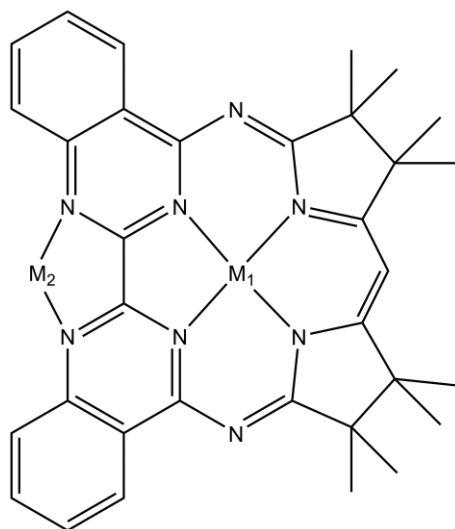


Abbildung 17: Schema eines bimetallischen Komplexes basierend auf dem Mabiq Liganden

In dieser Forschungsarbeit sollte mit der Synthese von Kupfer-Mabiq Komplexen zunächst die Reihe der Übergangsmetallkomplexe der vierten Periode vervollständigt werden. Darüber hinaus sollten bimetallische Komplexe basierend auf den monometallischen Komplexen hergestellt und analysiert werden. Dabei stellt sich besonders die Frage inwieweit die beiden Metalle miteinander kommunizieren. Es sollte der Frage nachgegangen werden ob ein zweites Metall die katalytischen Fähigkeiten des zentralen Ions positiv oder negativ beeinflussen. Durch Koordination eines photoaktiven Zentrums in der peripheren Bindungsstelle sollten bifunktionale Komplexe hergestellt werden. Hierbei ist ebenfalls zu klären ob das zusätzliche photoaktive Zentrum auch in dieser Kombination noch seine Eigenschaften beibehält.

Zu Beginn dieser Forschungsarbeit war weitgehend unbekannt inwieweit das zusätzliche Metall das zentrale Metall beeinflussen wird und ob stabile, idealerweise heterovalente Komplexe hergestellt werden können. Die Interaktion dieser beiden Metalle und Untersuchung der Stabilität sollte also eine Hauptrolle in der Forschungsarbeit spielen. Die photochemischen Fähigkeiten sollten darüber hinaus unabhängig von den katalytischen Fähigkeiten erforscht werden.

2. Synthese, Charakterisierung und Photochemische Eigenschaften der Kupfer-Mabiq-Komplexe

2.1 Komplexsynthesen

2.1.1 Monometallische Komplexe

Zunächst sollte die Reihe der Mabiq-Übergangsmetallkomplexe vervollständigt werden, wozu monometallische Kupferkomplexe synthetisiert wurden. Sämtliche Synthesen sind in **Abbildung 19** dargestellt. Diese wurden in Anlehnung an bereits bekannte Synthesen der monometallischen Mabiq-Komplexe gestaltet.^{132,133} Die Kupfer(II)-Spezies $[\text{Cu}(\text{Mabiq})\text{OTf}]$ **1** konnte aus der Reaktion von HMabiq mit Kupfertriflat $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ sowie einem Äquivalent Triethylamin (TEA) in Dichlormethan (DCM) gewonnen werden. Dabei bewirkt die Verwendung von TEA eine vereinfachte Deprotonierung des Liganden wodurch die Koordination des Metalls stattfinden kann. Dieser braun-gelbe Komplex konnte durch Diffusionskristallisation von Pentan in die DCM Lösung aufgereinigt werden, wobei große würfelförmige Kristalle entstanden. Obwohl dieser Komplex luftstabil ist, wurden sämtliche Reaktionen in inerter Atmosphäre ausgeführt, um eine Koordination von Wasser an das Kupferzentrum zu vermeiden wodurch die Kristallisation vereinfacht wurde.

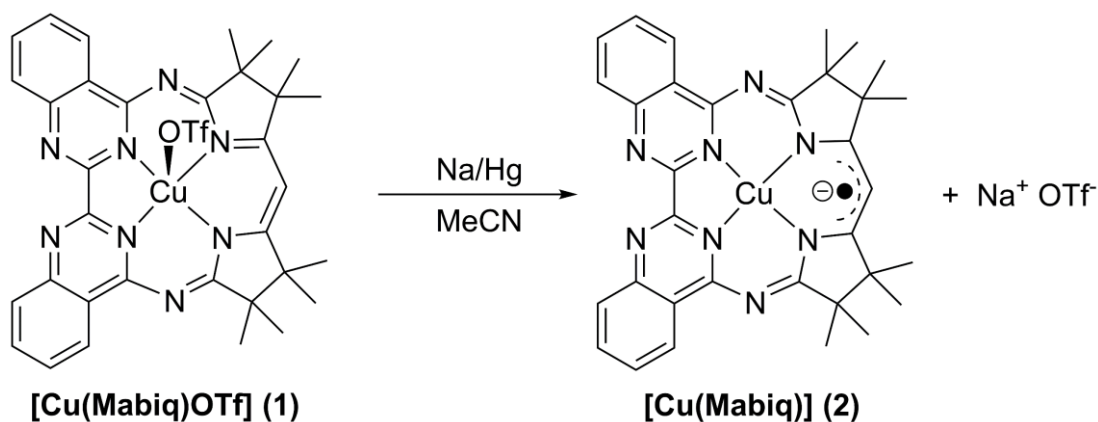


Abbildung 18: Reduktion von **1** mit Natriumamalgam für die Synthese des reduzierten $[\text{Cu}(\text{Mabiq})]$

Der reduzierte formale „Kupfer(I)-Komplex“ [Cu(Mabiq)] **2** wurde durch die Reaktion von HMabiq mit TEA und [Cu(MeCN)₄]PF₆ in Acetonitril (MeCN) hergestellt. Die bekannte Disproportionierung von Kupfer (I) in Kupfer (II) sowie elementarem Kupfer,¹³⁶ machten die Aufreinigung dieses Komplexes aufwendiger. Um die oxidierte Spezies zu entfernen wurde das entstandene grüne Pulver mehrfach mit MeCN gewaschen. Elementares Kupfer konnte aus der Lösung von **2** in THF abfiltriert werden. In einer alternativen Reaktion (**Abbildung 18**) konnte der Komplex **2** auch durch Reduktion von [Cu(Mabiq)OTf] mit einem Äquivalent Natriumamalgam (Na/Hg) produziert werden. Dieser reduzierte Komplex ist an Luft sehr reaktionsfreudig, auch in fester Form. Im Gegensatz zu den anderen Kupferkomplexen konnten zwar Kristalle für die Strukturanalyse hergestellt werden, eine Aufreinigung durch Kristallisation war aber aufgrund der geringen Mengen nicht möglich. Die Reinheit konnte stattdessen anhand von Elementaranalysen überprüft werden, eventuelle Oxidationsprodukte anhand von UV-Vis Messungen dank der charakteristischen Banden (vide infra) ausgeschlossen werden.

2.1.2 Bimetallische Komplexe

Basierend auf den monometallischen Kupferkomplexen sollten nun bimetallische Komplexe generiert werden, die stabil in Lösung sind. Im Idealfall sollten diese Komplexe eine zusätzliche photochemische Aktivität aufweisen.

Die Bipyrimidin basierte äußere Bindungsstelle eignet sich hervorragend für tetraedrische Komplexe. Kupfer(II)atome bevorzugen aufgrund ihrer elektronischen d⁹-Konfiguration fünf- oder sechskoordinierte Geometrien, nicht jedoch eine tetraedrische Anordnung.¹³⁷ Kupfer (I) als d⁰ Metall, im Gegenzug, bevorzugt eine tetraedrische oder trigonal planare Koordination, wodurch die sterischen Faktoren minimiert werden.¹³⁷

Die zweite Koordinationsstelle weist darüber hinaus eine große Ähnlichkeit mit Phenanthrolinen auf. Die Forschung zu heteroleptischen Kupfer(I) Komplexen basierend auf Phenanthrolin- und Phosphinliganden, die auch als Photosensibilisatoren fungieren,^{64,70,94} veranlasste uns, die externe Bindungsstelle für eine ähnliche Struktur zu verwenden: Die bimetallischen Komplexe sollten mithilfe einer Kupfer(I)quelle sowie

der Zugabe von Triphenylphosphan (PPh_3) generiert werden. Von der Verwendung von Triphenylphosphan, einem σ -Donor, versprochen wir uns durch die hiermit zusätzlich entstehende Elektronendichte auf dem externen Kupferatom, eine stärkere Stabilität des Komplexes. Da bisherige Versuche bimetallische MabiQ-Komplexe zu generieren nur mäßigen Erfolg hatten,¹³² lag die Vermutung nahe, dass konkurrierende koordinierende Lösungsmittelmoleküle zu einer Dissoziation führen könnten. Aufgrund coulombscher Repulsion durch das bereits koordinierende positiv geladene Metallion war eine weitere Destabilisierung des peripheren Metallions zu erwarten. Liganden die zu einer höheren Elektronendichte führen waren daher vielversprechend. Sofern der makrozyklische Rest des Komplexes keinen größeren Einfluss auf die äußere Bindungsstelle hat, wäre darüber hinaus auch eine photochemische Aktivität analog zu den bekannten heteroleptischen Phenanthrolin-Phosphinkomplexen (vide supra) zu erwarten.

Die Synthesen der bimetallischen Komplexe (**Abbildung 19**) bauen auf den aufgereinigten monometallischen Komplexen auf. Der heterovalente Komplex $[\text{Cu}_2(\text{MabiQ})(\text{PPh}_3)_2(\text{OTf})_2]$ **3** wurde aus der Reaktion von **1** mit zwei Äquivalenten PPh_3 sowie einem Äquivalent $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{Otf}$ in DCM dargestellt. Ähnlich wie Komplex **1** ist dieser Komplex luftstabil, die Reaktionen liefen jedoch kontrollierter unter inerter Atmosphäre ab. Der orangefarbene Komplex **3** konnte durch Diffusionskristallisation von Pentan in die THF-Lösung aufgereinigt werden, wobei innerhalb weniger Stunden orangefarbene Kristalle entstanden.

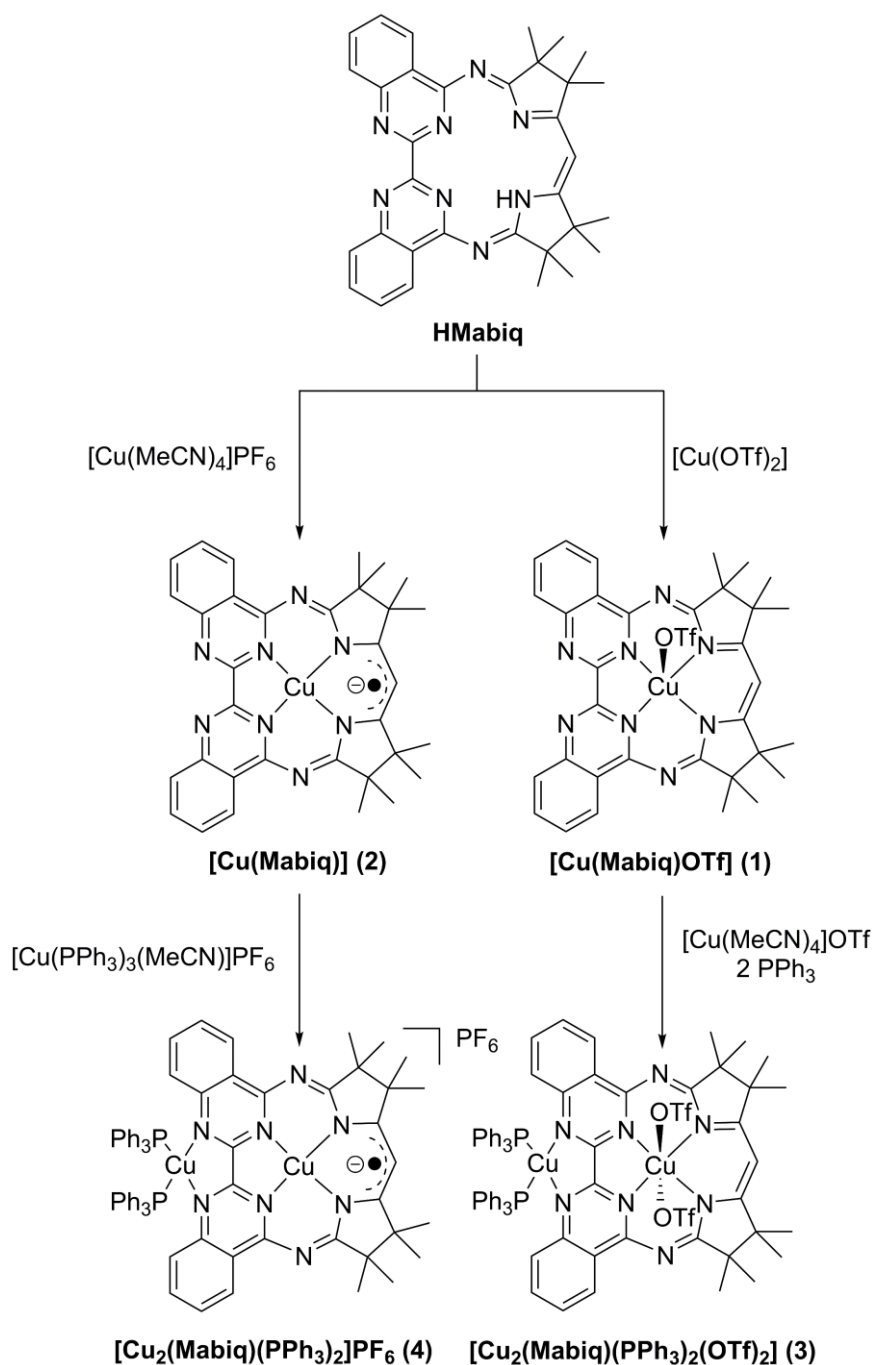


Abbildung 19: Synthesen der mono- und bimetallichen Kupfer-Mabiq-Komplexe

Der reduzierte Komplex **4** $[\text{Cu}_2(\text{Mabiq})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ wurde aus der Reaktion von **2** mit einem Äquivalent des Komplexes $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{MeCN})]\text{PF}_6$ in THF dargestellt. Dieser dunkelgrüne Komplex konnte ebenfalls durch Diffusionskristallisation von Pentan in die THF-Lösung aufgereinigt werden. Dieser homovalente Komplex konnte alternativ auch in einer vereinfachten Reaktion in nur einem Schritt hergestellt werden. Dabei reagierte HMabiq mit 2 Äquivalenten $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ sowie zwei Äquivalenten

PPh₃ und einem Äquivalent TEA zu Komplex **4**. Dank dieser Reaktion war es nicht nötig zuerst den aufwendigeren Komplex **2** zu synthetisieren um im Anschluss den bimetallicen Komplex zu erreichen. Dieser bimetalliche Komplex ist nicht luftstabil, sämtliche Reaktionen wurden daher unter inerter Atmosphäre ausgeführt. Sogar in kristalliner Form beschränkt sich die Stabilität an Luft auf wenige Minuten bevor der Komplex oxidiert.

Es wurden mehrere Versuche unternommen, einen homovalenten [Cu^{II}(PPh₃)₂Cu^{II}(Mabiq)]³⁺ Komplex zu synthetisieren. Das Kupfer(II) Ion konnte jedoch nicht in der peripheren Koordinationsstelle fixiert werden. Bei näherer Analyse der daraus entstandenen Einkristalle konnte festgestellt werden, dass anstatt eines Kupfer(II) Ions ein Kupfer(I) Ion in der äußeren Bindungsstelle koordiniert und der bimetalliche Komplex nur zwei Gegenionen aufweist. Es wird vermutet, dass Triphenylphosphan als Reduktionsmittel fungiert.

2.2 Charakterisierung der Kupferkomplexe in festem Zustand

2.2.1 Monometallische Komplexe

Die Reinheit sämtlicher Komplexe wurde mittels Elementaranalyse nachgewiesen (siehe Experimenterteil). Anhand der Einkristalle konnten dank Röntgendiffraktometrie die postulierten molekularen Strukturen nachgewiesen werden. Die verfeinerten molekularen Strukturen sind in **Abbildung 20** dargestellt.^v

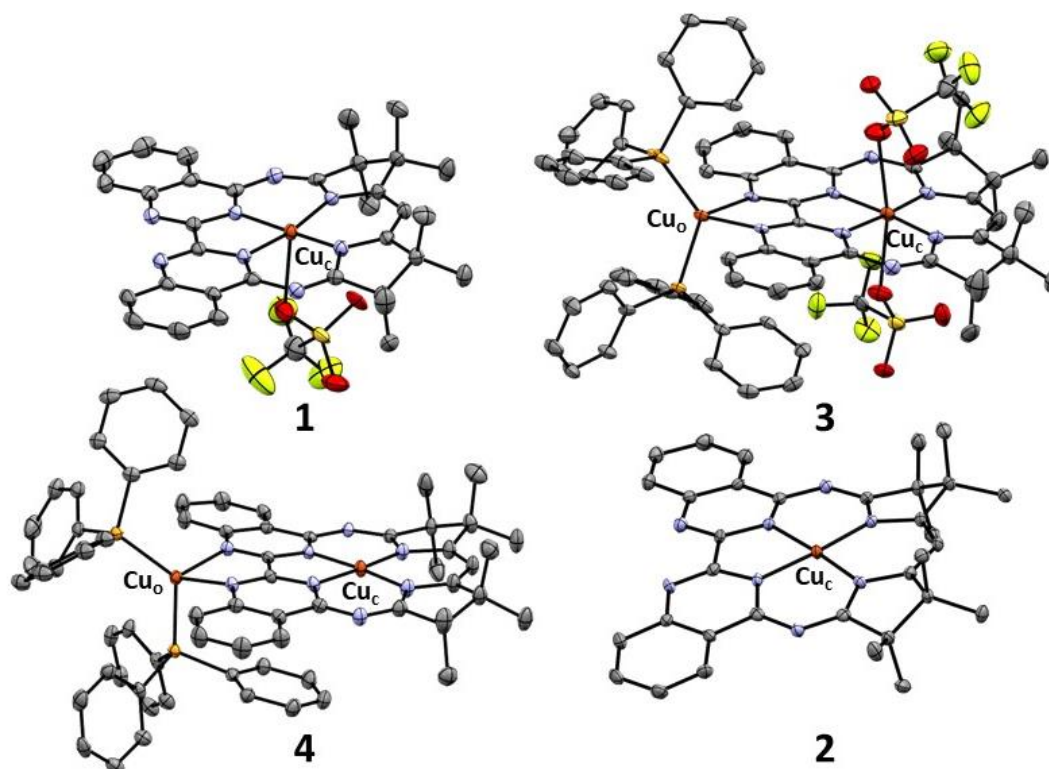


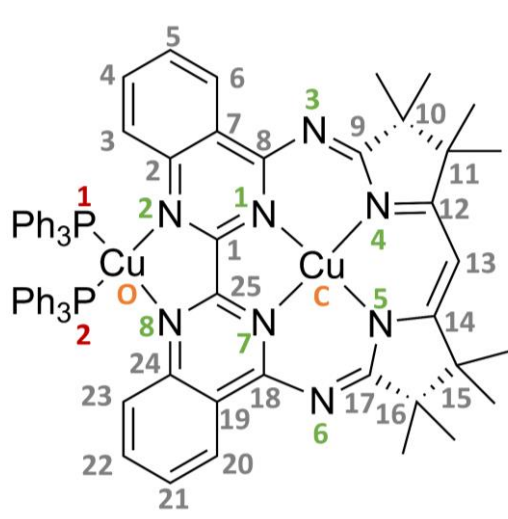
Abbildung 20: Kristallstrukturen der Komplexe 1 – 4 mit 50% Ellipsoiden. Die Wasserstoffatome sind der Übersicht halber nicht dargestellt, ebenso das nicht-kordinierende PF_6^- Gegenion des Komplex 4 sowie nicht-kordinierende Lösungsmittelmoleküle.

In Komplex 1 bindet das zentrale Kupferatom Cu_c in einer quadratisch pyramidalen Geometrie an die makrozyklische Koordinationsstelle. Das Triflat Gegenion ist mit einer Kupfer-Sauerstoff Bindungslänge von 2.497 (4) Å nur schwach an den Komplex

^v Nähere Daten und Besonderheiten der Kristallstrukturen sind im Anhang (Tabellen A1 bis A3 und Abbildung A3) aufgeführt.

gebunden und könnte demnach Lösung durchaus labil sein. Die Cu-N Bindungslängen sind auf Seiten der Diketiminat-Einheit leicht verkürzt ($\text{Cu-N}_{\text{diketim}} = 1.923 \text{ \AA} \text{ \& } 1.916 \text{ \AA}$) im Vergleich zu den Bindungslängen zur Bipyrimidineinheit ($\text{Cu-N}_{\text{bpm}} = 1.950 \text{ \AA} \text{ \& } 1.959 \text{ \AA}$). Diese leichte Asymmetrie konnte auch in anderen MabiQ-Komplexen beobachtet werden. Dabei sind die hier beobachteten Cu-N Bindungslängen durchaus typisch für Cu(II) N₄-Makrozyklen.^{138,139}

Im reduzierten Komplex **2**, weist das Kupferatom eine quadratisch planare Struktur auf. Aufgrund der einfach negativen Ladung des Liganden ist kein Gegenion vorhanden. Die Abstände des Kupferatoms zu den umliegenden Stickstoffatomen sind dabei durchaus vergleichbar mit denen in Komplex **1** sowie anderen tetraaza makrozyklischen Kupfer(II) Komplexen.¹³⁸⁻¹⁴² Handelte es sich um einen reinen Kupfer(I) Komplex, wären hier aufgrund der abweichenden Ionengrößen von Kupfer (II) und Kupfer (I) Ionen deutlich zu unterscheidende Bindungslängen zu erwarten gewesen. Diese Beobachtung, sowie weitere, die im Folgenden erläutert werden, decken sich mit den Ergebnissen anderer reduzierter MabiQ-Komplexe.¹³²⁻¹³⁵ Wie bereits in vorherigen Publikationen erläutert und auch in **Abbildung 19** verdeutlicht, weisen die reduzierten Übergangsmetallkomplexe (Fe, Co, Ni, Zn) einen radikalischen Charakter auf. Mit großer Wahrscheinlichkeit handelt es sich dabei nicht um M^IMabiQ Komplexe, sondern um M^{II}MabiQ• Radikalkomplexe, womit die sehr ähnlichen Bindungslängen zu erklären sind. Das Radikal befindet sich hier delokalisiert auf dem makrozyklischen Liganden. Wie im Falle des [CoMabiQ] Komplexes ist auch eine Resonanz beider Formen denkbar.¹³²



	<i>Komplex 1</i>	<i>Komplex 2</i>
$Cu_c - N_4$	1,923 (2)	1,926 (4)
$Cu_c - N_5$	1,916 (2)	1,923 (4)
$Cu_c - N_1$	1,950 (2)	1,951 (4)
$Cu_c - N_7$	1,959 (2)	1,952 (4)
$N_1 - C_8$	1,340 (3)	1,362 (6)
$N_7 - C_{18}$	1,335 (3)	1,358 (6)
$N_3 - C_8$	1,336 (3)	1,339 (6)
$N_6 - C_{18}$	1,369 (3)	1,345 (6)
$N_3 - C_9$	1,297 (3)	1,320 (6)
$N_6 - C_{17}$	1,300 (3)	1,315 (6)
$N_4 - C_9$	1,373 (3)	1,350 (6)
$N_5 - C_{17}$	1,378 (3)	1,340 (6)
$N_4 - C_{12}$	1,345 (3)	1,377 (5)
$N_5 - C_{14}$	1,352 (3)	1,380 (5)

Abbildung 21 und Tabelle 1: Schematische Darstellung der MabiQ-Komplexe mit zugehöriger Nummerierung aller Atome. In der Tabelle sind relevante Bindungslängen der monometallischen Komplexe in Å aufgezeigt.

Diese These wird weiter unterstützt durch die deutliche Abweichung der C-N Bindungslängen zwischen Komplex **1** und **2**. Ein über die aromatische Struktur delokalisiertes Radikal kann derartige Veränderungen in den Bindungslängen hervorrufen.¹⁴³ Dabei ist auffällig, dass nur auf der Seite der Diketiminatereinheit signifikante Veränderungen in den Bindungslängen beobachtet werden können. Dies ist ein erstes Indiz dafür, dass das Radikal eher auf dieser Seite des makrozyklischen Liganden lokalisiert ist.

Zusätzlich zu den Unterschieden in den relevanten Bindungslängen kann auch eine deutliche Distorsion des Liganden in der reduzierten Form beobachtet werden. Die beiden Bichinazolineinheiten sind in Komplex **1** beinahe parallel (2°) während sie im radikalischen Komplex einen Winkel von 16° haben. In **Abbildung 22** wird diese Distorsion verdeutlicht. Die hier dargestellten Ebenen (rot und blau) wurden jeweils auf Grundlage der 8 C-Atome und 2 N-Atome einer Chinazolineinheit berechnet.

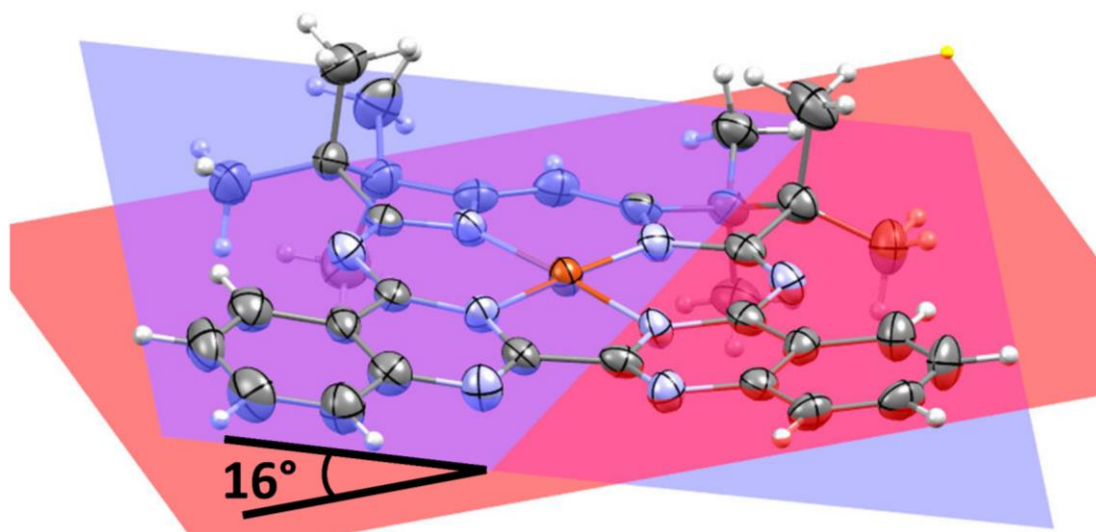


Abbildung 22: Darstellung des Winkels der Ebenen der Bichinazolineinheiten in Komplex 2.

Weiterhin auffällig ist die Anordnung von Komplex **2** im Kristallgitter (**Abbildung 23**). Es bilden sich Dimere, welche sich orthogonal in Stufenform anordnen. Der Abstand der Ebenen der einzelnen Moleküle beträgt etwa 3.2 Å.^w Die von Tomat et. al. untersuchten Cu^{II}L• Dimere befinden sich beispielsweise in einem Abstand von 3.19 – 3.27 Å, in welchem die Ligandenradikale eines Dimers intermolekular koppeln können.¹⁴⁴ Der Abstand von 3.2 Å liegt damit ebenfalls im Bereich elektrostatischer Interaktionen zweier aromatischer Systeme beziehungsweise von Kation-Aromaten Interaktionen.^{145,146}

^w Die Distanz einzelner Atome eines Monomers zur Ebene (berechnet aus allen nicht-H Atomen) des anderen Monomers schwankt zwischen 2.8 und 3.6 Å.

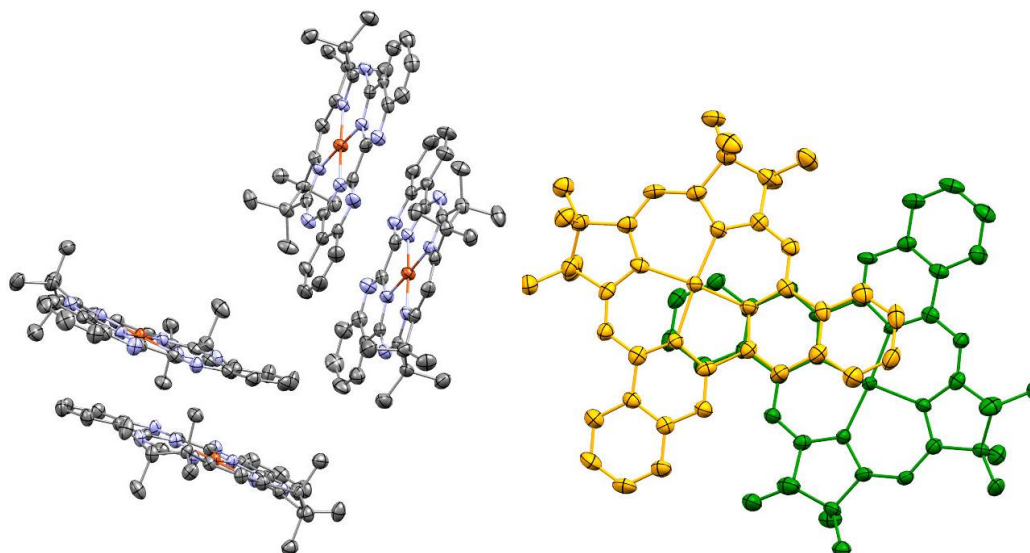


Abbildung 23: links: Anordnung der Dimere des Komplex **2** in orthogonaler Stufenform. Rechts: Anordnung der Monomere in vertikaler Draufsicht.

2.2.2 Bimetallische Komplexe

Die Kristallstrukturen der mono- und bimetallichen Komplexe können Auskunft darüber geben inwieweit sich die zwei Metalle beeinflussen beziehungsweise ob das zweite Metall einen deutlichen Effekt auf die makrozyklische Einheit des Komplexes hat.

Die Geometrie um das zentrale Kupferatom Cu_c wird in den bimetallichen Komplexen nur wenig durch die Bindung des zweiten Metalls Cu_o beeinflusst. Die Cu_c-N Bindungslängen der Komplexe **2** und **4** sind nahezu identisch.^x Aufgrund der zusätzlichen positiven Ladung in Komplex **3**, koordiniert Cu_c an ein zusätzliches Triflat ($Cu_c-O = 2.527(9) \text{ \AA} \text{ \& } 2.535(7) \text{ \AA}$), wodurch es eine oktaedrische, für Cu^{II} typische, Geometrie annimmt.¹³⁷ Die Cu_c-O Bindungslängen in Komplex **3** sind im Vergleich zu Komplex **1** etwas verlängert, was seine Ursache im Jahn-Teller Effekt haben kann. Die Cu_c-N Bindungslängen sind auch hier wieder sehr ähnlich zu denen in den Komplexen **1**, **2** und **4**. Allein Cu_c-N_4 scheint etwas verkürzt, was jedoch einem sterischen Effekt zwischen einer der Phenylgruppen des PPh_3 -Liganden und dem koordinierenden Triflat geschuldet sein kann.

^x Das PF_6^- Gegenion in Komplex **4** ist in **Abbildung 16** nicht dargestellt, da es nicht koordiniert und auch sonst keinen merklichen Einfluss auf die Struktur zu nehmen scheint.

Das äußere Kupferatom Cu_c nimmt, wie vorhergesehen, in beiden bimetalischen Komplexen eine tetraedrische Geometrie an. Auch die Cu_o-N und Cu_o-P Abstände sind vergleichbar mit den Abständen in heteroleptischen Kupferphenanthrolin Komplexen.^{70,147} Der Abstand zwischen den beiden Kupferatomen Cu_c und Cu_o entspricht 5.4602(8) Å und 5.4160(6) Å in **3** und **4**, respektive. Während Cu_o des oxidierten Komplexes in der Ebene des Makrozyklus liegt, befindet sich das periphere Kupferatom von Komplex **4** außerhalb dieser Ebene. Der Abstand des Kupferatoms zur Ebene, geformt aus den vier Stickstoffatomen sowie dem zentralen Kupferatom Cu_c beträgt 0.38 Å. Die Gründe hierfür können sowohl sterischer als auch elektronischer Natur sein.

	<i>Komplex 3</i>	<i>Komplex 4</i>
$Cu_c - N_4$	1,897(4)	1,9207(18)
$Cu_c - N_5$	1,910(3)	1,9232(18)
$Cu_c - N_1$	1,956(3)	1,9508(18)
$Cu_c - N_7$	1,953(3)	1,9672(17)
$Cu_o - P_1$	2,2582(12)	2,2303(6)
$Cu_o - P_2$	2,2414(12)	2,2863(6)
$Cu_o - N_2$	2,088(3)	2,1057(17)
$Cu_o - N_8$	2,148(3)	2,0940(17)

Tabelle 2: Relevante Bindungslängen der Komplexe **2** und **4** in Å. Weitere Bindungslängen und -Winkel sind in Tabellen A1 und A2 im Anhang aufgeführt.

2.3 Charakterisierung der Komplexe in Lösung

2.3.1 Absorptionsspektroskopie

Die vier Kupferkomplexe können anhand ihrer sehr spezifischen Absorptionsspektren unterschieden werden, diese sind in **Abbildung 24** dargestellt. Neben neuen Charakteristika sind die Spektren der monometallischen Spezies aber auch typisch für bereits bekannte Mabiqkomplexe.^{132,133} So sind die intensiven $\pi-\pi^*$ Übergänge im UV-Bereich bei sämtlichen M-Mabiq Komplexen sowie dem metallfreien H(Mabiq) vorhanden. Auch die Übergänge im langwelligen sichtbaren und NIR (*near-infrared* bzw. Nahinfrarot) Bereich der Komplexe **2** und **4** sind üblich für die reduzierten Mabiq-Komplexe mit Ligandenradikal. Ein weiteres Indiz dafür, dass es sich auch beim reduzierten Kupferkomplex und dessen bimetalles Pendant um $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Mabiq}^\bullet$ Spezies handelt.

Während die Koordination des zweiten Metalls nur wenig Einfluss auf die Geometrie des zentralen Metalls im Festkörper hat, sind in den Absorptionsspektren eindeutige Unterschiede zwischen den mono- und bimetalles Komplexen auszumachen. Die neuen Banden, die weder dem monometallischen Komplex noch der $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3(\text{MeCN})]\text{PF}_6$ Spezies entsprechen sind ein eindeutiger Hinweis darauf, dass die bimetalles Komplexe auch in gelöster Form stabil sind. Selbst in stark verdünnter Lösung sind dieselben Spektren mit verminderter Absorption zu beobachten. Eine Änderung der Spektren in stark verdünnter Lösung wäre ein Hinweis auf die Dissoziation der Komplexe und der damit verbundenen Instabilität.

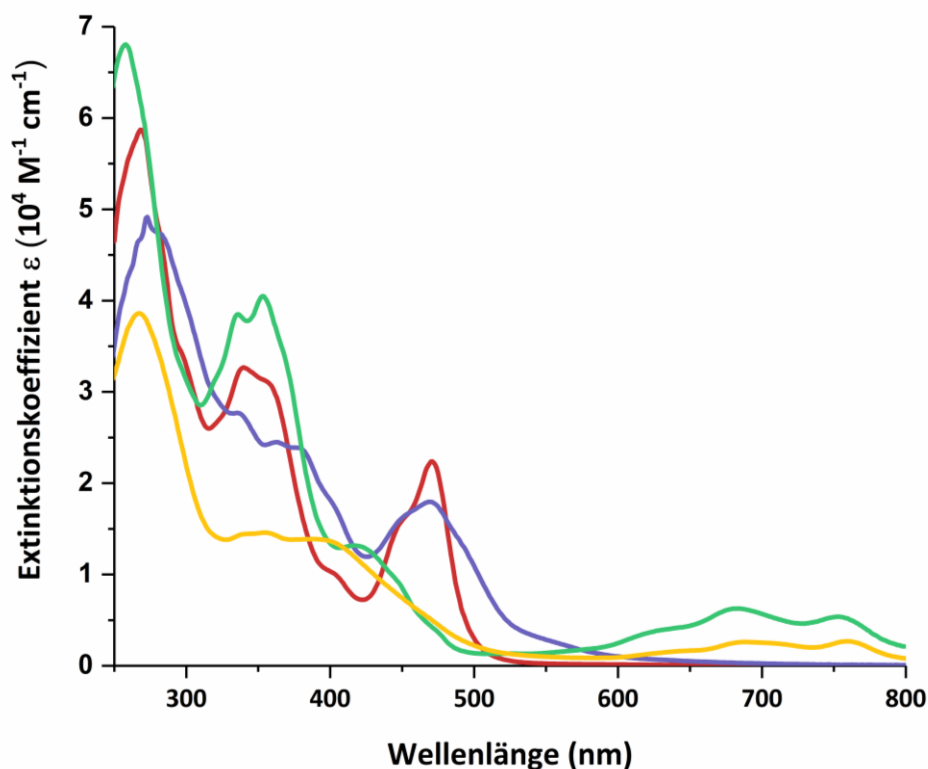


Abbildung 24: Absorptionsspektren der Komplexe 1 – 4 in THF. Rot: $[\text{Cu}(\text{Mabiq})\text{OTf}]$, grün: $[\text{CuMabiq}]$, blau: $[\text{Cu}_2(\text{Mabiq})(\text{PPh}_3)_2\text{OTf}_2]$, gelb: $[\text{Cu}_2(\text{Mabiq})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$

In der sichtbaren Region des Spektrums ist bei den bimetallicen Komplexen eine deutlich komplexere Bandenstruktur zu beobachten während die Intensität der einzelnen Übergänge verringert ist. Dies kann auf zusätzliche MLCT (*metal to ligand charge transfer*) Übergänge des peripheren Kupferatoms auf den Liganden zurückgeführt werden. Auch die bereits bekannten heteroleptischen Kupfer(I) Phenanthrolin-komplexe weisen MLCT Übergänge in dieser Region auf.^{59,64,69,94} Die liganden-zentrierten Übergänge im NIR Bereich des Komplex 4 sind im Vergleich zum monometallicen Komplex deutlich weniger intensiv. Besonders deutlich wird dies auch im NIR-Bereich, wie in **Abbildung 25** zu sehen ist.

Im Bereich von 800 bis 2000 nm ist die Bandenstruktur von **4** komplex, wodurch eine nahezu konstante Absorption im gesamten Bereich entsteht. Diese könnte aber typischerweise auf ungelöste Partikel (eventuell entstanden durch Zersetzungsprodukte des Komplexes) und der damit verbundenen Lichtstreuung zurückzuführen sein. Um dieses Phänomen auszuschließen wurde der Komplex **4** durch Photoreduktion von **3**

generiert.^y Die **Abbildung 26** zeigt das Spektrum vor und nach der Photoreduktion sowie nach der anschließenden Oxidation des reduzierten Komplexes an Luft. Da die Absorption im IR Bereich nur zu sehen ist, wenn der reduzierte Komplex **4** in Lösung ist, kann die Streuung durch ungelöste Partikel ausgeschlossen werden. Es ist sehr unwahrscheinlich, dass ungelöste Partikel nach der Oxidation an Luft wieder in Lösung gehen.

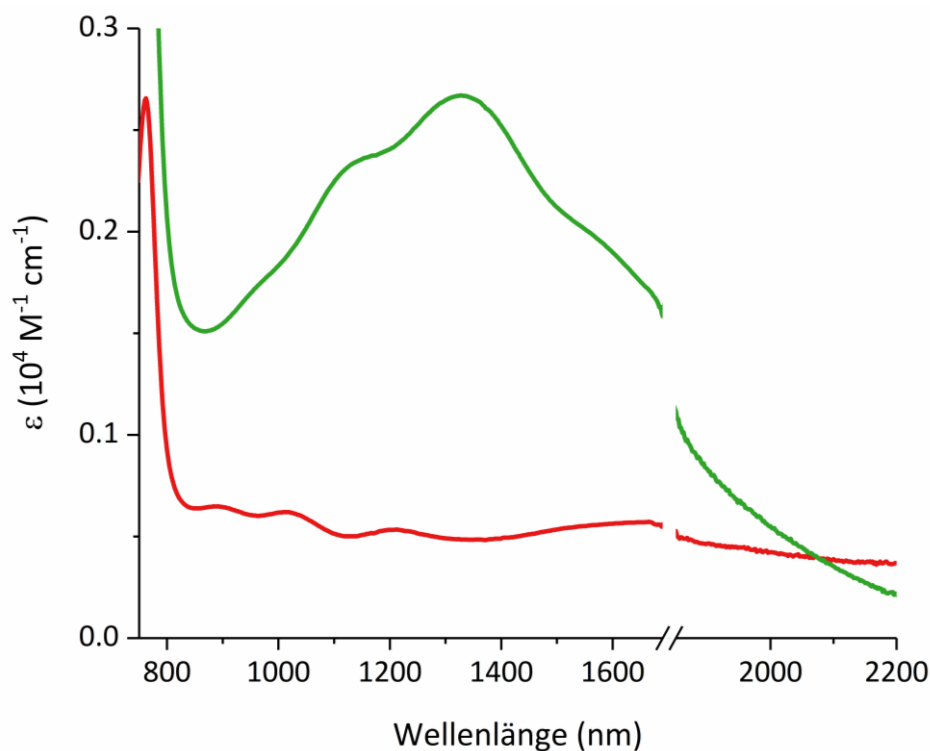


Abbildung 25: NIR-Absorptionsspektren der Komplexe **2** und **4** in THF. Grün: [CuMabiq], Rot: $\text{Cu}_2(\text{Mabiq})(\text{PPh}_3)_2\text{PF}_6$. Das Spektrum wurde bei der starken Absorption des Lösungsmittels unterbrochen.

^y Die Photoreduktion der hier vorgestellten Komplexe wird im weiteren Verlauf des Textes erläutert, weshalb an diesem Punkt nicht näher darauf eingegangen wird.

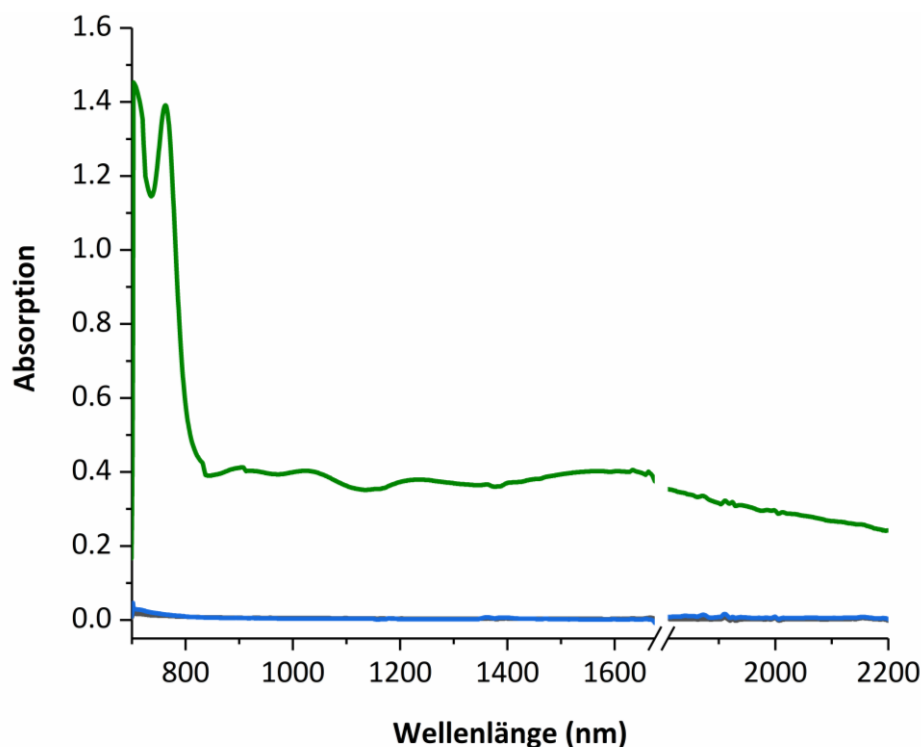


Abbildung 26: Absorption des Komplex 4 (grün) im IR Bereich, durch Photoreduktion von 3 (schwarze Linie; $c = 0,8 \text{ mM}$ in MeCN/TEA (4/1); $\lambda = 415 \text{ nm}$), die Absorption im NIR Bereich ist nach Oxidation des photoreduzierten Komplexes an Luft nicht mehr vorhanden.

2.3.2 Elektrochemische Messungen

Die Oxidationspotentiale sämtlicher Komplexe wurden mittels Cyclovoltammetrie (CV) bestimmt und sind in **Abbildung 27** und Tabelle 3, gegen das Potential von Ferrocen ($\text{Fc}^{+/0}$) referenziert aufgetragen.

	<i>Komplex 1</i>	<i>Komplex 2</i>	<i>Komplex 3</i>	<i>Komplex 4</i>
$E_{1/2} \text{ (I)}$	-1,22	-0,49	-0,97	-0,54
$E_{1/2} \text{ (II)}$	-2,15	-1,42	-1,57	-1,13
$E_{1/2} \text{ (III)}$	–	-1,89	-2,14	-1,67

Tabelle 3: Reversible Redoxpotentiale der Komplexe 1 – 4. Bedingungen siehe Beschriftung der **Abbildung 27**.

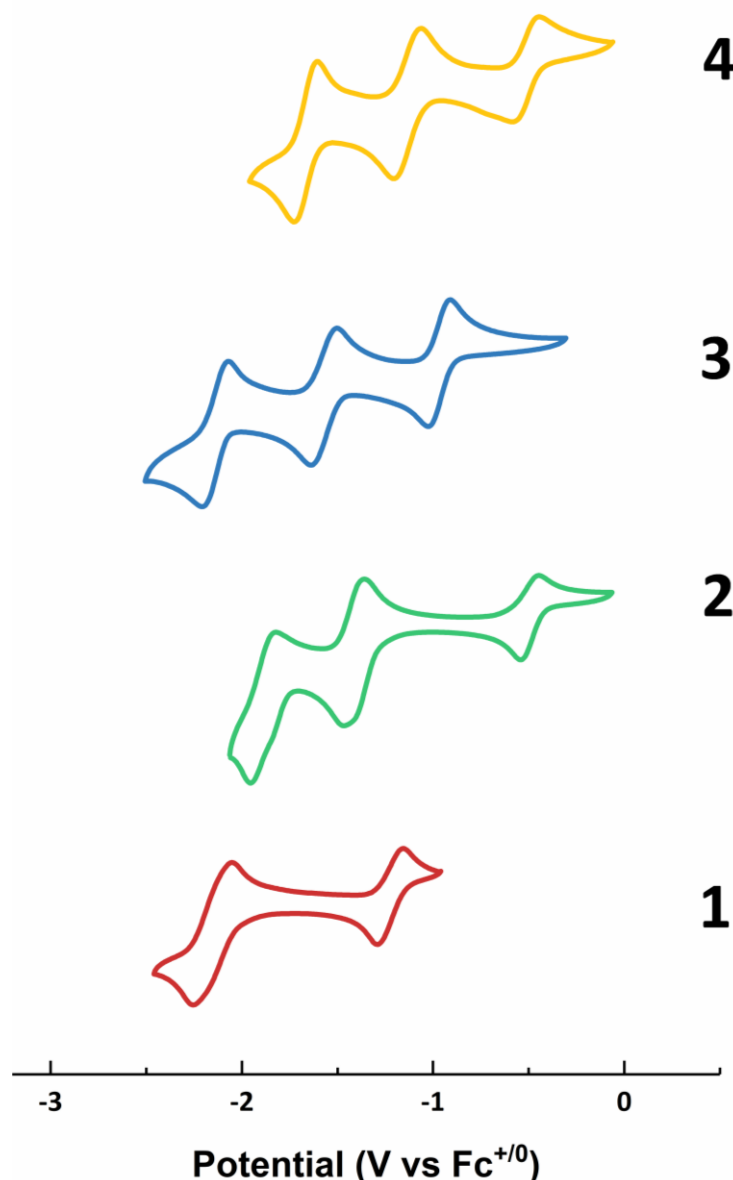


Abbildung 27: Zyklische Voltammogramme der Komplexe 1 – 4 in THF. Abtastrate: 0,1 V/s; Elektrolyt: 0,1 M $[N(n-Bu)_4]PF_6$; Konzentration der Komplexe: 0,5 mM

Der monometallische Cu^{II} -Komplex weist zwei reversible Redoxpotentiale auf. Ein drittes, aber irreversibles Redoxpotential ist bei ca. -2,7 V vs. $Fc^{+/0}$ zu beobachten (**Abbildung 28**). Die langgezogene Form des ersten Redoxpotentials der Komplexe 1 und 2 ist vermutlich auf die Krümmung des makrozyklischen Liganden zurückzuführen. Während Komplex 1 einen nahezu planaren Liganden aufweist ist dieser in Komplex 2 eindeutig gekrümmt. Derartige geometrische Änderungen in der Molekülstruktur haben bekanntermaßen einen Einfluss auf die Form des Peaks in der zyklischen Voltammetrie.^{148–150}

Der einfach reduzierte Komplex **2** weist drei reversible Potentiale auf. Die erste zu beobachtende Reduktion bei -1.22 bzw. -0.49 V vs. $\text{Fc}^{+/0}$ entspricht der formalen $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ Reduktion. Aufgrund der weiter oben elaborierten Ergebnisse handelt es sich hierbei aber vermutlich eher um eine ligandenbasierte Reduktion, wobei der Radikal-komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Mabiq}]^{\bullet}$ entsteht. Das zweite Redox Event kann entweder der metall-zentrierten Reduktion oder Generierung eines Biradikals entsprechen. Bei der letzten Reduktion handelt es sich vermutlich um ein $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Mabiq}]^{\bullet\bullet}$ Biradikal.

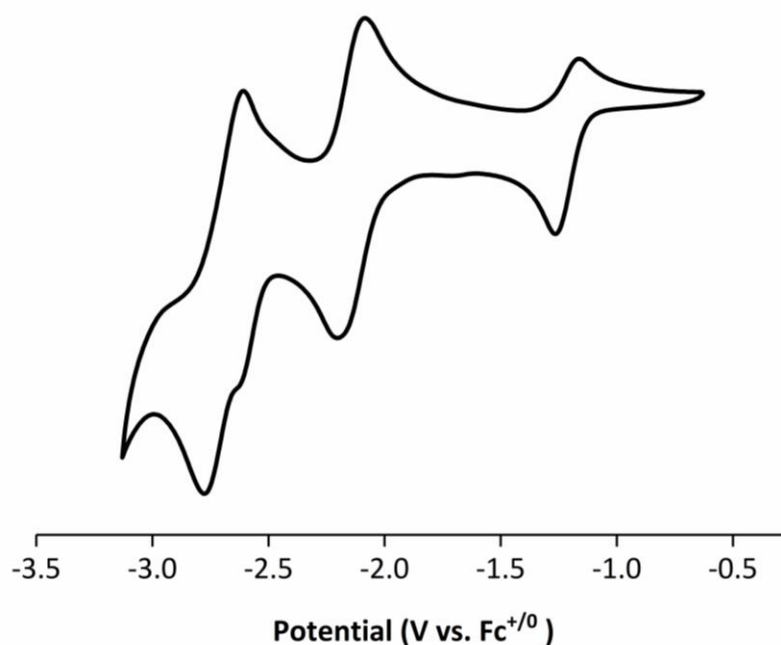


Abbildung 28: Zyklisches Voltammogramm von Komplex **1** in THF mit einem zusätzlichen irreversiblen Reduktionspotential. Abtastrate: 0,1 V/s; Elektrolyt: 0,1 M $[\text{N}(\text{n-Bu})_4]\text{PF}_6$; Konzentration der Komplexe: 0,5 mM

Es wäre zu erwarten gewesen, dass das Voltammogramm des einfach reduzierten $[\text{CuMabiq}]$ dem des oxidierten Komplexes sehr ähnlich ist. Die drei reversiblen Potentiale sind hier jedoch signifikant positiver. Wir vermuten, dass dieser Effekt durch das koordinierende Triflat-Gegenion entsteht. Wird Komplex **1** reduziert, so geht hiermit eine Änderung der Koordinationsgeometrie von quadratisch pyramidal (5-fach) zu quadratisch planar (4-fach) einher, während Komplex **2** stets eine quadratisch planare (4-fach) Koordinationschemie beibehält. Komplex **1** mit einem nicht-koordinierenden Gegenion sollte daher ein Voltammogramm aufzeigen, das dem von Komplex **2** nahezu identisch ist.

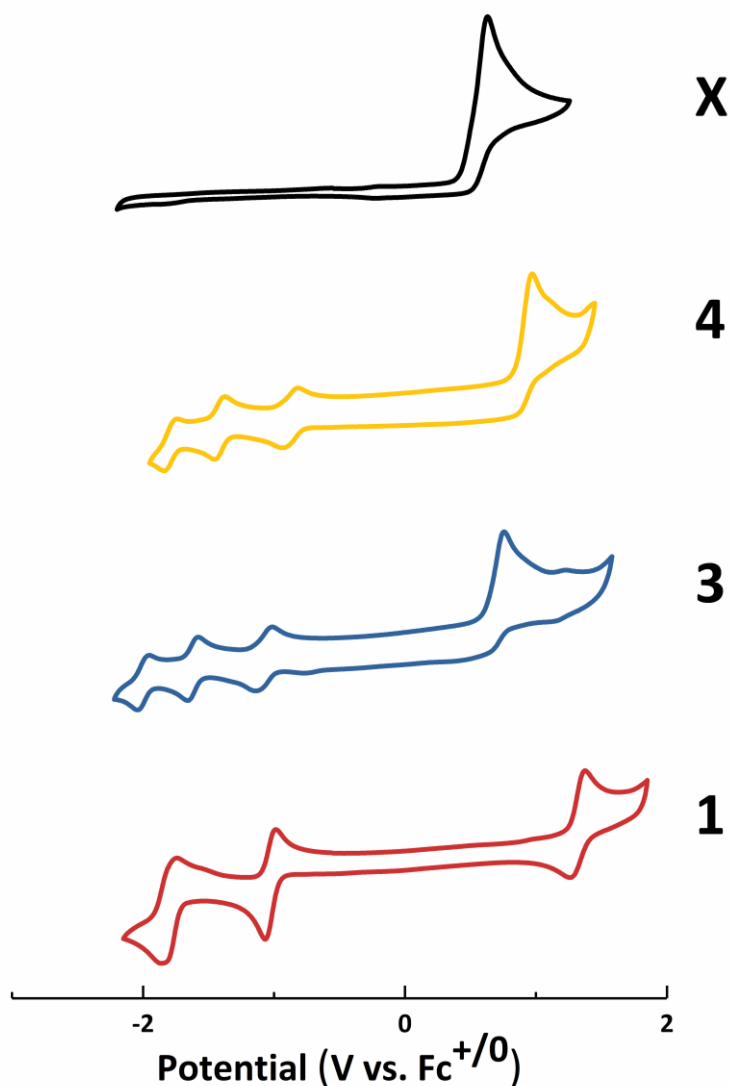


Abbildung 29: Zyklische Voltammogramme der Komplexe 1, 3 und 4 sowie X = $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{MeCN}]\text{PF}_6$ in MeCN. Abtastrate: 0,1 V/s; Elektrolyt: 0,1 M $[\text{N}(\text{n-Bu})_4]\text{PF}_6$; Konzentration der Komplexe: 0,5 mM

Die Oxidation des Komplex **1** findet in MeCN bei 1,32 V vs. $\text{Fc}^{+/0}$ statt (**Abbildung 29**). Aufgrund schlechter Löslichkeit von Komplex **2** konnte diese Messung hiermit nicht durchgeführt werden. In THF findet die Oxidation des Lösungsmittels vor der Oxidation der Komplexe statt.

Die Cyclovoltammogramme der bimetallicen Komplexe unterscheiden sich signifikant von denen der monometallicen Komplexe. In beiden Fällen sind drei reversible Reduktionsvorgänge zu beobachten, wobei die Voltammogramme über mehrere Zyklen (>10) reproduzierbar sind. Es ist daher davon auszugehen, dass die bimetallicen Komplexe auch unter diesen Bedingungen stabil sind. Eine irreversible Oxidation der

bimetallischen Komplexe findet zwischen 0 und 1 V vs. $\text{Fc}^{+/0}$ statt. Es ist zu vermuten, dass die hier stattfindende Oxidation des peripheren Kupferatoms zu Cu^{II} die Stabilität des Komplexes aufhebt. Wie bereits erwähnt war es nicht möglich ein Cu^{II} Ion in der äußeren Bindungsstelle zu stabilisieren, eine irreversible Oxidation an dieser Stelle ist daher wenig überraschend. Ähnliche Oxidationsprozesse sind auch bei den heteroleptischen Cu^{I} Phenanthrolinkomplexen zu beobachten.^{59,93,151} Ein irreversibles Oxidationspotential ist ebenfalls bei dem Komplex $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{MeCN}]\text{PF}_6$ zu beobachten, dieses ist im Vergleich zu den bimetalischen MabiQ Komplexen aber deutlich verschoben. Bei instabilen Komplexen wäre hier ein sehr ähnliches Potential zu erwarten gewesen.

Das Oxidationspotential von Cu_c liegt in einem ähnlichen Bereich und ist in diesen Voltammogrammen nicht von der Oxidation des peripheren Metalls zu unterscheiden. Analog zu den bimetalischen Komplexen sind auch hier die Potentiale des Triflatkoordinierenden Komplexes negativer, vermutlich aus demselben Grund. Die deutlich verschobenen Potentiale, sowie die Abwesenheit von sichtbaren Verunreinigungen sehen wir als weiteres Indiz für eine gute Stabilität der bimetalischen Komplexe in verdünnter Lösung.

Die Redoxpotentiale des zentralen Cu_c sind eindeutig von der Koordination des Cu_o beeinflusst, wodurch eine signifikante Verschiebung der Redox Events zu positiveren Potentialen zustande kommt. Auch die irreversible Oxidation des äußeren Cu_o ist vom zentralen Metall beeinflusst und findet bei Komplex **3** bereits bei einem weniger positiven Potential statt als bei Komplex **4**.

Die starke Verbreiterung des ersten reduktiven Peaks, wie diese bei den monometallischen Komplexen zu beobachten war ist bei den bimetalischen Komplexen deutlich weniger ausgeprägt. Dies ist vermutlich auf eine Stabilisierung des Liganden durch das zweite Kupferatom zurückzuführen, wodurch eine starke Geometrieänderung vermieden wird.

Insgesamt bieten die vier Kupferkomplexe eine große Bandbreite an zugänglichen Oxidationszuständen, die für photo- und elektrochemische Anwendungen vielversprechend sind. Interessant ist hierbei auch, dass neue Redoxpotentiale durch

Koordination eines zusätzlichen Metalls erlangt werden können, wodurch eventuelle Katalysatoren für bestimmte Anwendungen optimiert werden könnten.

2.3.3 Elektronische Konfiguration der Komplexe 1 und 3

Die elektronische Konfiguration sämtlicher Komplexe wurde mittels ESR (Elektronenspinresonanz), Evans-NMR und DFT Rechnungen analysiert. Keiner der vier Komplexe war geeignet für die Aufnahme eines ^1H NMR Spektrums. Bei den Messungen sowie der Interpretation der EPR Spektren hatten wir Unterstützung von Dr. Stephen Sproules (University Glasgow).

Während die Ergebnisse bei den Komplexen **1** und **3** sehr eindeutig sind, waren sie für die einfach reduzierten Komplexe **2** und **4** weniger simpel. Im Folgenden soll zunächst die Elektronenkonfiguration der oxidierten Komplexe besprochen werden, im Anschluss werden die Beobachtungen bezüglich der reduzierten Komplexe erläutert.

Die Komplexe **1** und **3** sind, wie erwartet, Cu^{II} -Spezies mit einem $S = \frac{1}{2}$ Grundzustand. Das ESR-Spektrum in DCM bei Raumtemperatur (**Abbildung 30**, links oben) weist eine für Cu^{II} typische *Hyperfine* Struktur mit vierfacher Aufspaltung auf. Diese entsteht durch die Wechselwirkung des Cu^{II} Elektronenspins mit dem $I = \frac{3}{2}$ Kernspin der $^{63,65}\text{Cu}$ Isotope (100% Abundanz). Zusätzlich ist eine Superhyperfinestruktur zu erkennen, die durch Kopplung mit den vier Stickstoffatomen ^{14}N $I = 1$ (97% Abundanz) entsteht und regelmäßig bei verwandten tetraaza-Makrozyklen beobachtet wird.^{152,153}

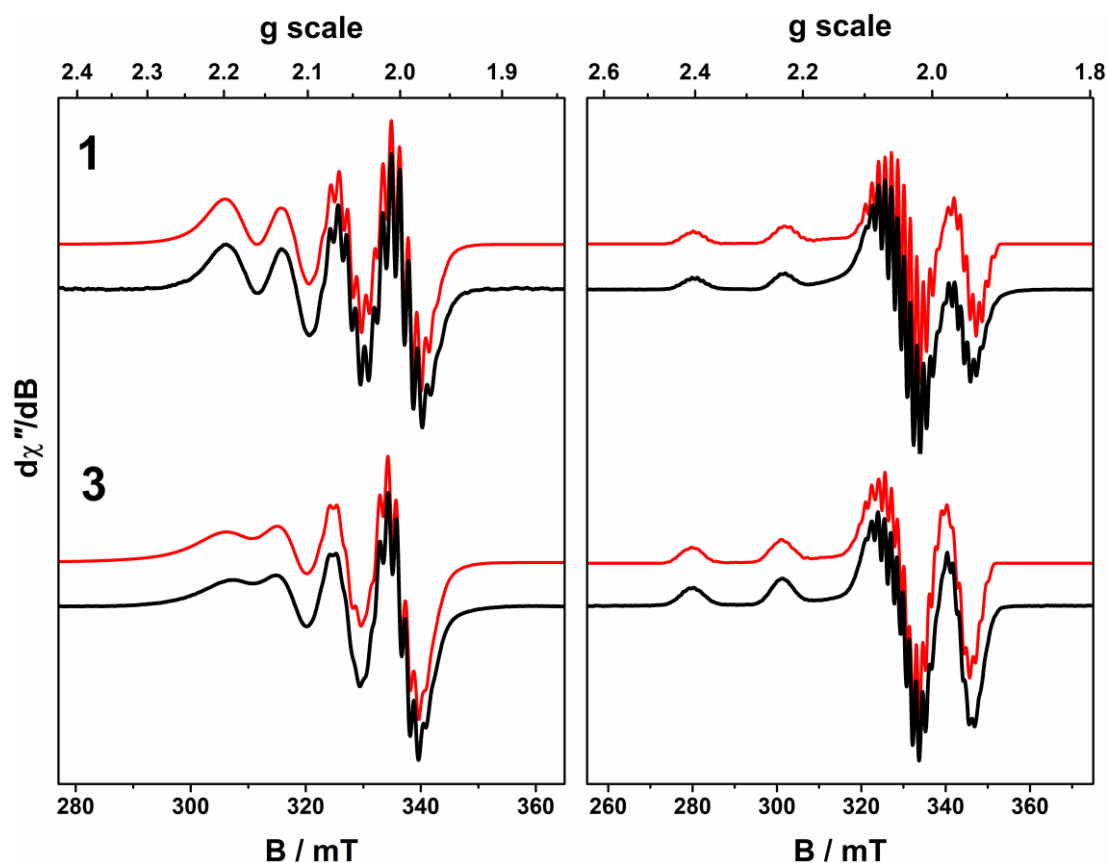


Abbildung 30: X-band EPR Spektrum der Komplexe 1 (oben) und 3 (unten). Links: DCM Lösung bei Raumtemperatur (293 K); rechts: DCM/THF Lösung bei 140 K. Die gemessenen Daten sind in schwarz zu sehen, die rote Linie entspricht der Simulation (Parameter im Text angegeben). Frequenz = 9.420 GHz; Modulation = 0.2 mT; Leistung = 0.63 mW

Das Spektrum wurde auch simulativ erstellt, um die folgenden Spin-Hamiltonparameter zu ergeben: $g_{\text{iso}} = 2.0782$; $A_{\text{Cu}} = 87 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$; $A_{\text{N}} = 14.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Durch die Zugabe von THF entsteht bei 140 K ein homogenes glasiges Eis, wodurch die Hyperfine- und Superhyperfinestruktur in einer besseren Auflösung zu sehen ist (**Abbildung 30**, rechts oben). Das Spektrum bei niedriger Temperatur entspricht dem einer Cu^{II} Spezies mit einem ungepaarten Elektron im $d_{x^2-y^2}$ Orbital (${}^2\text{B}_2$ Grundzustand) mit den folgenden anisotropischen Spin-Hamiltonparametern: $g = (2.037; 2.040; 2.153)$, $A_{\text{Cu}} = (25; 22; 218) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Die Superhyperfinestruktur mit den Stickstoffatomen des MabiQ ist hier nun auch als 11-fache Aufspaltung jeder der A_{\parallel} Linien mit g_{\perp} zu sehen, mit $A_{\text{N}} = (13, 13, 12) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

Es ist nur wenig überraschend, dass die ESR-Spektren des Komplex 3 (**Abbildung 30**, unten), denen von Komplex 1 sehr ähnlich sind. Auch die errechneten Parameter der flüssigen ($g_{\text{iso}} = 2.0788$; $A_{\text{Cu}} = 83 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$; $A_{\text{N}} = 14.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) und der

gefrorenen Lösung ($g = (2.037; 2.040; 2.160)$, $A_{\text{Cu}} = (20, 17, 214)10^{-4} \text{ cm}^{-1}$; $A_{\text{N}} = (13, 13, 12) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) sind nahezu identisch mit den oben genannten. Die breiteren Banden und damit verbundene weniger gute Auflösung der Superhyperfeinstruktur bei Raumtemperatur ist auf die Koordination des peripheren Kupferatoms zurückzuführen, wodurch die Bewegung des Moleküls in Lösung beeinflusst wird. Ein signifikanter Einfluss des zweiten Metalls auf die elektronische Struktur des zentralen Cu^{II} Atoms ist anhand der ESR Daten nicht auszumachen.

Die Interpretationen der ESR Messungen konnten auch durch DFT Berechnungen (B3LYP) basierend auf den Einkristallstrukturen (Kapitel 2.2) bestätigt werden. In **Abbildung 31** sind die molekularen Orbitale der Grenzschale des Komplex **1** dargestellt. Wie es für eine Cu^{II} -Spezies in einer quadratisch pyramidalen Umgebung zu erwarten ist, entspricht das $d_{x^2-y^2}$ Orbital dem einfach besetzten SOMO (*singly occupied molecular orbital*). Das erste unbesetzte LUMO Orbital ist, wie erwartet auf dem Liganden lokalisiert und erstreckt sich aufgrund der Aromatizität dessen über den gesamten Makrozyklus.

Die starke Verteilung der Elektronendichte des d_{z^2} Orbitals auf das koordinierende Gegenion ist in Übereinstimmung mit den Beobachtungen im Zuge der elektrochemischen Messungen, wonach die Koordination eines Gegenions einen erheblichen Einfluss auf die Redoxpotentiale und damit die elektronische Konfiguration des Komplexes hat.

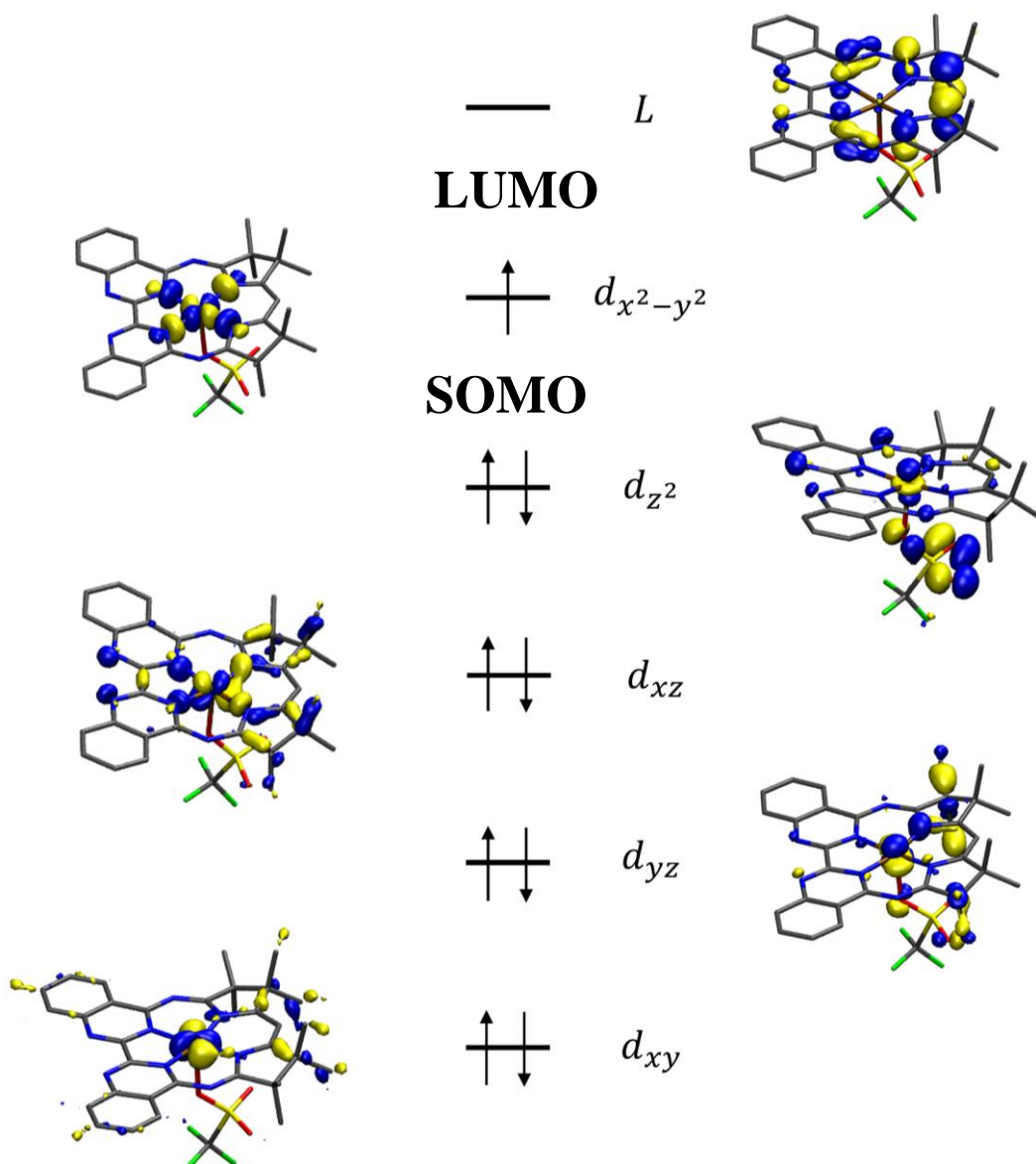


Abbildung 31: Molekulare Orbitale des Komplex **1** aus DFT Berechnungen (B3LYP)

Auch eine SQUID-Messung (*super quantum interference device* = supraleitende Quanteninterferenzeinheit) konnte die oben beschriebene Elektronenkonfiguration des Komplex **1** bestätigen. Die Messung des magnetischen Moments μ_{eff} über eine Temperaturspanne von 1.8 bis 300 K ergab in allen Temperaturbereichen Werte von 1.705 und 1.761 μ_{B} mit einem Mittelwert von 1.728 μ_{B} (**Abbildung 32**).

Das effektive Dipolmoment μ_{eff} lässt sich aus dem Gesamtspin S mit der sogenannten *spin-only* Formel^z (5) berechnen, wobei der Spin g -Faktor g_e 2.002 beträgt.¹⁵⁴ Daraus

^z Der Landé-Faktor g_e der Spin-Only Formel wird in der Regel näherungsweise durch 2,0 ersetzt, der exakte Wert beträgt 2,002319.¹⁵⁴ Diese Formel ist bei moderaten Temperaturen anwendbar. Zusätzliche

ergibt sich für einen Spinzustand $S = 1/2$ ein theoretisches magnetisches Moment μ_{eff} von $1.732 \mu_{\text{B}}$. Das magnetische Moment konnte ebenfalls simulativ (JulX) bestätigt werden, die entsprechenden Parameter sind im Anhang aufgelistet.

$$\mu_{\text{eff}} = g_e \sqrt{S(S+1)} \mu_{\text{B}} \quad (5)$$

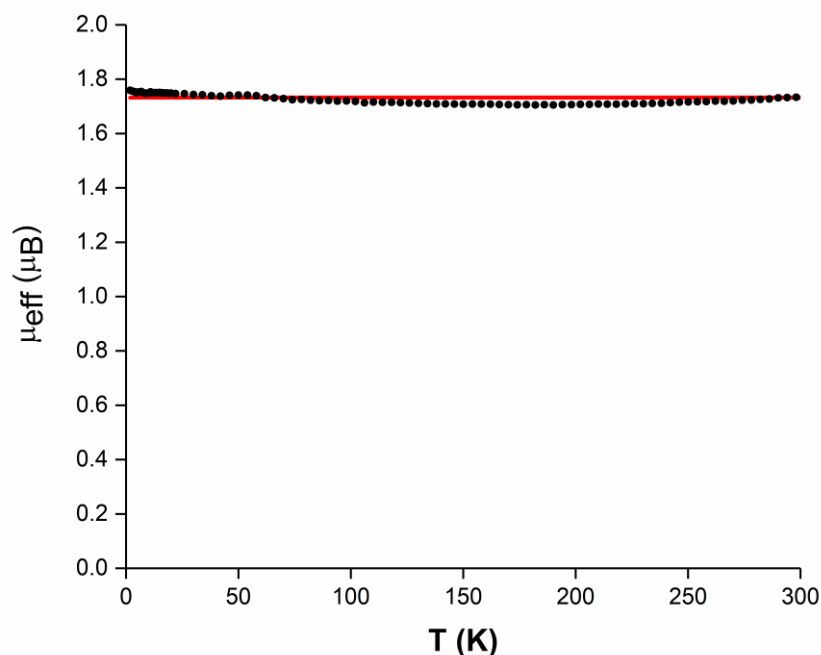


Abbildung 32: temperaturabhängige SQUID Messung des magnetischen Moments μ_{eff} (μ_{B}) des Komplex **1**. Die schwarzen Punkte sind die Messpunkte, die rote Linie entspricht der Simulation eines $S=1/2$ Zustandes mit einberechneter diamagnetischer Korrektur des Liganden.

Eine entsprechende SQUID-Messung konnte ebenso für den Komplex **3** durchgeführt werden (**Abbildung 33**) und ergab ein leicht erhöhtes Dipolmoment, das im Temperaturbereich von 1.8 und 300 K zwischen nur 1.86 und $1.94 \mu_{\text{B}}$ schwankt und im Mittelwert $1.89 \mu_{\text{B}}$ beträgt. Die Parameter der Simulation sind im Anhang dargestellt. Aufgrund der in EPR-Messungen beobachteten Hyperfine-Struktur ist ein Einfluss durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen durchaus denkbar. Ein leicht erhöhtes magnetisches Moment ist jedoch bei herkömmlichen Cu^{II} Komplexen keine Seltenheit.¹⁵⁵

Einflüsse auf das magnetische Moment, wie beispielsweise die Curie-Weis-Temperatur oder Einflüsse durch Orbital-Kopplungen werden in dieser Formel nicht berücksichtigt.

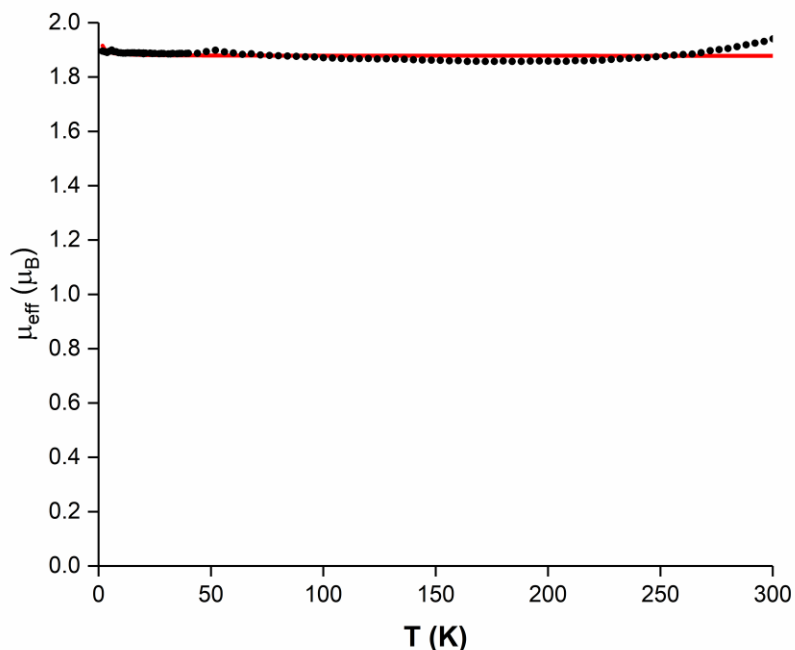


Abbildung 33: temperaturabhängige SQUID Messung des magnetischen Moments $\mu_{\text{eff}} (\mu_B)$ des Komplex **3**. Die schwarzen Punkte sind die Messpunkte, die rote Linie entspricht der Simulation eines $S=1/2$ Zustandes.

Basierend auf den DFT Rechnungen konnten Grafiken der Spindichtenverteilung der Komplexe **1** und **3** erstellt werden (**Abbildung 34**). Trotz der Koordination eines zweiten Gegenions und des zweiten Metalls an Komplex **3** ist augenscheinlich die Verteilung der Spindichte in beiden Komplexen nahezu identisch und es handelt sich um ein typisches Cu(II)-Ion mit einem ungepaarten Elektron im $d_{x^2-y^2}$ Orbital. Die Koordination des zweiten Metalls scheint keinen größeren Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des zentralen Cu(II)-Ions auszuüben.

Da das d_{z^2} Orbital voll besetzt ist, könnte der Jahn-Teller Effekt die sehr langen Cu-O Bindungslängen in beiden Komplexen verursachen. Dadurch würde die interelekttronische Repulsion vermindert und das d_{z^2} Orbital stabilisiert.

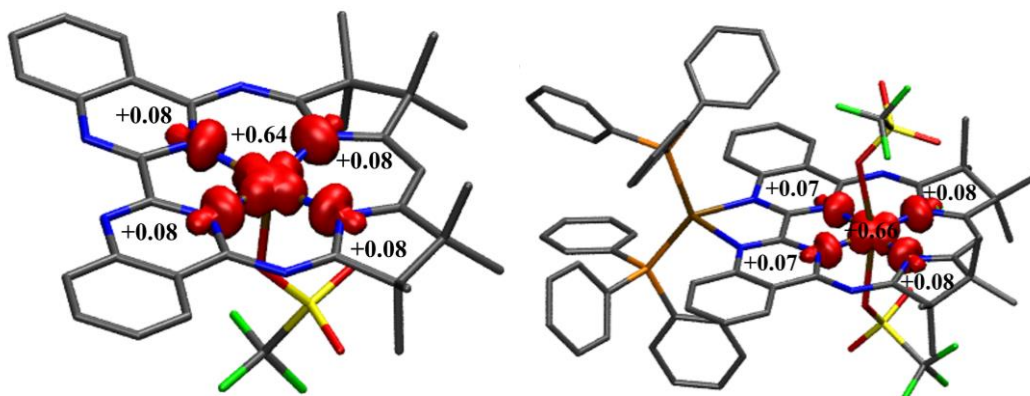


Abbildung 34: Darstellung der Spindichte basierend auf DFT-Rechnungen (B3LYP) mit Löwdin Populationsanalysen der Komplexe **1** (links) und **3** (rechts)

2.3.4 Elektronische Konfiguration der Komplexe **2** und **4**

Die reduzierten Komplexe **2** und **4** zeigen weder im ^1H NMR noch im ESR messbare Signale. Handelte es sich bei den reduzierten Komplexen **2** und **4** um Cu(I)-Spezies, wäre bei den diamagnetischen d^{10} -Komplexen deutlich sichtbare NMR-Signale zu erwarten gewesen. Übergangsmetallkomplexe mit einem Spinzustand von $S = 1$ weisen dagegen häufig keine Signale in gängigen ESR-Messungen auf, da die angewandte Röntgenstrahlung nicht für derartige Übergänge ausreicht.^{156,157} Ein ähnliches Phänomen konnte auch bereits bei $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}\cdot$ Komplexen mit großem *zero-field splitting* beobachtet werden.^{158,159}

Zunächst sollen die denkbaren Elektronenkonfigurationen der reduzierten Komplexe erläutert werden. Handelt es sich um eine – in Anbetracht der oben genannten Beobachtungen unwahrscheinliche – Cu^{I} -Spezies, liegt ein d^{10} -Metall vor und der Gesamtspin S ist zwingendermaßen 0. Geht man jedoch von einer $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Mabiq}\cdot$ -Spezies aus, können sich die beiden ungepaarten Elektronen des Kupfers und Liganden entweder in einer Singulett- oder Triplett-Konfiguration anordnen oder aber gänzlich unabhängig voneinander sein.

Es ergeben sich also mögliche Gesamtspins von $S = 1$ oder $S = 0$ oder zwei gänzlich unabhängige Spins $S = \frac{1}{2}$ und $S = \frac{1}{2}$. Die daraus resultierenden Dipolmomente – berechnet mit Hilfe der *spin-only* Formel (5) – sind $2.83 \mu_{\text{B}}$ und $0 \mu_{\text{B}}$ respektive oder

2.45 μ_B im Falle der unabhängigen Spins. Die Berechnung zweier unabhängiger Spins erfolgt nach Formel (6).¹⁶⁰

$$\mu_{eff} = \sqrt{(\mu_{eff})_1^2 + (\mu_{eff})_2^2} \quad (6)$$

Hierbei ist zu beachten, dass die *spin-only* Formel keine weiteren Einflüsse berücksichtigt, zu diesen Einflüssen können dipolare Wechselwirkungen, die Curie-Weiß Temperatur oder temperaturunabhängiger Paramagnetismus gehören.

Die magnetischen Dipolmomente μ_{eff} der beiden Komplexe **2** und **4** wurden mittels der Evans Methode^{161,162aa} bei Raumtemperatur gemessen und ergaben $1.8 \pm 0.08 \mu_B$ und $2.0 \pm 0.03 \mu_B$, respektive. Die gemessenen Dipolmomente sind daher uneindeutig und keiner der drei Möglichkeiten zuzuordnen. Anhand der Evans Methode kann weder ein Triplett- noch ein Singulett-Zustand bestätigt werden, eine reine Cu(I)-Spezies scheint jedoch weiterhin sehr unwahrscheinlich. Zwei gänzlich unabhängige Spins können anhand des gefundenen Wertes für μ_{eff} ebenfalls nicht bestätigt werden. Je nach Energiedifferenz der beiden Zustände ist eine Koexistenz der Singulett- und Triplett-Formen bei Raumtemperatur aber denkbar.

Das Dipolmoment für einen einzelnen Elektronenspin $S = 1/2$ von $\mu_{eff} = 1.732 \mu_B$ wäre mit interagierenden Dimeren zu erklären, wie dies der Fall bei den Kupfer-Tripyrrindionen von Gautam et. al ist.¹⁴⁴ Dies ist in Lösung zum Einen relativ unwahrscheinlich und würde zum Anderen keine Erklärung für Komplex **4** liefern, da hier eine Dimerbildung aufgrund der sterisch anspruchsvollen Phosphane unwahrscheinlich und auch in keiner Kristallstruktur nachweisbar ist.

Um die elektronische Struktur der beiden reduzierten Komplexe besser zu verstehen wurden DFT-Rechnungen mit dem B3LYP-Funktional durchgeführt. Dabei wurden sowohl ein möglicher $S = 1$ Triplett- sowie ein möglicher $S = 0$ Singulett-Grundzustand berechnet.

^{aa} Die angegebenen Messergebnisse mit der zugehörigen Standardabweichung wurden aus jeweils drei unabhängigen Messungen berechnet. Die diamagnetische Korrektur für den Liganden wurde nach den Vorgaben von Referenz [162] berechnet.

Der Singulett-Zustand des Komplex **2** wurde sowohl mit der UKS- (UKS = *unrestricted Kohn-Sham*) als auch mit der BS- Herangehensweise (BS = *broken symmetry*, gebrochene Symmetrie) berechnet. Der Unterschied dieser beiden Methoden besteht prinzipiell darin, dass sich die zwei Elektronen in Letzterem zwingend in unterschiedlichen Orbitalen befinden, während bei Ersterem keine derartige Vorgabe besteht und sich die Elektronen sowohl im selben als auch in unterschiedlichen Orbitalen befinden können. Die berechnete Energie des Singulett-Grundzustands war niedriger im Falle des BS-Ansatzes ($\Delta E = 5.1$ kcal/mol). Die UKS-Methode lieferte aber nichtsdestotrotz eine *open-shell* (nicht vollständig besetzte Schale) Lösung und eine nahezu identische elektronische Struktur. Die berechneten Energien der Triplett- und Singulett-Grundzustände sind nahezu entartet ($\Delta E = 0.5$ kcal/mol), der Singulett Zustand weist nur eine minimal niedrigere Energie auf.

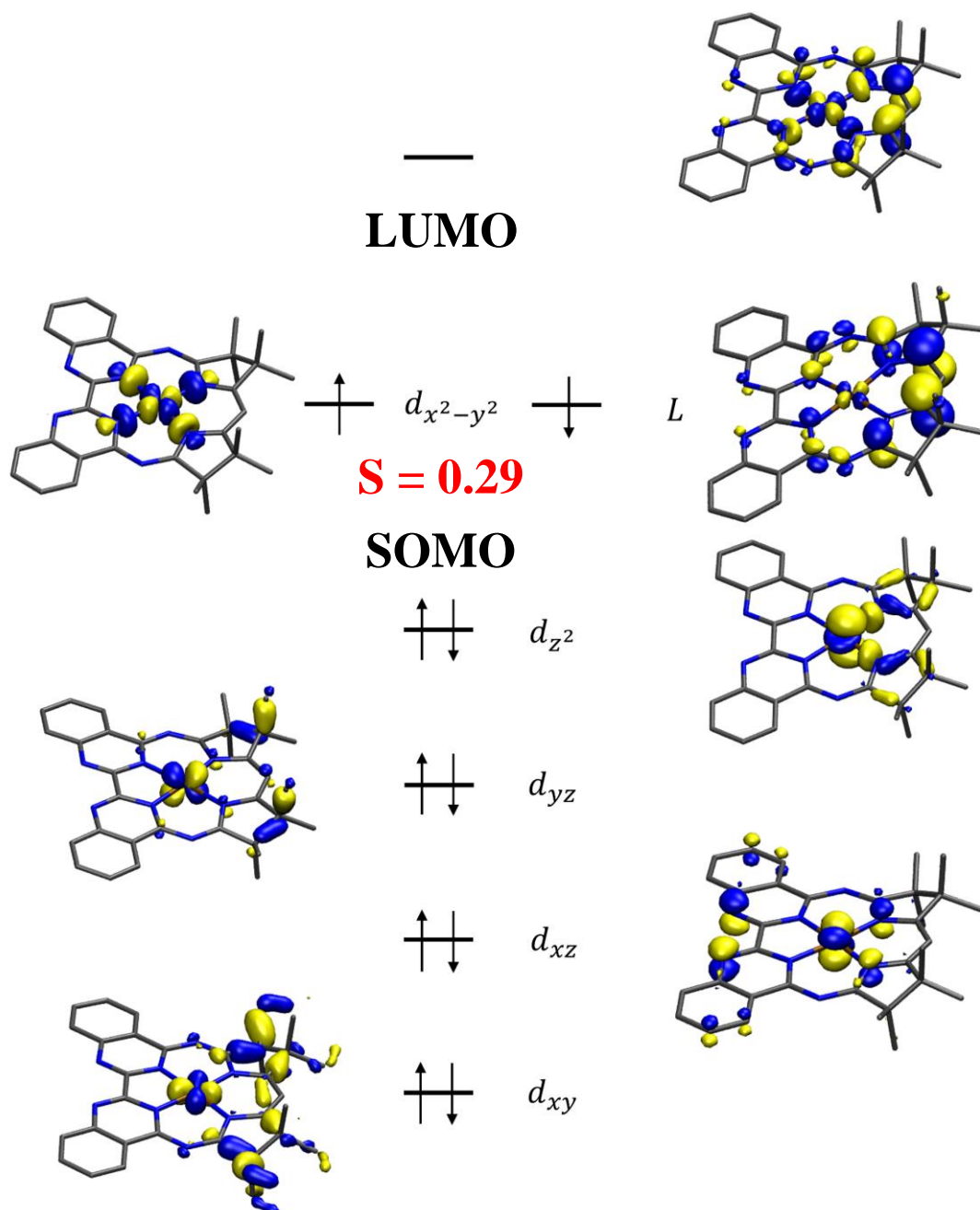


Abbildung 35: Diagramm der molekularen Orbitale (DFT, B3LYP) von 2 im BS(1,1) Singulett-Zustand, die Überlappung S der SOMOs ist in rot angegeben.

In den **Abbildungen 35** und **36** sind die Diagramme der molekularen Orbitale der äußersten Schale von Komplex 2 in der Singulett- und Triplett-Konfiguration dargestellt. Die Überlappung der beiden SOMO (*singly occupied molecular Orbital* = einfach besetztes Molekülorbital) im Singulett-Zustand beträgt $S = 0.29$. Sowohl im Triplett- als auch im Singulett-Zustand befinden sich die beiden ungepaarten Elektronen jeweils auf einem $d_{x^2-y^2}$ Orbital des Kupferions sowie einem ligandenzentrierten Orbital auf Seite der Diketiminatereinheit. Das ligandenzentrierte SOMO Orbital

erstreckt sich zwar hauptsächlich über die Diketimateinheit, weist aber auch eine signifikante Elektronendichte auf der Seite der Bichinazolineinheit auf und ähnelt somit stark dem LUMO Orbital des Komplex 1. Die Reihenfolge und Geometrie der voll besetzten molekularen Orbitale sind in beiden Fällen sehr ähnlich.

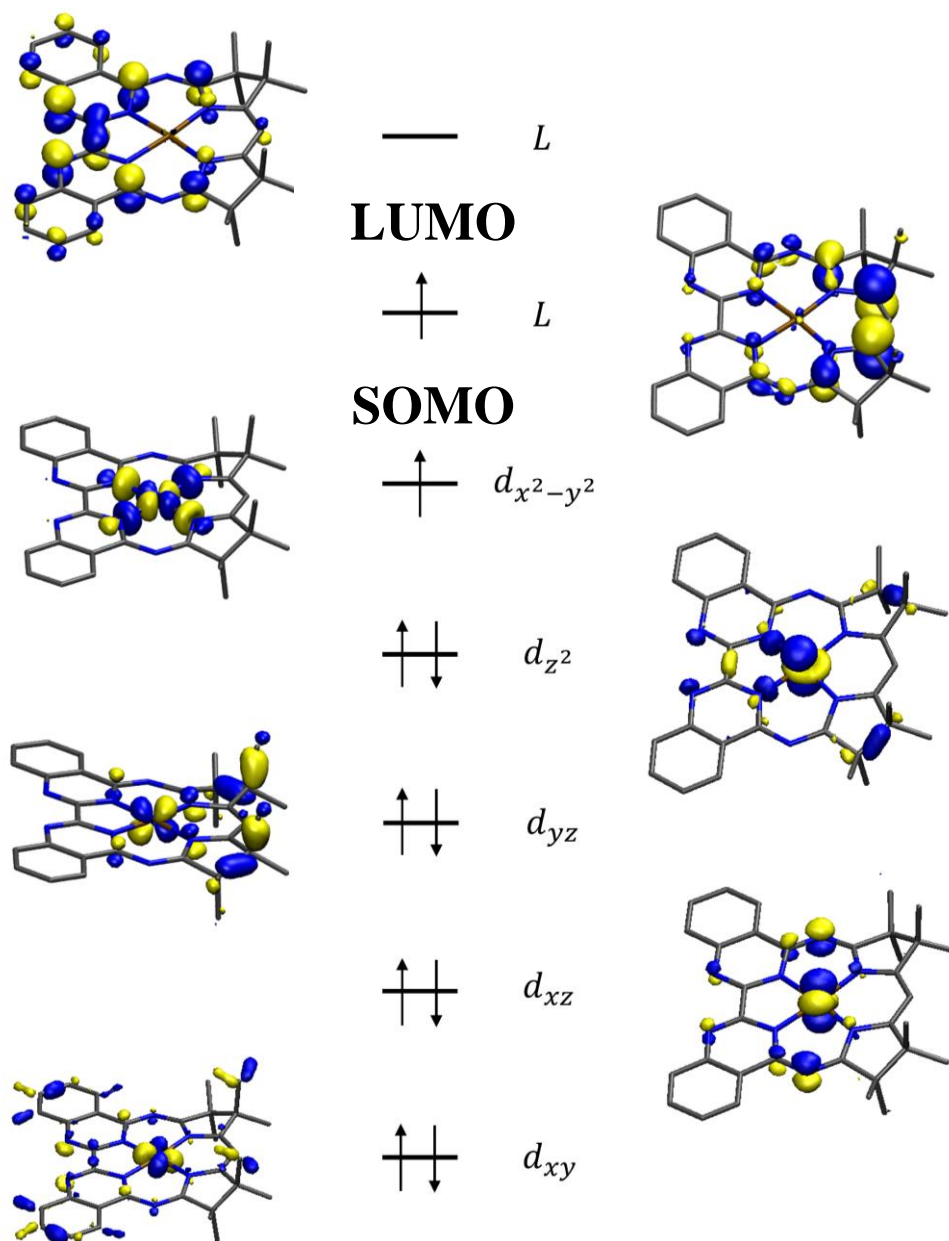


Abbildung 36: Diagramm der molekularen Orbitale (DFT, B3LYP) von 2 im UKS Triplet-Zustand

Ein signifikanter Unterschied besteht lediglich im ersten unbesetzten LUMO Orbital. Im Falle des Singulettts kann dies als Hybrid der beiden SOMO Orbitale beschrieben werden, während es im Falle des Triplettts eindeutig ligandenzentriert auf Seite der Bichinazolineinheit ist. Die Lokalisation der Elektronendichte hauptsächlich auf der Diketiminatereinheit stimmt mit den Beobachtungen anderer reduzierter MabiQ-Komplexe überein.^{132,133}

Auch die Abbildungen der Spindichte (**Abbildung 37**) zeigen, dass die Elektronendichte der beiden möglichen Formen sich nicht signifikant unterscheidet, lediglich die Richtung des Spins und damit der Gesamspin sind unterschiedlich.

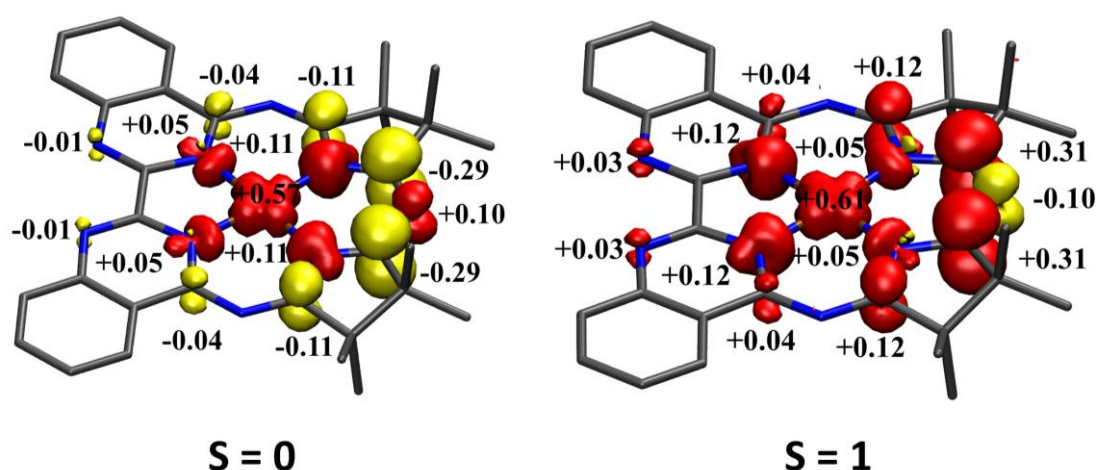


Abbildung 37: Abbildungen der DFT-berechneten Spindichte des Komplex 2 als Singulett (links, BS-Ansatz) oder Triplett (rechts, UKS)

Die geringe Energiedifferenz zwischen den beiden Singulett- und Triplett-Zuständen könnte das Dipolmoment, das weder einem Singulett- ($0 \mu_B$) noch einem Triplett-Zustand ($2.828 \mu_B$) zugeordnet werden kann, zumindest teilweise erklären. Eine grobe Einschätzung der Population beider Zustände bei Raumtemperatur kann hier mit Hilfe der Boltzmann-Distribution (Formel 7) gemacht werden.^{46,bb}

$$\frac{N_T}{N_S} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (7)$$

^{bb} Die Werte der Konstanten in Formel 15 sind ebenfalls der Referenz [46] entnommen.

N_T und N_S entsprechen hier den Energieniveaus der Triplett- und Singulett-Zustände respektive, ΔE der Energiedifferenz der Letzteren in kJ und k_B der Boltzmann-Konstante von $1.380658 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$. Die Energiedifferenz der beiden Zustände entspricht laut den DFT-Rechnungen $1.28 \times 10^{-20} \text{ J}$ pro Molekül, bei 298 K ergibt sich daher:

$$\frac{N_T}{N_S} = 0.437$$

Nimmt man nun an, dass bei Raumtemperatur nur diese beiden elektronischen Konfigurationen zugänglich sind, erhält man:

$$N_T + N_S = 1 \quad \rightarrow \quad N_T = 0.30 \quad \text{und} \quad N_S = 0.70$$

Demnach befinden sich bei Raumtemperatur etwa 30 % der Moleküle im Triplett sowie 70 % der Moleküle im Singulett-Zustand. Das magnetische Dipolmoment einer solchen Populationsverteilung entspräche dann $0.85 \mu_B$.

Auch dies entspricht nicht dem tatsächlich gemessenen Wert. Die Rechnung soll jedoch verdeutlichen, dass die vermutlich sehr kleine Energiedifferenz der beiden Zustände einen merklichen Effekt auf das gemessene Dipolmoment bei Raumtemperatur hat. Bei 2 K hingegen ist die thermische Energie bei Weitem nicht ausreichend, um einen Übergang vom Singulett- in den Triplett-Zustand zu ermöglichen. Der Quotient N_T/N_S beträgt hier etwa 2.3×10^{-54} und das Dipolmoment sollte demnach, sofern andere Einflüsse außer Acht gelassen werden – entsprechend dem Singulett-Zustand – $0 \mu_B$ sein. Das gemessene magnetische Moment ist daher aufgrund der thermischen Singulett-Triplett Übergänge temperaturabhängig, ganz im Gegensatz zum magnetischen Moment von Komplex **1**.

Wie erwähnt gibt es noch eine Vielzahl möglicher Faktoren, die das magnetische Moment erheblich beeinflussen können, diese wurden in dieser Rechnung außer Acht gelassen und sind mögliche Gründe für die abweichenden gemessenen magnetischen Momente.

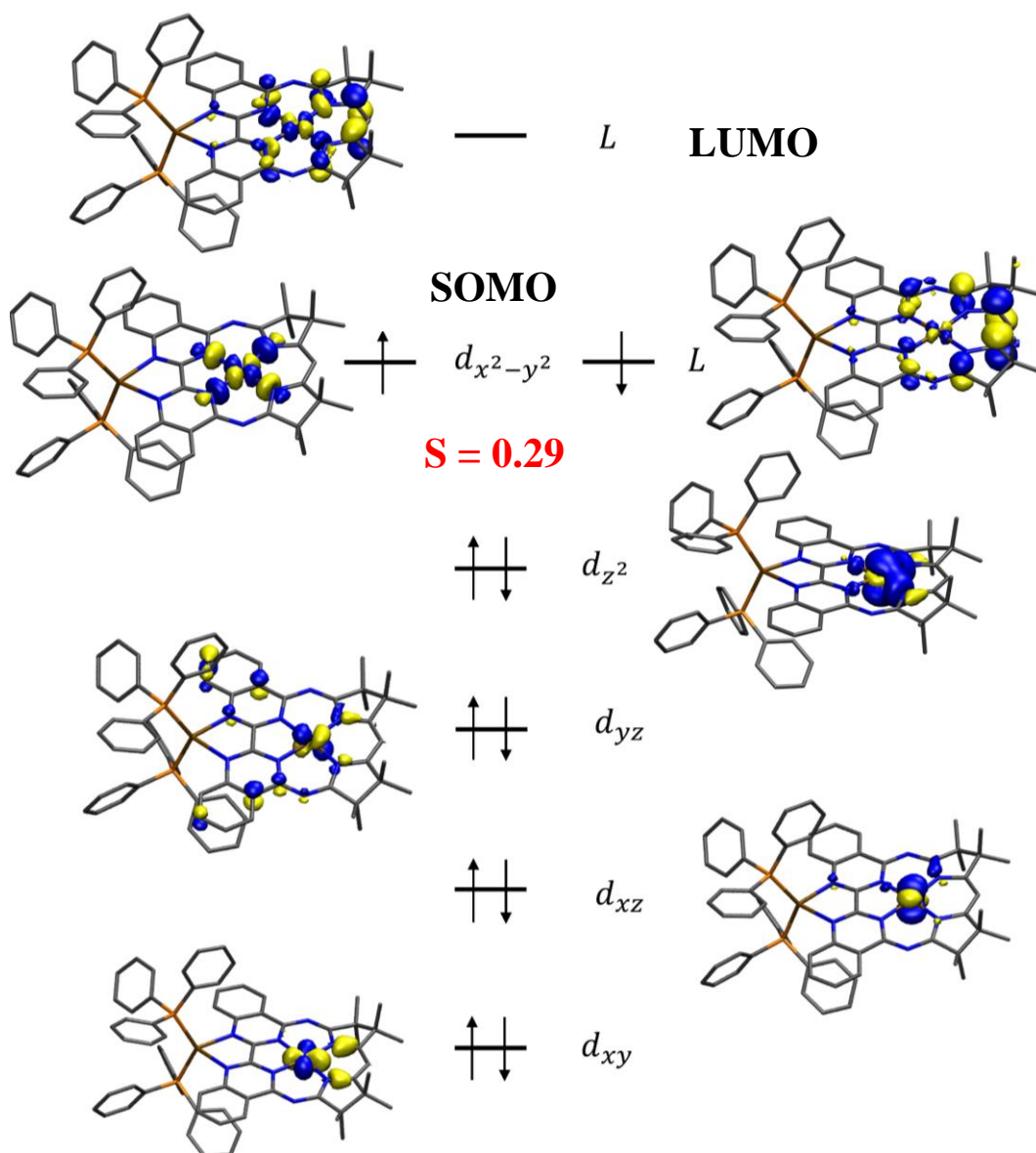


Abbildung 38: Diagramm der DFT(B3LYP)-berechneten Molekülorbitale des Komplex 4 im BS (1,1) Singulett-Zustand, die Überlappung der SOMOs ist in rot angegeben.

Für Komplex 4 wurden ebenfalls analoge DFT-Rechnungen durchgeführt, wobei ähnliche Resultate erzielt wurden. So sind, der Singulett- und Triplett-Zustand gleichfalls beinahe degeneriert ($\Delta E = 0.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) und die elektronischen Strukturen können als Singulett $[\text{Cu}_o(\uparrow\downarrow)(\text{Cu}_c\uparrow)(\text{Mabiq}\downarrow)]^+$ oder Triplett $[\text{Cu}_o(\uparrow\downarrow)(\text{Cu}_c\downarrow)(\text{Mabiq}\downarrow)]^+$ beschrieben werden. Das mittels der Evans Methode gemessene Dipolmoment von $2.0 \pm 0.03 \mu_B$ lässt sich auch hier eventuell mit einer simultanen Population beider Zustände aufgrund thermischer Übergänge erklären, sollte allerdings in Anbetracht des

größeren Singulett-Triplett-Splittings niedriger sein als im Falle von Komplex **2**. Wie bereits erwähnt, sind aber auch hier weitere Einflüsse denkbar.

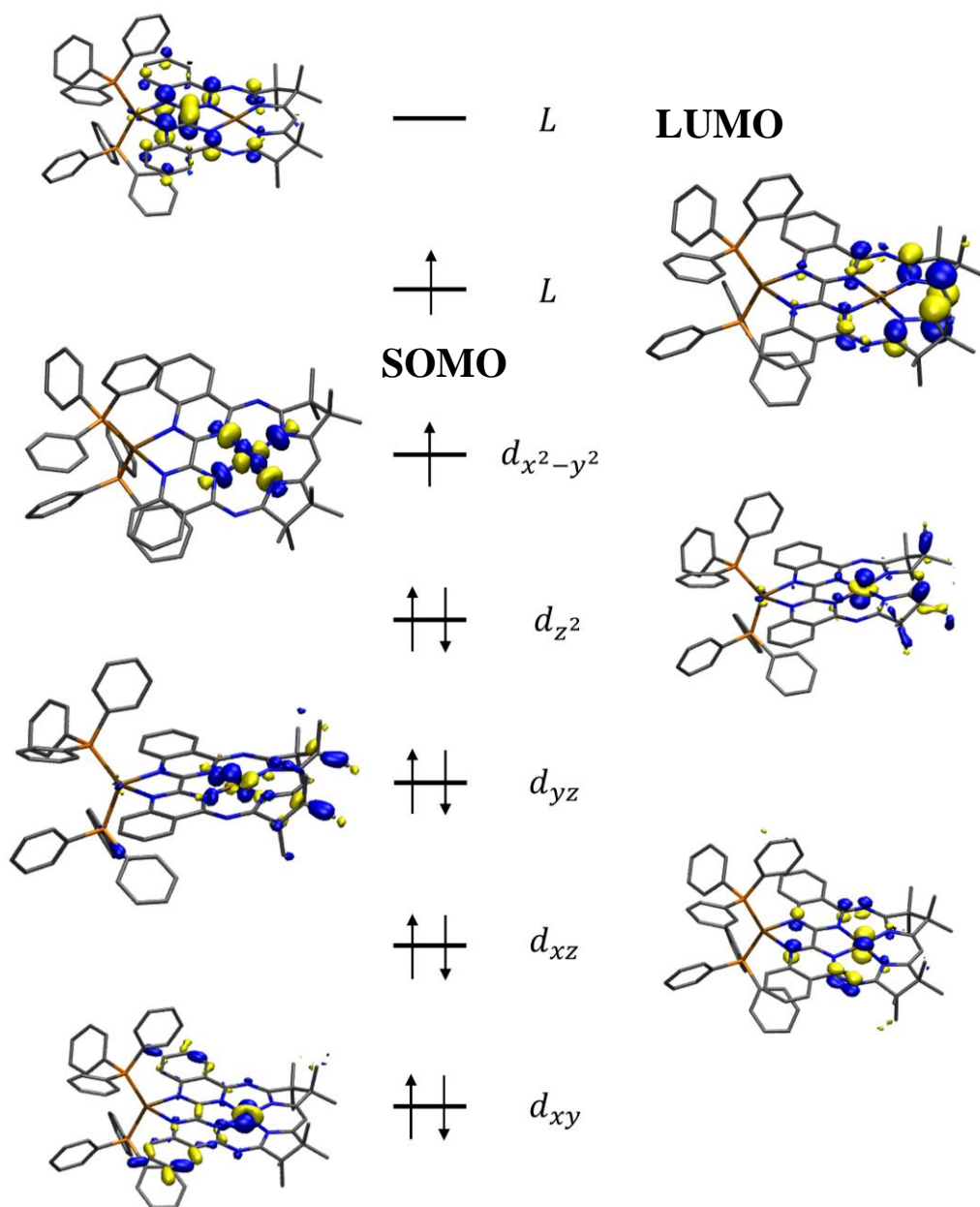


Abbildung 39: Diagramm der molekularen Orbitale (DFT, B3LYP) von **4** im UKS Triplett-Zustand.

Auch die Molekülorbitale der äußersten Schale (**Abbildungen 38** und **39**) sind nahezu identisch mit denen des monometallischen Komplexes **2** (**Abbildungen 35** und **36**). Auch hier sind die gefüllten Molekülorbitale des Singulett- und Triplett-Zustandes wieder sehr ähnlich und lediglich die LUMO Orbitale weisen signifikante

Unterschiede auf, wobei die Lokalisierung der Elektronendichte wiederum vergleichbar mit dem monometallischen Komplex ist.

Lediglich das LUMO Orbital des Triplets weist eine signifikante Elektronendichte auf dem äußeren Cu_o auf. Ein starker Einfluss des zusätzlichen Cu^I-Ions auf die zentrale Bindungsstelle in den möglichen elektronischen Grundzuständen scheint aufgrund der hier präsentierten DFT-Rechnungen also als eher unwahrscheinlich. Ein möglicher Effekt im Verhalten der angeregten Zustände ist aber durchaus denkbar.

Zusätzlich zu den Messungen der magnetischen Suszeptibilität mittels der Evans's Methode in Lösung wurden auch Messungen im festen Zustand der Komplexe **2** und **4** auf einem SQUID Magnetometer durchgeführt. Wie erwartet ist hier eine sehr eindeutige Temperaturabhängigkeit zu beobachten, wobei das magnetische Moment in beiden Komplexen mit steigender Temperatur zunimmt. Die in Lösung gemessenen magnetischen Momente bei Raumtemperatur konnten mit dieser Methode ebenfalls bestätigt werden. Auch das magnetische Moment bei 1.8 K war bei sämtlichen Messungen sehr ähnlich und lag bei etwa 1.0 bis 1.2 μ_B . Die Differenz des magnetischen Moments zwischen 1.8 K und Raumtemperatur von etwa 0.8 μ_B stimmt mit der oben berechneten Differenz überraschend gut überein.

Besonders bei Komplex **2** ergab sich jedoch bei unterschiedlichen Messungen eine unterschiedliche Form der Anstiegskurve. In **Abbildung 40** ist eine solche Messung zu sehen, in welcher ein Anstieg des magnetischen Moments mit der Temperatur zu beobachten ist. Die unterschiedlichen Messergebnisse konnten bisher nicht geklärt werden. Das magnetische Moment ergibt sich jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit aus einem komplexen Zusammenspiel der beiden Elektronen auf dem Kupferion und Liganden.

Die Messungen des bimetalischen Komplex **4** waren wiederum reproduzierbar, konnten jedoch nicht simulativ erklärt werden (**Abbildung 41**). Auch hier wird das magnetische Moment, welches bei Raumtemperatur mittels der Evans Methode gemessen wurde bestätigt. Ebenfalls kann ein Anstieg des magnetischen Moment mit der Temperatur beobachtet werden, wie dies auch aufgrund des kleinen Energieunterschiedes

im Bereich von kT (Boltzmann Energie) zu erwarten ist. Das magnetische Moment bei 2 K entspricht jedoch wieder etwa $1.0 \mu_B$. Kupferkomplexe weisen häufig leicht erhöhte magnetische Momente auf.¹⁵⁵ Dieser Wert bei niedrigen Temperaturen kann unterschiedliche Ursachen haben, dazu gehört beispielsweise der temperaturunabhängige Paramagnetismus.¹⁵⁴ Die berechnete Überlappung der Orbitale im Singulett-Zustand kann aber ebenfalls zu einer ferromagnetischen Kopplung führen, diese wurde bereits mehrfach in ähnlichen Kupfer(II) Komplexen mit Ligandenradikal beobachtet.^{154,163–166}

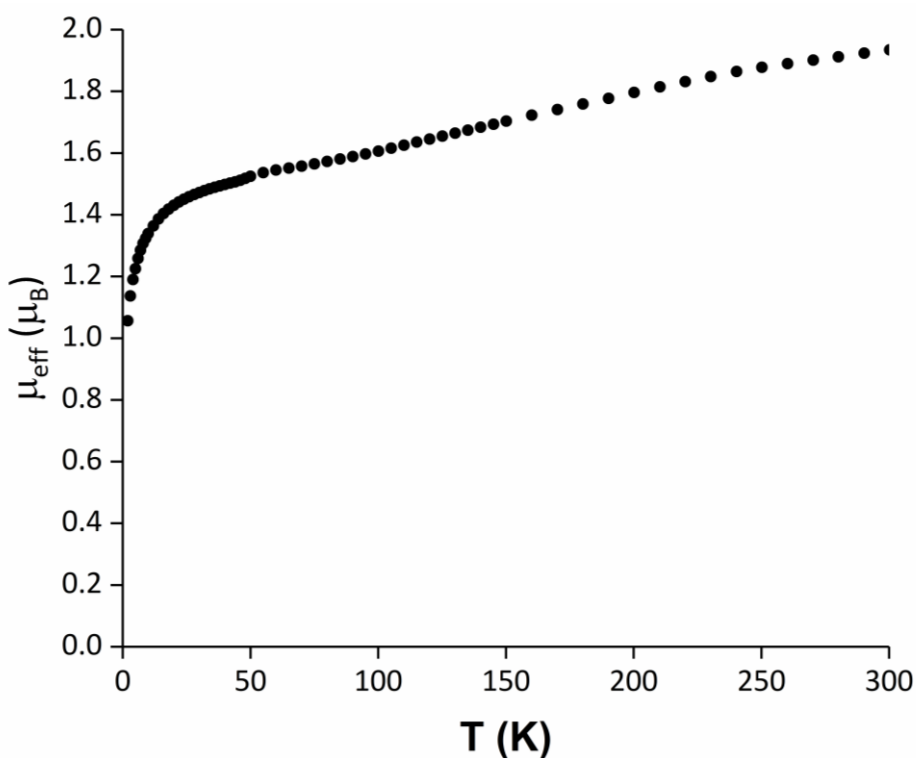


Abbildung 40: temperaturabhängige SQUID Messung des magnetischen Moments $\mu_{\text{eff}} (\mu_B)$ des Komplex 2.

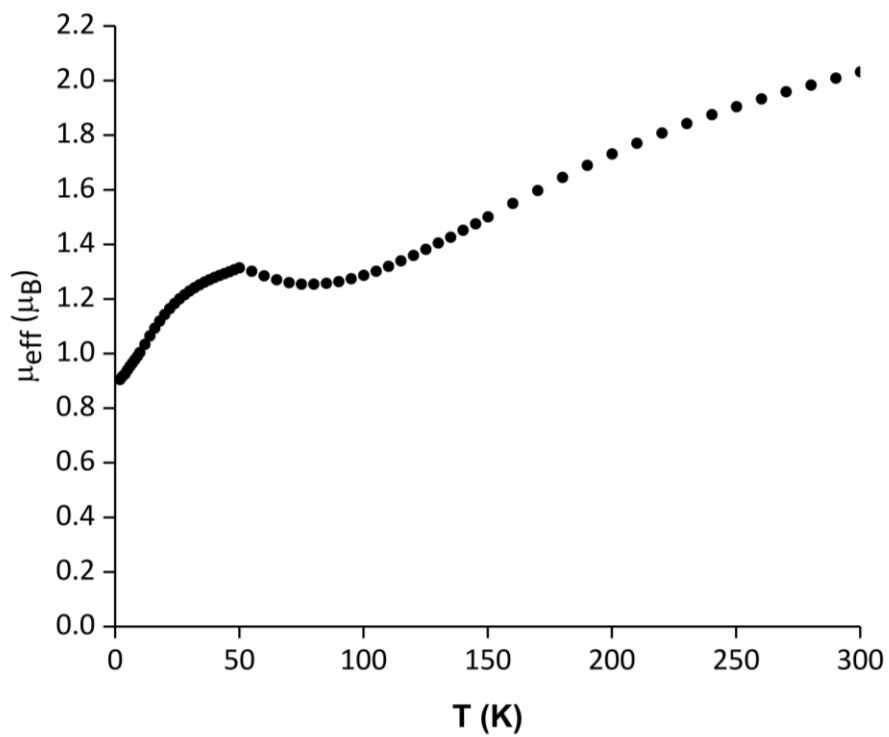


Abbildung 41: temperaturabhängige SQUID Messung des magnetischen Moments μ_{eff} (μ_B) des Komplex

2.4 Photochemische Eigenschaften

2.4.1 Fluoreszenz des Liganden und der Kupferkomplexe

Das zusätzliche Kupfer(I)Ion in der peripheren Bindungsstelle sollte wie ursprünglich beschrieben, zusätzliche photochemische Eigenschaften bringen. Da Porphyrine und Phthalocyanine jedoch auch langlebige angeregte Zustände aufweisen können,^{56,167} sollten zunächst auch die monometallischen Komplexe auf photochemische Eigenschaften getestet werden. Dazu wurde die Photolumineszenz im Gleichgewichtszustand (*steady-state*) sämtlicher Komplexe sowie des metallfreien H(Mabiq) untersucht. Eine starke Photolumineszenz mit langer Lebensdauer ist generell ein Indiz für einen stabilen angeregten Zustand, der im Idealfall auch ein Elektron an ein benachbartes Molekül abgeben kann.

H(Mabiq) und [Cu(Mabiq)(OTf)] weisen dabei eine sehr ähnliche Fluoreszenz bei etwa $\lambda = 521$ nm auf, wobei diese bei Komplex **1** deutlich weniger intensiv ist (**Abbildung 42**).^{cc} Die geringere Intensität der Emission des Metallkomplexes ist in Anbetracht eines d⁹-Metalls nachvollziehbar, da die Spin-Orbit Wechselwirkungen paramagnetischer Metalle generell zu einer geringeren Fluoreszenz führen.⁴⁴

Die Anregung der Fluoreszenz (**Abbildung 43**) entspricht im Absorptionsspektrum von H(Mabiq) einer kleinen Schulter und nicht den intensiveren Banden. Der eindeutige Unterschied zwischen den Absorptions- und Anregungsspektren kann auf mehrere erreichbare angeregte elektronische Zustände hindeuten, wovon nur einer eine ausreichende Lebensdauer für eine messbare Fluoreszenz aufweist. Die Fluoreszenz kann bei **1** und H(Mabiq) ebenfalls bei einer energiereicheren Bande um 370 nm angeregt werden, welche der *Kasha-Regel* folgend jedoch bei derselben Emissionswellenlänge beobachtet wird, hierbei handelt es sich wohl um einen höheren angeregten Zustand, welcher jedoch durch innere Umwandlung in den emittierenden Zustand übergehen kann.¹⁶⁸ Die zu den intensiven Absorptionsbanden gehörenden angeregten Zustände scheinen nicht durch innere Umwandlung in den emittierenden Zustand übergehen zu können.

^{cc} Die Quantenausbeuten der hier aufgezeigten Fluoreszenz sowie deren Bestimmung ist im Anhang zu finden.

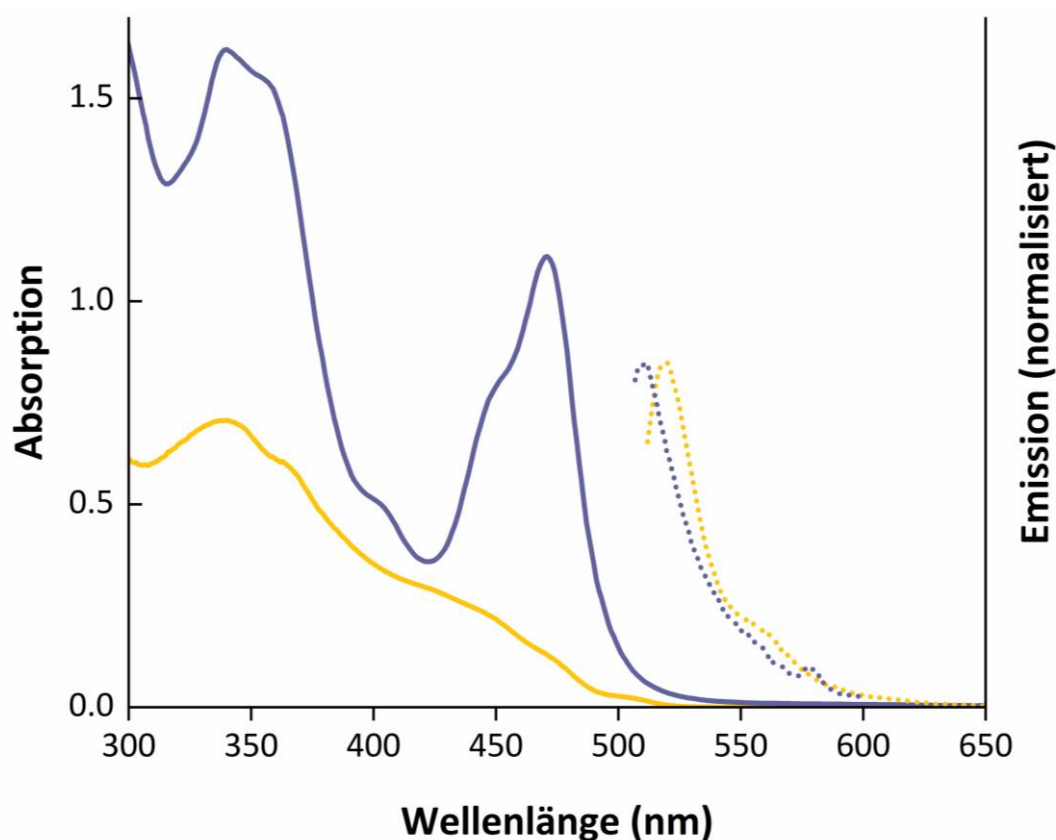


Abbildung 42: Absorptions- (–) und Emissionsspektrum (···) von H(Mabiq) (gelb; $\lambda_{\text{Anr.}} = 506 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{Em.}} = 521 \text{ nm}$) und **1** (blau; $\lambda_{\text{Anr.}} = 497 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{Em.}} = 513 \text{ nm}$) bei Raumtemperatur, $c = 0.05 \text{ mM}$ in THF. Die Daten wurden unter Luftausschluss aufgenommen.

Die Komplexe **2** – **4** zeigen keine eindeutig messbare Fluoreszenz auf. Handelte es sich bei Komplex **2** um eine reine $d^0 \text{ Cu(I)Mabiq}$ -Spezies wäre hier, aufgrund der nicht vorhandenen Spin-Orbit-Wechselwirkungen, verstärkte Fluoreszenz zu erwarten gewesen. Das Ausbleiben dieser, ist ein weiteres Indiz für ein Ligandenradikal mit koordinierendem Cu(II)-Ion.

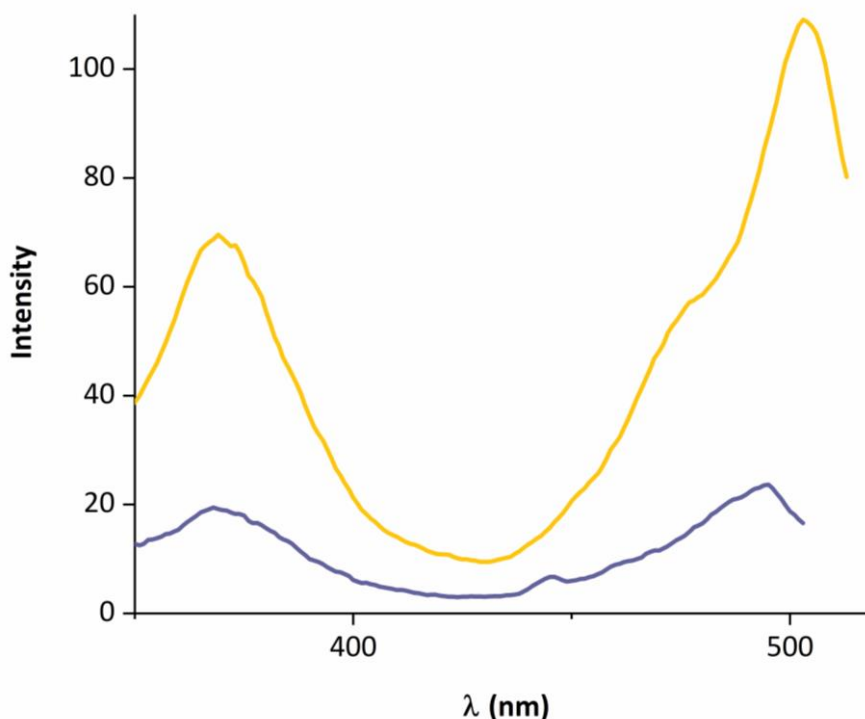


Abbildung 43: Anregungsspektrum von H(Mabiq) (gelb, $\lambda_{Em.} = 521$ nm) und Komplex 1 (blau, $\lambda_{Em.} = 513$ nm) bei Raumtemperatur und $c = 0.05$ mM unter Luftausschluss.

Eine Emission des äußeren Cu_o konnte ebenfalls nicht im üblichen Wellenlängenbereich beobachtet werden. So weisen heteroleptische Kupfer-Phenanthrolin-Phosphin Photosensibilisatoren und anaole Pyrimidinkomplexe breite Emissionsbanden um 600 nm auf. Diese stammen von MLCT Übergängen, die bei etwa 450 nm in den Absorptionsspektren lokalisiert sind.^{50,64,169} Die Abwesenheit solcher Emissionen im Gleichgewichtszustand bei Raumtemperatur spricht für eine Interaktion der beiden koordinierten Kupferionen im angeregten Zustand und das damit verbundene *Quenchen* des Cu^I_o im angeregten Zustand. Auch der angeregte emittierende Zustand des Liganden, scheint durch die Anwesenheit eines zweiten Metalls nicht mehr zugänglich oder aber aufgrund zusätzlicher Zustände zu kurzlebig für eine radiative Emission. Wie bereits in 1.4.6 erläutert kann es in bimetallic Systemen sowohl zu Elektronen- als auch Energietransfers zwischen den Metallzentren kommen. Findet ein derartiger Transfer statt, können neben emittierenden Zuständen auch nicht-emittierende Zustände erreicht werden, deren non-radiative Relaxation unter Umständen sehr effizient ist. Durch ein zusätzliches Metallzentrum sind mehr angeregte Zustände zu erwarten, wodurch auch die Wahrscheinlichkeit für mögliche Übergänge in non-radiative Zustände wächst. In den Absorptionsspektren der hier vorgestellten Komplexe ist

bereits ersichtlich, dass die Banden insbesondere für die MLCT Übergänge breiter werden, wenn das zweite Metall koordiniert, was auf eine höhere Komplexität der angeregten Zustände hindeutet.

2.4.2 Photochemische Reduktion der Mabiq-Komplexe

Bei ersten photokatalytischen Versuchen konnte zufällig festgestellt werden, dass Mabiq-Komplexe in Gegenwart eines (Opfer-)Elektronendonors, wie beispielsweise Triethylamin, unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht reduziert werden können. Für diese photokatalytischen Versuche wurde der bereits bekannte [CoMabiq]PF₆ Komplex¹³² verwendet. Eine deutlich sichtbare und stabile Farbänderung des Gemisches zu lila deutete auf eine Reduktion des Komplexes zum bekannten lilafarbenen [CoMabiq] hin.

Die naheliegende Vermutung, dass eine ähnliche Photoreduktion auch mit anderen Mabiq-Komplexen, wie den Kupferkomplexen möglich ist konnte bestätigt werden. Ein generelles Schema der Photoreduktion der einfach positiv geladenen Mabiq-Komplexe ist in **Abbildung 45** dargestellt. Da die Photoreduktion mit mehreren Metallzentren möglich ist, drängt sich die Annahme auf, dass die relevanten angeregten Zustände hauptsächlich ligandenbasiert und metallunabhängig sind.

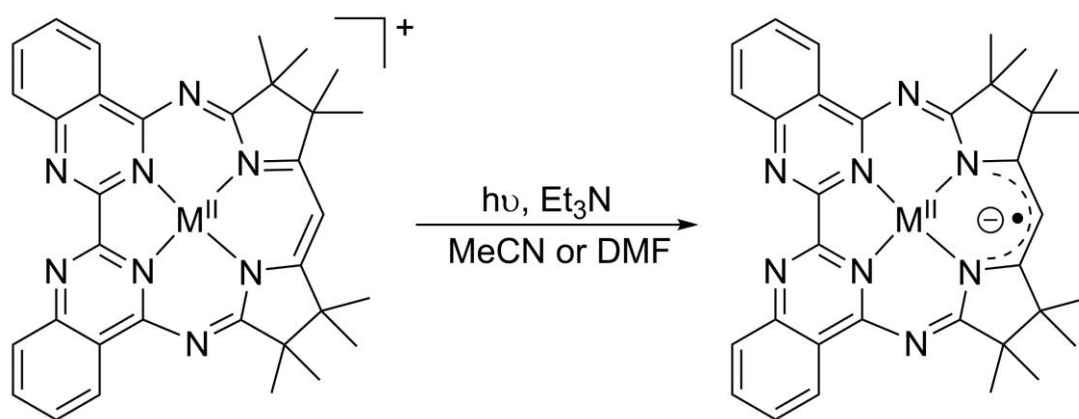


Abbildung 45: Generelles Schema der Photoreduktion der M(II)-Mabiq-Komplexe

Bei Bestrahlung der von Komplex **1** in Gegenwart eines Opferelektronendonors können im UV-Vis Spektrum das graduelle Verschwinden der typischen Banden des

oxidierten Komplexes mit gleichzeitigem Erscheinen der Banden des reduzierten Komplexes beobachtet werden (**Abbildung 46**, rote Pfeile).

Der eindeutige isosbestische Punkt, der bei Überlappung der Spektren entsteht, ist ein Indiz für einen direkten Übergang ohne Zwischen- und Nebenprodukte, wie dieser in **Abbildung 45** dargestellt ist. Diese entsteht sowohl bei Reduktion des monometallischen als auch des bimetallicen Komplexes (**Abbildungen 46** und **47**). Dabei konnten sowohl MeCN als auch DMF als Lösungsmittel verwendet werden, aufgrund der schlechten Löslichkeit des reduzierten monometallischen Komplexes in MeCN konnte die komplette Transformation jedoch nur in DMF beobachtet werden. Diese war nach 20 Minuten erreicht, während unter denselben Bedingungen Komplex **3** nach 20 Minuten nur zu 59 % zu **4** reduziert war (**Abbildung 43**).^{dd}

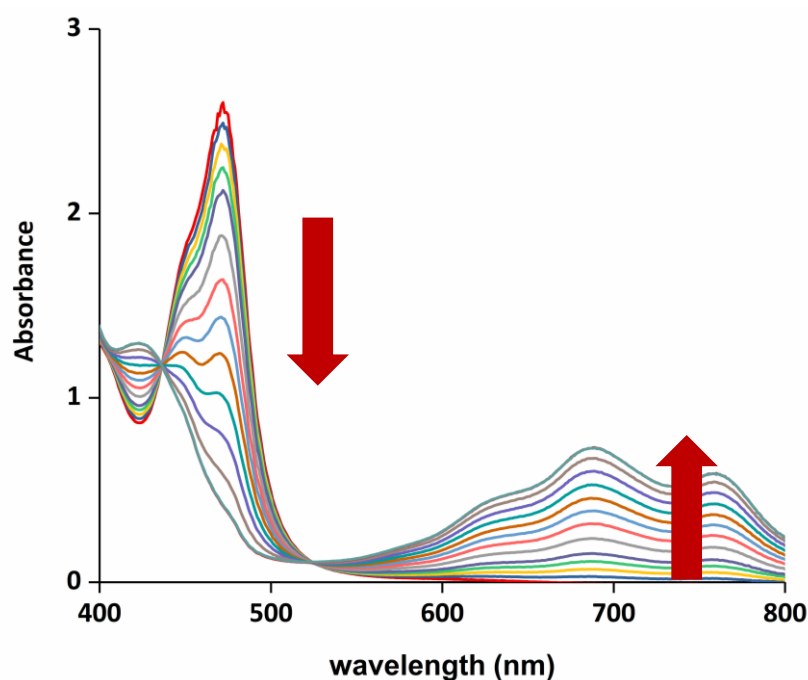


Abbildung 46: Veränderung des Absorptionsspektrums bei Beleuchtung von Komplex **1** in einem Zeitraum von 20 Minuten. $c(\mathbf{1}) = 0.13 \text{ mM}$; $c(\text{TEA}) = 0.5 \text{ M}$ in DMF; $\lambda = 457 \text{ nm}$

Die photochemische Reduktion des monometallischen Komplexes konnte auch per ESR Spektroskopie verfolgt werden (**Abbildung 48**). Dabei konnte eine

^{dd} Die Umsetzung wurde anhand der Konzentration der reduzierten Komplexe gemessen. Diese wurde aufgrund der Absorption der Banden oberhalb von 600 nm ermittelt, da hier Komplex **1** und **3** nicht absorbieren und damit die Absorption gänzlich auf die reduzierten Komplexe zurückzuführen ist.

kontinuierliche Abnahme des ESR-Signals beobachtet werden, je länger die Lösung mit sichtbarem Licht bestrahlt wurde. Nach 3 Minuten konnte das ESR Signal vom Rauschen nicht mehr unterschieden werden. Nähere Details zum Versuch sind im Experimentalteil vermerkt.

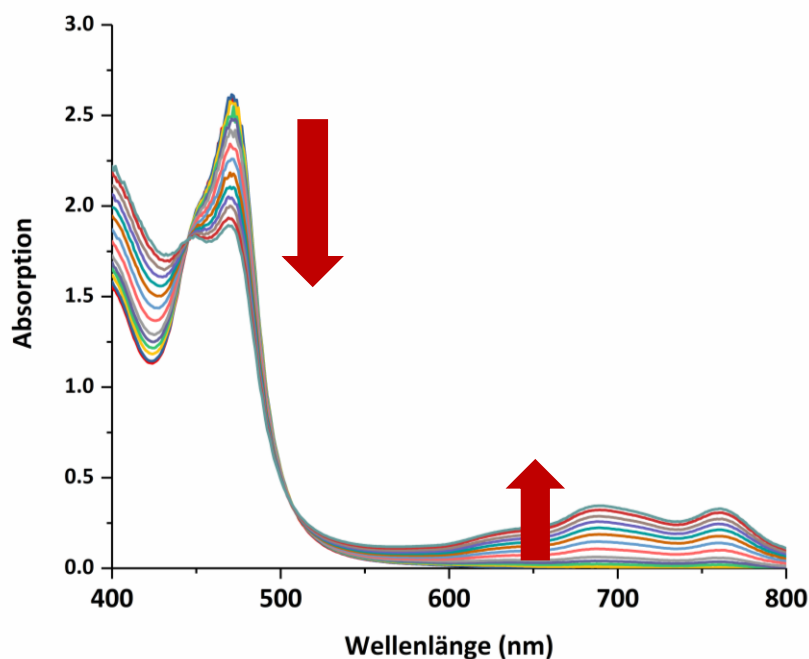


Abbildung 47: Veränderung des Absorptionsspektrums bei Beleuchtung von Komplex 3 in einem Zeitraum von 20 Minuten. $c(\mathbf{3}) = 0.13 \text{ mM}$; $c(\text{TEA}) = 0.5 \text{ M}$ in DMF; $\lambda = 457 \text{ nm}$

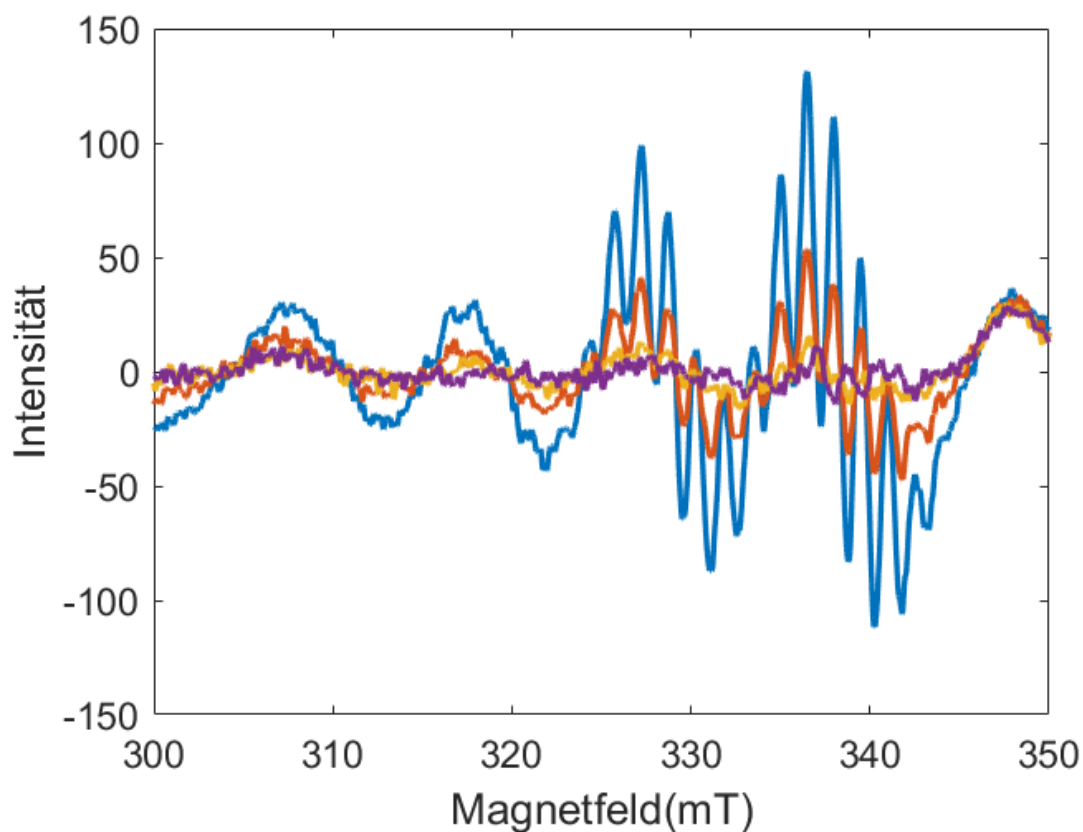


Abbildung 48: ESR Signale einer Lösung des Komplex **1** in MeCN ($c(\mathbf{1}) = 0.6 \text{ mM}$; $c(\text{TEA}) = 0.72 \text{ M}$) nach Bestrahlung mit $\lambda = 457 \text{ nm}$ während 0 min (blau), 1 min (orange), 2 min (gelb) und 3 min (lila). Frequenz = 9.465 GHz, Modulation = 0.8 mT, Leistung = 5 mW, Raumtemperatur

Auch die Quantenausbeuten der Photoreduktion von **1** zu **2**, sowie von **3** zu **4** konnten bestimmt werden. Dies wurde mit einem Setup des Bach Lehrstuhls durchgeführt (**Abbildung 49**), die Änderungen dieses Systems zur genannten Referenz sind im Experimententeil näher beschrieben.¹⁷⁰ Die Quantenausbeute Φ wurde anhand der Formel 8 bestimmt:

$$\Phi = \frac{\frac{\text{Absorbanz (reduzierter Komplex)}}{\varepsilon (\text{reduzierter Komplex})} \times V}{\text{Photonenstrom} \times t} = \frac{n(\text{reduzierter Komplex})}{n(\text{Photonen})} \quad (8)$$

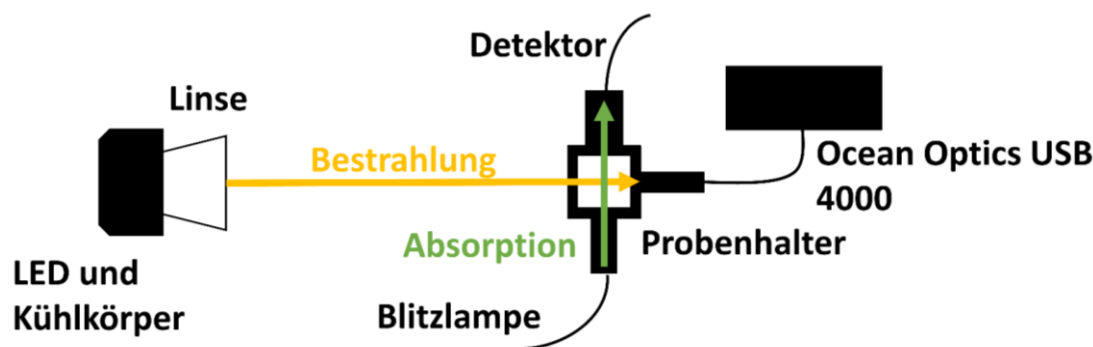


Abbildung 49: Vorrichtung zur Bestimmung der photochemischen Quantenausbeute

Für eine größere Genauigkeit der Quantenausbeute wurden die Messdaten der linearen Region mittels einer Regressionsgerade angepasst (**Abbildungen 50** und **51**).

Die eindeutig höhere Quantenausbeute unter Bestrahlung bei 457 Nanometern konnte unter gleichen Bedingungen bei der Photoreduktion von Komplex **1** gemessen werden (**Abbildung 50**): $\Phi(\mathbf{1}) = 1.2 \times 10^{-3} \pm 9 \times 10^{-5}$. Die Quantenausbeute des bimetallicen Komplexes **3** bei 457 nm ist lediglich: $\Phi(\mathbf{3}) = 5.4 \times 10^{-5} \pm 9 \times 10^{-6}$ und damit etwa 20-Mal niedriger (**Abbildung 51**).

Die Quantenausbeuten der beiden Kupferkomplexe konnten auch bei einer kürzeren Wellenlänge ($\lambda = 415$ nm) bestimmt werden: $\Phi(\mathbf{1}) = 6.0 \times 10^{-4}$ und $\Phi(\mathbf{3}) = 1.6 \times 10^{-4}$. Bei dieser Wellenlänge sind die Quantenausbeuten der beiden Komplexe nun durchaus ähnlich. Der monometalliche Komplex durchläuft bei dieser Wellenlänge eine deutlich langsamere Photoreduktion als bei 457 nm, während die Quantenausbeute von **3** vergleichbar bleibt.

Aus diesen sehr unterschiedlichen Ergebnissen lässt sich ableiten, dass die zwei Kupferzentren im angeregten Zustand des bimetallicen Komplexes miteinander kommunizieren beziehungsweise die elektronische Struktur der angeregten Zustände der mono- und bimetallicen Komplexe deutliche Unterschiede aufweist. Bereits die Photolumineszenzuntersuchungen konnten zeigen, dass die radiative Relaxation bei Koordination des zweiten Metalls abnimmt, vermutlich da die non-radiative Relaxation durch zusätzliche Zustände effizienter wurde. Dies verkürzt entweder die Lebensdauer im angeregten Zustand, welcher zur Photoreduktion führt oder vermindert die

Wahrscheinlichkeit eines Übergangs in diesen Zustand. Beide Szenarien führen zu einer verminderten Quantenausbeute und langsamerer Photoreduktion. Interessant ist, dass nur ein kleiner Unterschied der Quantenausbeute bei 415 nm besteht. Hier wird vermutlich zunächst ein anderer angeregter Zustand im Franck-Condon Bereich erreicht, dessen Übergang in den reaktiven Zustand weniger beeinflusst durch zusätzliche Zustände des zweiten Metalls ist.

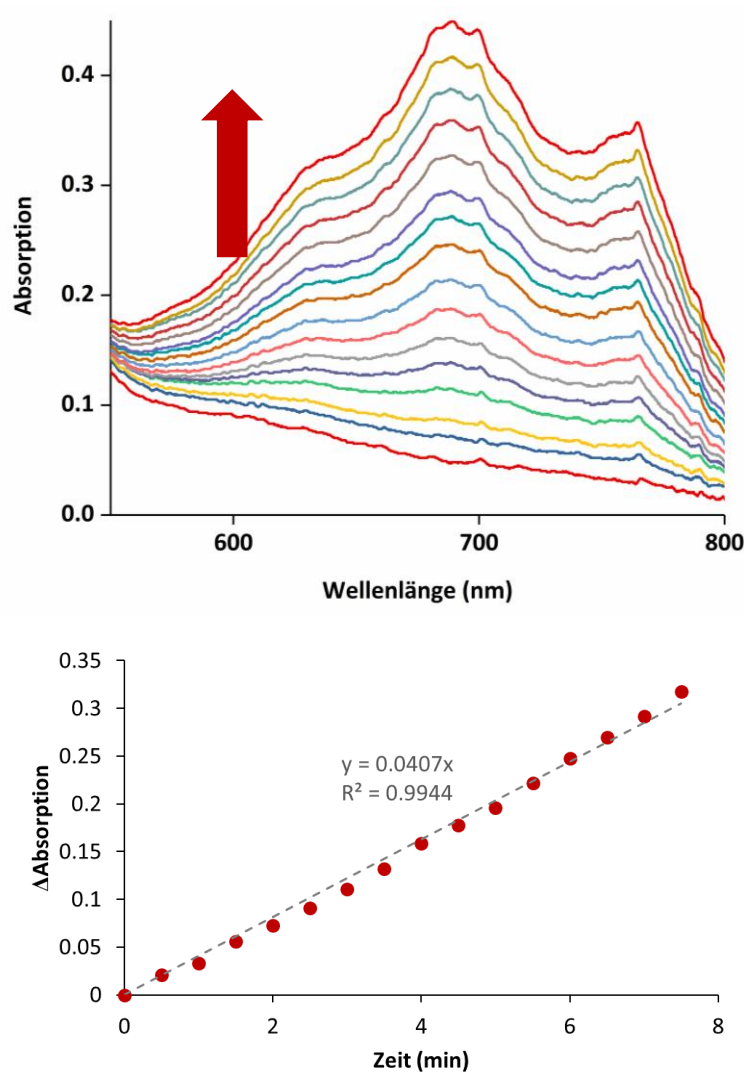


Abbildung 50: Oben: Veränderung des Absorptionsspektrums während der Photoreduktion von **1** ($c(\mathbf{1}) = 0.67$ mM in DMF; $c(\text{TEA}) = 2.3$ M; $\lambda_{\text{Anr.}} = 457$ nm) während einer Reaktionsdauer von 7.5 Minuten. Unten: Absorption bei 762 nm abgetragen gegen die Bestrahlungsdauer in Minuten

Dabei ist zu beachten, dass die photochemischen Eigenschaften des zentralen Kupferatoms durch das periphere Kupferatom zwar beeinträchtigt, nicht jedoch verhindert werden. Hierdurch ergibt sich eine ganze Reihe neuer Anwendungsmöglichkeiten, in welchen – im Gegensatz zur ursprünglichen Idee – das zentrale Atom photochemisch aktiv und das äußere katalytisch aktiv ist. Näheres hierzu soll in der Diskussion besprochen werden.

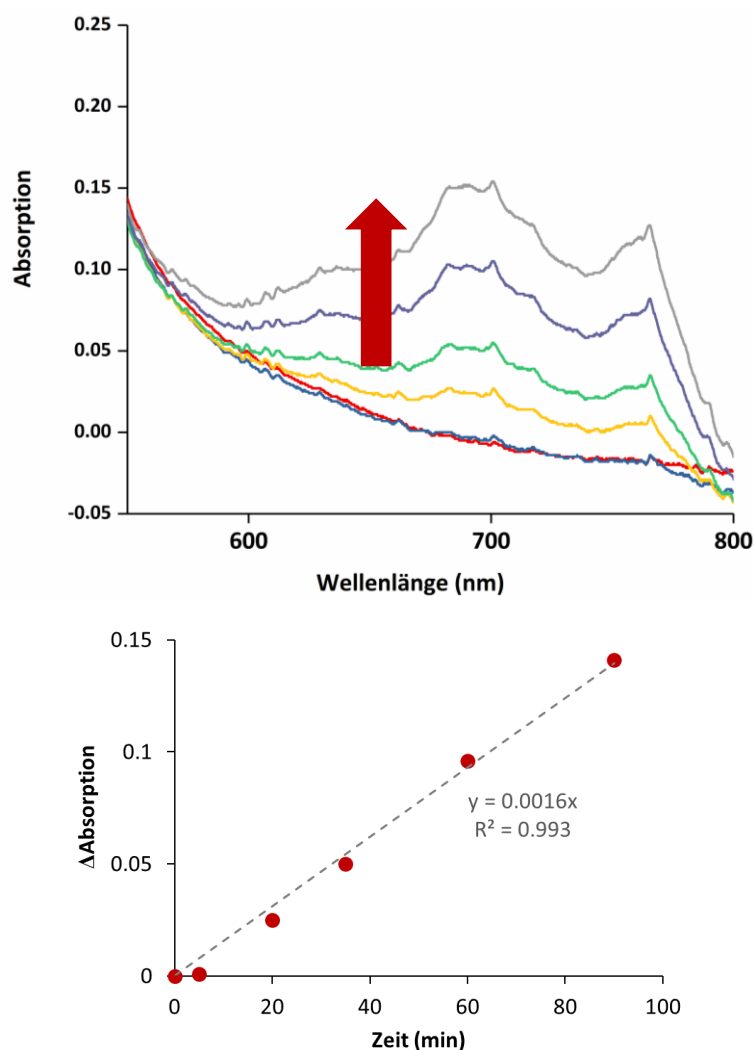


Abbildung 51: Oben: Veränderung des Absorptionsspektrums während der Photoreduktion von **3** ($c(\mathbf{3}) = 0.67 \text{ mM}$ in DMF; $c(\text{TEA}) = 2.3 \text{ M}$; $\lambda_{\text{Anr.}} = 457 \text{ nm}$) während einer Reaktionsdauer von 90 Minuten. Unten: Absorption bei 762 nm abgetragen gegen die Bestrahlungsdauer in Minuten

Da sowohl Kupfer- als auch Nickel-¹³⁵ und Cobalt-Komplexe des MabiQ-Liganden Photoreduktionen durchlaufen können, lag die Vermutung nahe, dass diese Fähigkeit auf einer intrinsischen Eigenschaft des MabiQ-Systems beruht und somit auch der

Mabiq-Ligand selbst reduziert werden kann. Die hauptsächliche Frage, die sich hier jedoch stellt, ist, inwieweit das organische Radikal stabil in Lösung ist und ob es sich überhaupt bilden kann. Um dieser Frage auf den Grund zu gehen wurde eine analoge Photoreaktion mit dem freien Mabiq-Liganden in einer MeCN/TEA Lösung durchgeführt (**Abbildung 52**). Die Veränderung des Absorptionsspektrums unter Bestrahlung in einer MeCN/TEA Lösung zeugt von der Generierung eines reduzierten Mabiqmoleküls. Hierbei entstehen die typischen Banden im NIR Bereich, die sonst ein eindeutiges Merkmal der reduzierten Metallkomplexe sind. Das dabei generierte organische Radikal ist zumindest über die Dauer der Photoreduktion stabil in Lösung, nicht jedoch in Kontakt mit Luft, wie dies auch für sämtliche reduzierte Metallkomplexe der Fall ist. Nach Kontakt mit Luft und der damit einhergehenden Oxidation des Mabiq-Radikals, sind die typischen Banden zwischen 500 und 800 nm nicht mehr zu beobachten.

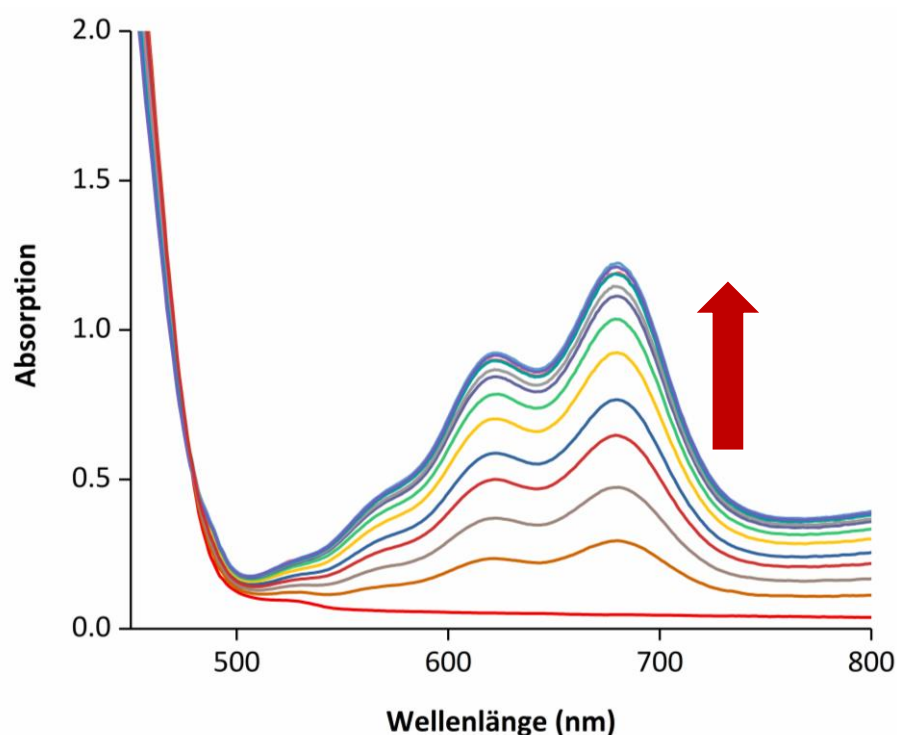


Abbildung 52: links: Änderung des Absorptionsspektrums (nach je 30s) des metallfreien Liganden H(Mabiq), $c(\text{H(Mabiq)}) = 0.05 \text{ mM}$ unter Bestrahlung mit $\lambda = 457 \text{ nm}$ in MeCN/TEA (1/3).

Rechts: Grüne Färbung des photoreduzierten metallfreien Mabiq, normalerweise weist der Ligand eine starke Gelbfärbung auf.

Dieses simple Experiment beweist zum einen, dass es sich bei den Banden zwischen 500 und 600 nm um ligandenzentrierte Übergänge handelt, wobei kein Metall involviert ist. Zum anderen verdeutlicht es, dass die photochemischen Eigenschaften der bekannten MabiQ-Komplexe auf intrinsischen Fähigkeiten des Liganden beruhen. Da es sich bei Trethylamin um eine Brønsted Base handelt, die bekanntermaßen dazu in der Lage ist, den MabiQ-Liganden zu deprotonieren, ist es wahrscheinlich, dass der deprotonierte Ligand die Photoreduktion durchläuft. Ob dies aber eine Voraussetzung für die Photoreduktion ist, ist nicht geklärt.

3. Diskussion

Die hier vorgestellten Kupfer-Mabiq-Komplexe sowie deren Charakterisierung vervollständigen zum einen die Reihe der späten Übergangsmetallkomplexe basierend auf diesem Liganden. Zum anderen wurde mit den neuen, stabilen bimetallicen Komplexe ein unbekanntes Kapitel des Mabiq-Komplexes aufgeschlagen, womit eine Reihe neuer Möglichkeiten in der Verwendung dieses Liganden eröffnet wird.

Die monometallischen Kupferkomplexe teilen einige Eigenschaften mit den Mabiq-Komplexen anderer später Übergangsmetalle. So kann auch hier beobachtet werden, dass die Reduktion des M^{II} -Komplexes bevorzugt auf der Diketimateinheit des Liganden und nicht metallzentriert stattfindet. Auch die Geometrien der reduzierten Komplexe im festen Zustand sowie deren Anordnung im Kristallgitter sind den bisher bekannten Komplexen sehr ähnlich. Die kuriosen dimer-artige Anordnung des reduzierten monometallischen Kupferkomplexes wurde darüber hinaus näher betrachtet.

Die bimetallicen Komplexe hingegen sind der erste Beweis für eine stabile Koordination eines Übergangsmetalls an die periphere Bindungsstelle. Auch in verdünnter Lösung zeigen diese Komplexe keine Hinweise auf eine mögliche Zersetzung oder Dissoziation des zweiten Metallzentrums. Hierdurch konnte in dieser Arbeit der Einfluss des zweiten Metalls auf die Eigenschaften der zentrale Bindungsstelle analysiert und ausgewertet werden. Mit diesem Wissen können in Zukunft neuartige bifunktionale Komplexe generiert werden, deren Eigenschaften maßgeschneidert für anspruchsvolle katalytische Reaktion sind.

Der Einfluss des äußeren Kupferions auf Cu_c scheint im Grundzustand nur marginal zu sein. So unterscheiden sich die mono- und bimetallicen Komplexe in den gängigen Analysemethoden in Lösung und im festen Zustand nur sehr wenig. Die Redoxpotentiale unterscheiden sich besonders bei den reduzierten Komplexen nur gering. Ein deutlich signifikanterer Unterschied ist auf die Koordination der Triflat-Gegenionen zurückzuführen, wodurch eine größere Differenz der Redoxpotentiale der Komplexe **1** und **2** festgestellt werden kann. Es wird vermutet, dass der Unterschied der

Redoxpotentiale zwischen **1** und **3** hauptsächlich von der Koordination des zweiten Gegenions resultiert. Auch die elektronischen Strukturen der mono- und bimetallichen Spezies sind nahezu identisch, eine starke Kopplung über die Bipyrimidineinheit des Liganden scheint nicht vorhanden zu sein.

Den größten Einfluss scheint das zusätzliche Metallion lediglich im angeregten Zustand zu haben. Hier werden die photochemischen Prozesse zwar beeinflusst, nicht jedoch verhindert. Auch die bimetallichen Komplexe können unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht und in Gegenwart eines Opferelektronendonors reduziert werden.

Die DFT Rechnungen aus den Abschnitten 2.3.3 und 2.3.4 geben einen Hinweis auf die unterschiedliche Reaktivität der mono- und bimetallichen Komplexe im angeregten Zustand. Während weder in den HOMO und SOMO Orbitale eine signifikante Elektronendichte auf dem Bichinazolinteil des Liganden zu verorten war, konnte diese jedoch in den LUMO Orbitalen beobachtet werden. Das angeregte Elektron befindet sich daher auf dem Ligand und in unmittelbarer Nähe des zweiten Metalls. Es ist hier durchaus denkbar, dass das äußere Kupferion durch Energietransfer angeregt wird und selbst in den angeregten Zustand übergeht, dieser scheint nicht langlebig zu sein eine effiziente non-radiative Relaxation durchzuführen. Sowohl für die Fluoreszenz als auch die Photoreduktion des zentralen Metalls bedeutet dies jedoch eine geringere Quantenausbeute.

Aufgrund der hier präsentierten Daten ist davon auszugehen, dass die beiden Metallzentren, hinsichtlich katalytischer Anwendungen, unabhängig voneinander modifiziert werden können, ohne dabei größeren Einfluss aufeinander zu nehmen. Im Gegensatz zur ursprünglichen Idee, das zusätzliche Metall als photochemisches Zentrum zu verwenden, ergeben sich, durch die hier präsentierte Entdeckung der photochemischen Eigenschaften des MabiQ-Liganden, nun neue Möglichkeiten.

So könnte Cu_c – oder ein anderes zentrales Metallatom M_c – als Photosensibilisator dienen während das periphere M_o katalytisch aktiv ist. Auch monometalliche Komplexe, in denen der Ligand photoaktiv und das zentrale Metall katalytisch aktiv ist, sind denkbar. Auch die koordinativ weniger anspruchsvolle äußere Bindungsstelle ist

für katalytische Anwendungen durchaus vielversprechend. So werden ähnliche koordinative Umgebungen beispielsweise für die Wasseroxidation (OER) verwendet.^{171,172}

Andererseits könnte Cu₆ auch verwendet werden um weitere, für die Katalyse signifikante Gruppen, anzubringen. So könnte nach dem Beispiel der Hangman-Porphyrine^{173–176} ein Proton in der Nähe des katalytischen Zentrums platziert werden (**Abbildung 53**), wodurch eine größere Kontrolle der HER Katalyse möglich wäre und in der Regel eine verbesserte Aktivität beobachtet wird.

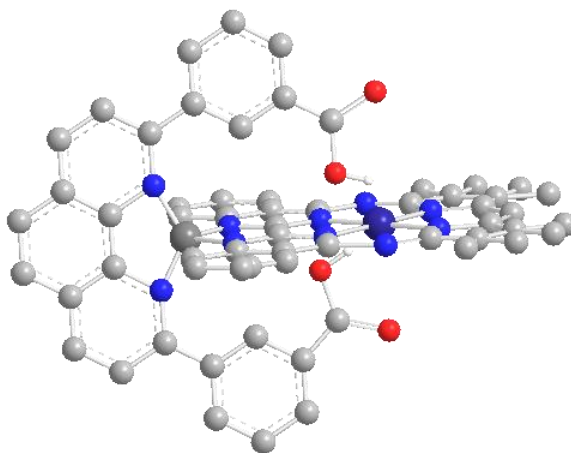


Abbildung 53: Beispiel für die Platzierung eines Protons in der Nähe des zentralen Metallions durch Nutzung der äußeren Bindungsstelle.

4. Experimentalteil

4.1 Allgemeine Arbeitsweise und Analytik

4.1.1 Chemikalien

[Cu(OTf)₂], [Cu(OTf)], Triphenylphosphan und Triethylamin wurden von *Sigma-Aldrich* bezogen, während [Cu(MeCN)₄]PF₆ von *Strem Chemicals* erworben wurde. Die Lösungsmittel wurden über aktivierten Aluminiumsäulen getrocknet, dreifach entgast und über aktiviertem 3 Å oder 4 Å (je nach Lösungsmittel) Molekularsieb gelagert.

[Cu(PPh₃)₃(MeCN)]PF₆ wurde nach Literaturvorschrift synthetisiert.¹⁷⁷ H(Mabiq) wurde nach der Methode des AK Hess synthetisiert.^{131,132} Sämtliche Reaktionen der Metallkomplexe wurden unter inerter Atmosphäre (5.0 Argon), zumeist in einer Glovebox durchgeführt, es wurden nur trockene und entgaste Lösungsmittel verwendet. Tetrabutylammonium Hexafluorophosphat wurde von VWR bezogen und vor Benutzung dreifach in Ethanol/MeCN umkristallisiert, um eine hohe Reinheit zu garantieren. Ferrocen wurde vor Benutzung sublimiert.

4.1.2 Gängige analytische Methoden

EPR Spektren wurden auf einem *Bruker ELEXSYS E5000* Spektrometer aufgenommen, Simulationen wurden mit dem *Bruker Xsophe* Softwarepaket durchgeführt.¹⁷⁸

Die **EPR** Spektren zur Veranschaulichung der Photokonversion wurden auf einem *Mini Scope MS5000EPR* Spektrometer aufgenommen, wobei eine mit Wachs verschlossene Kapillare verwendet wurde um die Oxidation durch Luft zu verhindern.

NMR Spektren in flüssigem Zustand wurden auf einem *Bruker Avance Ultrasiheld* (400 MHz ¹H) aufgenommen. Für die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität mittels der Evan's Methode wurde Cyclohexan als Referenz verwendet.

Absorptionsspektren im Infrarotbereich wurden auf einem *Shimadzu UV-3600 Plus UV-vis-NIR* Spektrophotometer aufgenommen. Bei Messungen mit diesem Gerät

wurde die Zweistrahlmethode verwendet, als Blindprobe wurde eine baugleiche Küvette mit reinem Lösungsmittel verwendet. Vor Benutzung wurde die Absorption der baugleichen Küvetten manuell verglichen.

Sämtliche andere **Absorptionsspektren** wurden auf einem *Agilent Cary 50 UV-vis* Spektrophotometer aufgenommen. Vor Messungen mit diesem Spektrophotometer wurde stets eine Baseline mit einer baugleichen, mit reinem Lösungsmittel gefüllten Küvette, aufgenommen. Für sämtliche Versuche wurden UV Quartz-Glas Küvetten (190 – 2500 nm) mit einer optischen Weglänge von 1 cm verwendet. Für die Messung luftempfindlicher Lösungen wurden derartige Küvetten mit einer luftdichten J-Young Verschraubung verwendet.

Photolumineszenz Spektren wurden auf einem *Varian Cary Eclipse Fluoreszenz Photospektrometer* aufgenommen. Die Proben wurden in THF ($c(\text{Komplex}) = 0,05$ mM) unter inerten Bedingungen abgefüllt, es wurden luftdichte Fluoreszenz-Küvetten mit einer Weglänge von 1 cm verwendet.

ESI-MS Spektren wurden auf einem *Thermo Scientific UltiMate 3000 HPLHPLC* System mit der Loop Methode gemessen. Elementaranalysen wurden an der *Technischen Universität München* in der *Zentralanalytik* ausgeführt.

Elektrochemische Messungen wurden an einem *EmStat³⁺* Potentiostaten durchgeführt. Dazu wurde eine 3-Elektrodenzelle, mit einem Platindraht als Referenzelektrode und zwei Glassy Carbon Elektroden als Arbeits- und Hilfelektroden verwendet. Die Potentiale wurden gegen das Referenzpotential von Ferrocen ($\text{Fc}^{+/0}$) abgetragen, dieses wurde als interner Standard nach der Messung in die Lösung gegeben oder alternativ in eine reine Elektrolytlösung gegeben, falls Reaktionen der untersuchten Komplexe mit Ferrocen nicht ausgeschlossen waren.

SQUID Messungen wurden in festem Zustand auf einem heliumgekühlten *MPMS XL 5* (Quantum Design) supraleitenden Quanteninterferenzmagnetometer gemessen. Die Messungen wurden zwischen 1,8 und 300 K bei einem magnetischen Feld von 0,1 T bzw. 1 T durchgeführt. Die Proben, bekannter Masse, wurden dazu in eine kalibrierte Gelkapsel gegeben und im Zentrum eines Plastikstrohhalmes fixiert.

Die **Photoreduktionen** konnten spektroskopisch mittels UV-Vis Absorption oder ESR Spektroskopie verfolgt werden. Die Bestrahlung wurde dabei mit 3W Power LEDs von Avonec ($\lambda = 457$ oder 415 nm) bewerkstelligt. Die LEDs waren auf einem Kühlkörper befestigt und mit einer 15° Linse ausgestattet, die Stromzufuhr wurde von einer Konstantstromquelle gesteuert. Um eine konstante Bestrahlung zu gewährleisten wurde die Lichtquelle 15 Minuten vor Gebrauch eingeschaltet und auf Betriebstemperatur gebracht. Die Proben wurde für UV-Vis Experimente in Küvetten mit JYoung Hahn hergestellt und für ESR Experimente in Kapillaren, die luftdicht mit Wachs verschlossen wurden. Sämtliche Proben wurden bei Rotlicht in der Glovebox hergestellt und unter Lichtausschluss transportiert um einer vorzeitigen Photoreduktion vorzubeugen. Während der Bestrahlung wurde die Probe 8 cm von der Lichtquelle entfernt, mittig platziert. Die Reproduzierbarkeit wurde durch konstantes Rühren während der Bestrahlung erhöht. Für die Messungen wurde die Probe von der Bestrahlungsapparatur entfernt und in das jeweilige Spektrometer (UV-Vis oder ESR) gestellt, auch dies geschah unter Rotlicht beziehungsweise Lichtausschluss.

4.2 Kristallographie

Kristallographiedaten der Einkristalle wurden auf einem Bruker-Röntgendiffraktometer, ausgestattet mit einem *CMOS* detector (Apex III, κ -CMOS), einer *IMS* Microquelle mit Molybdän $K\alpha$ Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) und einer *Helios* Spiegeloptik, mit dem *Apex III* Software-Paket, aufgenommen.¹⁷⁹ Die Messungen wurden mit Einkristallen – überzogen mit perfluoriertem Ether – durchgeführt. Die Kristalle wurden auf einem Micro Sampler aufgenommen und auf dem Goniometerkopf des Diffraktometers fixiert. Die Kühlung durch einen kalten Stickstoffstrahl für die Kristalle während der Messung ein und verhinderte die Oxidation an Luft.

Mittels einer Matrixmessung wurden erste Gitterparameter des Einkristalls bestimmt. Die Reflexionen wurden zusammengeführt, sowie für Lorenz- und Polarisierungseffekte, die Scan-Geschwindigkeit und Hintergrundrauschen mittels *SAINTE* korrigiert.¹⁸⁰ Absorptionskorrekturen mit Kugelflächenfunktionen wurden mit *SADABS* korrigiert.¹⁸⁰ Die Raumgruppenzuordnungen basieren auf systematischen Lücken, E Statistiken und der erfolgreichen Verfeinerung der Strukturen.

Die Strukturen wurden mit direkten Methoden mithilfe von aufeinanderfolgenden Differenz-Fourier-Karten gelöst und gegen alle Daten mit *SHELXLE* in Verbindung mit *SHELXL-2014* verfeinert.^{181,182} Wasserstoffatome wurden idealen Positionen zugeordnet und mit dem Reitermodell, mit einem 1,2-fachen isotropisch thermalen Parameter gegenüber dem benachbarten Kohlenstoffatom (1,5-fach bei Methylgruppen) verfeinert. Sofern es nicht anders beschrieben ist, wurden alle anderen Atome (außer Wasserstoff) mit anisotropischen Verschiebungsparametern verfeinert. Vollmatrizen der Methode der kleinsten Quadrate wurden verfeinert, indem $\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2$ minimiert wird, dazu wurde das *SHELXL-97* Gewichtungsschema verwendet.¹⁸³ Formfaktoren neutraler Atome und anormale Dispersionkorrekturen wurden aus den *International Tables for Crystallography* entnommen.¹⁸⁴ Grafiken der Kristallstrukturen wurden mit Mercury erstellt.¹⁸⁵

4.3 Dichtefunktionaltheorieberechnungen (DFT)

Sämtliche DFT Rechnungen wurden mit der Version 3.02 des Orca Programms durchgeführt.^{186,187} Die Input-Geometrien wurden jeweils durch die kristallographischen Koordination vorgegeben. Die Orientierung der Achsen x, y und z wurde vor der Berechnung grafisch festgelegt.

Bei den Rechnungen wurde das B3LYP Hybridfunktional¹⁸⁸⁻¹⁹¹ ohne Symmetrievoraussetzungen verwendet. Es wurden die von Ahlrichs et al. entwickelten Gaußschen Basissätze verwendet.^{192,193} Für Übergangsmetallatome und Heteroatome (alle Atome außer Kohlenstoff und Wasserstoff) wurden Triple- ζ Basissätze (TZV(P)) mit einem Satz Polarisationsfunktionen¹⁹³ für Metallionen und direkt an Metallionen koordinierende Atome, verwendet. Für Kohlenstoff- und Wasserstoffatome wurden double- ζ Basissätze mit einem Satz Polarisationsfunktionen¹⁹² (SVP) verwendet.

Die Auflösung der Identitätsannäherung (RIJONX) wurde mit den geeigneten Hilfsbasissätzen verwendet.¹⁹⁴⁻¹⁹⁸ Self-consistent-field (SCF) Rechnungen konvergierten ($1 \times 10^{-8} E_h$ bezüglich des Energiewerts, $1 \times 10^{-8} E_h$ bezüglich der Dichteänderung und $1 \times 10^{-8} E_h$ im größten Element des DIIS Fehlervektors) Geometrieoptimierungen wurden in redundanten internen Koordinaten ohne Symmetrievoraussetzungen durchgeführt. In allen Fällen wurden die Geometrien als konvergiert betrachtet, wenn die Änderung der Energie kleiner als 5×10^{-4} beziehungsweise $3 \times 10^{-4} E_h \text{ Bohr}^{-1}$ und das quadratische Mittel sowie die maximale Komponente der Verschiebung kleiner als 2×10^{-3} oder $4 \times 10^{-3} \text{ Bohr}$, respektive waren. Für Berechnungen, in welchen der Ansatz der gebrochenen Symmetrie (*broken symmetry*, BS) verwendet wurde,^{199,200} wird die Notation BS(m,n) für einen Zustand gebrochener Symmetrie verwendet, wo m der Anzahl ungepaarter α -Spin Elektronen auf Fragment 1 und n der Anzahl ungepaarter β -Spin Elektronen auf Fragment 2 entspricht. Die Lösungen der BS Rechnungen wurden mittels der zugehörigen Orbitaltransformationen analysiert.²⁰¹⁻²⁰³ Molekülorbital- und Spindichte-Grafiken wurden mit dem Programm VMD kreiert.²⁰⁴

4.4 Bestimmung der Quantenausbeuten der Photo- reduktionen

Für die Bestimmung der Quantenausbeuten wurde ein Setup von Bach et al. verwendet.¹⁷⁰ Die Abänderungen dieses System werden im Folgenden ausgeführt. Die Faser für die Bestrahlungseinrichtung wurde durch ein Linsensystem ersetzt, das aus zwei Bestform-Linsen besteht ($f = 25$, $f = 75$).²⁰⁵ Die Bestrahlungsleistung wurde mittels eines Leistungsmessers bestimmt und während der gesamten Reaktion kontrolliert und anhand eines radiometrisch kalibrierten, fasergekoppelten Spektrometers (Ocean Optics USB-4000) spektrometrisch aufgelöst.¹⁷⁰

Der Reaktionsfortschritt wurde durch in-Situ Absorptionsmessungen mit einer fasergekoppelten Xenon Blitzlichtquelle (Ocean Optics PX-2, gefiltert mit einem 2mm dicken 500 nm Longpass Filter und einem 2mm dicken NG 4 ND Filter) und einem fasergekoppelten Spektrometer (Ocean Optics USB-400) gemessen. Ein Cut-Off Filter ($\lambda = 500$ nm) wurde vor der Blitzlichtquelle platziert, um eventuelle Anregungen des Komplexes durch die Blitzlichtlampe zu minimieren. Die Konzentration der reduzierten Komplexe wurde anhand der Absorption bei einer Wellenlänge ($\lambda = 762$ nm) bestimmt, wo der oxidierte Komplex nicht absorbiert. Der Photonenfluss durch eine Küvette mit reinem Lösungsmittel im Probenhalter wurde vor jeder Messung gemessen und betrug 3.46×10^{-7} Einstein \cdot s⁻¹. Der Photonenflux war konstant während der gesamten Versuchszeit.

Sämtliche Lösungen wurden direkt vor Gebrauch in einer Glovebox (5.0 Argon) hergestellt, dabei wurde nur Rotlicht verwendet beziehungsweise unter Lichtausschluss transportiert. Um den Luftausschluss und besonders Sauerstoffausschluss während der Reaktion zu gewährleisten wurden Fluoreszenzküvetten (Pfadlänge = 1 cm) mit einem JYoung-Hahn versehen. Die Konzentrationen der Lösungen von **1** und **3** wurden derart gewählt, dass das eintreffende Licht bei 457 nm vollkommen absorbiert wird. Die Absorption wurde während 10 (**1**) bzw. 90 Minuten (**3**) gemessen. Die Datenblätter der verwendeten LED Lichtquellen sind im Anhang zu finden.

4.5 Bestimmung der Fluoreszenz-Quantenausbeute

Die Fluoreszenz-Quantenausbeute Φ wurde mit Fluorescein als Standard, gemäß der folgenden Formel bestimmt:

$$\Phi_x = \Phi_{St} \left(\frac{grad_x}{grad_{St}} \right) \left(\frac{\eta_x}{\eta_{St}} \right)^2 \quad (9)$$

Wobei x für die Spezies, wovon die Quantenausbeute bestimmt werden soll und St für den benutzten Standard (Fluorescein) steht. $grad$ entspricht der Steigung der Regressionsgerade, die in **Abbildung 54** zu sehen ist. Dafür wurde die Emissionsintensität gegen die Absorption am Anregungsmaximum abgetragen. η entspricht dem Brechungsindex des gewählten Lösungsmittels.

Die folgenden Werte²⁰⁶ wurden verwendet:

$$\Phi_{St} = 0.792 \quad \eta_{St} = 1.33 \quad \eta_x = 1.41 \text{ (THF)}$$

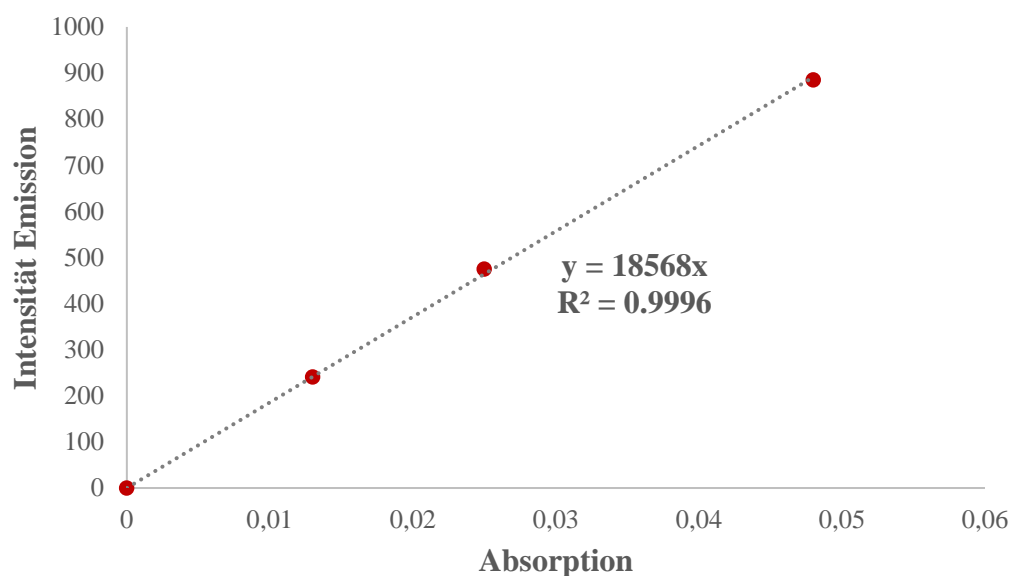


Abbildung 54: Intensität der Emission von Fluorescein gegen die Absorption am Anregungsmaximum in 0,1 M NaOH

Die folgenden Werte der Steigungen der Regressionsgeraden konnten anhand derartiger Graphen auch für Komplex **1** und H(Mabiq) bestimmt werden:

$$grad_{St} = 18568$$

$$grad_{HMabiq} = 668$$

$$grad_I = 40$$

Durch Anwendung der oben erläuterten Formel konnten die Quantenausbeuten von H(Mabiq) und Komplex **1** bestimmt werden:

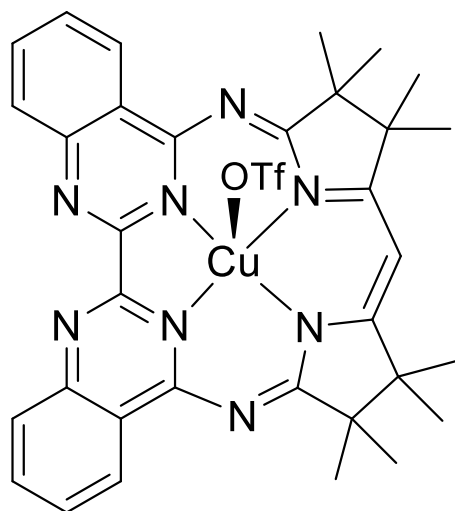
$$\Phi_{HMabiq} = 3.2 \times 10^{-2}$$

und

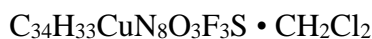
$$\Phi_1 = 1.9 \times 10^{-3}$$

4.6 Komplexsynthesen

4.6.1 [Cu(Mabiq)OTf] (1)



1



839,22 g/mol

Zu einer Lösung von H(Mabiq) (70.0 mg; 0.13 mmol) in DCM (10 mL) wurden 12 μL Triethylamin (0.13 mmol) hinzugegeben. Nach Zugabe von $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ (46.3 mg; 0.13 mmol) unter Rühren, wurde die Lösung schnell dunkelrot. Nach weiteren 18 Stunden Reaktionszeit, war diese dunkelbraun und wurde über Celite gefiltert, um eventuell ungelöste Unreinheiten zu entfernen. Ohne weitere Aufarbeitung konnten würfelförmige, dunkelbraune Einkristalle durch langsame Diffusion von Pentan in die Lösung über Nacht gezüchtet werden (98.9 mg; 0.11 mmol, 89% Ausbeute). Diese konnten für die Röntgenstrukturanalyse und sämtliche andere Analyseverfahren verwendet werden. Außer für Ersteres wurde das kristallförmige Produkt stets mit Pentan gewaschen und unter Vakuum von übrigen Lösungsmitteln befreit. Der Komplex weist in Lösung eine gelbe Farbe auf, bei höheren Konzentrationen erscheint es braun. Die Einheitszelle enthält ein DCM Molekül pro Kupferkomplex, dem entspricht auch die Elementaranalyse.

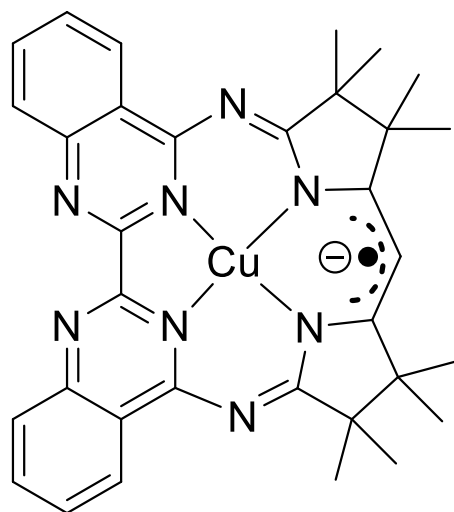
Elementaranalyse:

berechnet: C 50.09; H 4.20; N 13.35

gefunden: C 50.09; H 4.21; N 13.32

ESI-MS (+):m/z 604 ($[M]^+$)**UV-vis [λ_{\max} , nm (ϵ , $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$), THF]:**268 (5.9×10^4); 340 (3.3×10^4); 471 (2.2×10^4)

4.6.2 [Cu(Mabiq)] (2)

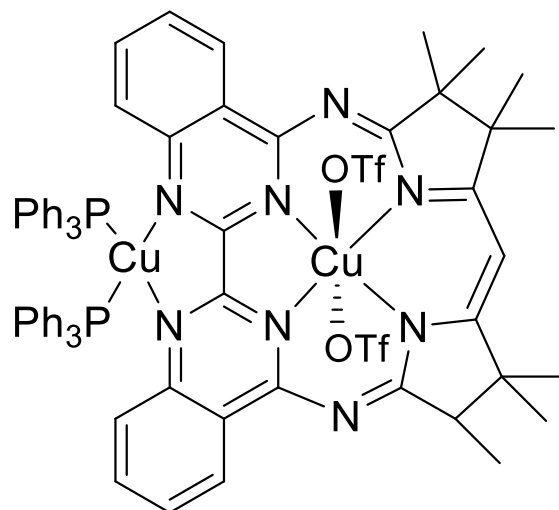
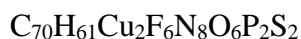
**2** $C_{33}H_{36}CuN_8$

608.25 g/mol

Zu einer Lösung von H(Mabiq) (75 mg; 0.14 mmol) in Acetonitril (10 mL) wurden 12 μ L Triethylamin gegeben. Anschließend wurde unter Rühren $Cu(MeCN)_4PF_6$ (52 mg; 0.14 mmol) hinzugegeben. Nach einer 18-stündigen Reaktionszeit entstand eine grüne Suspension. Der Niederschlag wurde über Filterfritten filtriert und mit Acetonitril (> 20 mL) gründlich gewaschen wobei ein grüner pulverförmiger Feststoff gewonnen werden konnte (53 mg; 62 % Ausbeute). Einkristalle für die Strukturanalyse konnten durch Zugabe von Pentan in eine gesättigte Lösung von **2** in THF gewonnen werden.

In einer alternativen Reaktion wurde eine Lösung von **1** (50 mg; 0.09 mmol) in MeCN (10 mL) durch Zugabe von Na/Hg (5%; 38 mg; 0.09 mmol) reduziert. Nach 18 h Reaktionszeit unter starkem Rühren konnte der grüne Feststoff wie oben abfiltriert und mit MeCN gewaschen werden. Eine höhere Reinheit konnte in beiden Fällen durch Lösen des Komplexes in THF und anschließender Filtration über Celite erreicht werden.

Elementaranalyse:	berechnet: C 65.49; H 5.50; N 18.51 gefunden: C 65.21; H 5.75; N 18.38
ESI-MS (+):	m/z 604 ($[M]^+$)
UV-vis [λ_{\max}, nm (ϵ, $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$), THF]:	258 (6.8×10^4); 336 (3.9×10^4); 353 (4.1×10^4); 416 (1.3×10^4); 683 (6.3×10^3); 752 (5.4×10^3); 1326 (2.7×10^3)

4.6.3 $[\text{Cu}_2(\text{Mabiq})(\text{PPh}_3)_2(\text{OTf})_2]$ (**3**)**3**

1477.46 g/mol

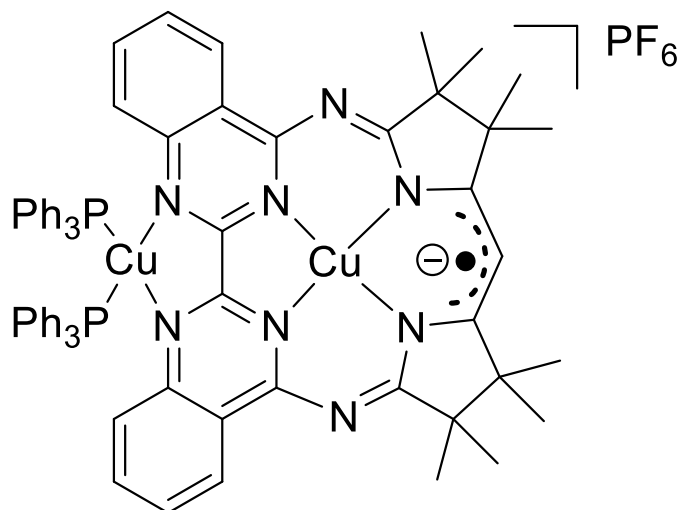
Zu einer Lösung von **1** (57 mg; 0.07 mmol) in THF (10mL) wurde ein Äquivalent $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{OTf}$ (26 mg; 0.068 mmol) und zwei Äquivalente PPh_3 (36 mg; 0.14 mmol) gegeben. Unter Rühren verfärbte sich die zunächst braune Lösung innerhalb einer Reaktionszeit von 18 h zu dunkelrot. Um eventuelle ungelöste Verunreinigungen zu entfernen wurde die Lösung über Celite gefiltert. Durch langsame Diffusion von Pentan in diese konnten Einkristalle gezüchtet werden. Diese konnten für Strukturanalysen und sämtliche andere Analysemethoden verwendet werden. Bei Letzterem wurden die Kristalle mit Pentan gewaschen und unter Vakuum von Lösungsmittelresten befreit (70 mg; 0.05 mmol; 74%).

Elementaranalyse:

berechnet: C 57.18; H 4.26; N 7.51

gefunden: C 57.00; H 4.25; N 7.62

UV-vis [λ_{max} , nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$), THF]:273 (4.9×10^4); 362 (2.4×10^4); 469 (1.8×10^4)

4.6.4 [Cu₂(Mabiq)(PPh₃)₂(OTf)₂] (4)

4

C₆₉H₆₆Cu₂F₆N₈P₃ • C₄H₈O (4 • THF)

1341.35 g/mol

Zu einer Lösung von **2** (41 mg; 0.07 mmol) in THF (10 mL) wurde [Cu(PPh₃)₃(MeCN)]PF₆ (67 mg; 0.07 mmol) hinzugegeben. Während der 18 h Reaktionszeit verfärbte sich die grasgrüne Lösung unter starkem Rühren dunkelgrün. Diese wurde, um eventuelle ungelöste Unreinheiten zu beseitigen über Celite gefiltert. Durch Diffusion von Pentan in das Filtrat konnten Einkristalle gewonnen werden, die sowohl für die Röntgenstrukturanalyse als auch sämtliche andere Analysemethoden verwendet werden konnten. Für Letzteres wurden die Kristalle mit Pentan gründlich gewaschen und anschließend unter Vakuum von Lösungsmittelresten befreit (73.4 mg; 0.055 mmol, 82 % Ausbeute). Die Einheitszelle enthält ein kokristallisiertes Molekül THF pro bimetallichem Komplex **4**.

Elementaranalyse:

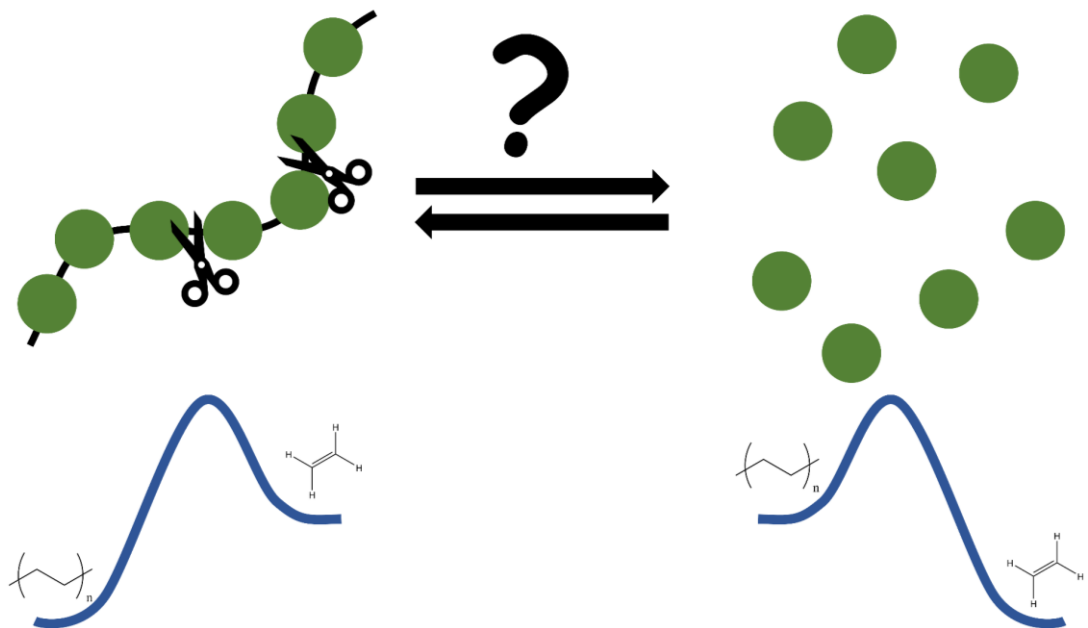
berechnet: C 62.17; H 5.07; N 7.94

gefunden: C 62.57; H 5.25; N 8.17

UV-vis [λ_{max} , nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹), THF]:275(3.7 x 10⁴); 355 (1.5 x 10⁴); 386 (1.4 x 10⁴); 686 (2.6 x 10³); 759 (2.7 x 10³); 888 (6.5 x 10³); 1014 (6.2 x 10²); 1202 (5.3 x 10²); 1665 (5.7 x 10²);

Teil II

Depolymerisation von Polyolefinen



1. Einleitung

1.1 Problemstellung

Ende des 19. und zu Beginn des 20. Jahrhunderts revolutionierten Kunststoffe Industrie und Haushalte. Bis heute kennt man die Produkte von Goodyear Reifen über Kunstseide zu Cellophan oder auch Nylon. Während die ersten Kunststoffe wie Gummi und Zelluloid auf Naturstoffen basierten wurden bald synthetische Kunststoffe entdeckt. Dazu gehört beispielsweise Bakelit, das Leo Hendrik Baekeland Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts aus Phenol und Formaldehyd herstellte.^{207,208} Im Jahre 1953 wurde dann der Chemienobelpreis an Hermann Staudinger „für seine Entdeckungen auf dem makromolekularen Gebiet“ verliehen,²⁰⁹ ein Zeichen für die enorme Reichweite der neu entwickelten Materialien. Zur gleichen Zeit begann der rasante Anstieg der weltweiten Kunststoffproduktion (**Abbildung 55**). Kunststoffe wurden in Anwendungen vom Automobil über Küchengeräte hin zu Kinderspielzeug unerlässlich und machten viele Innovationen erst möglich.

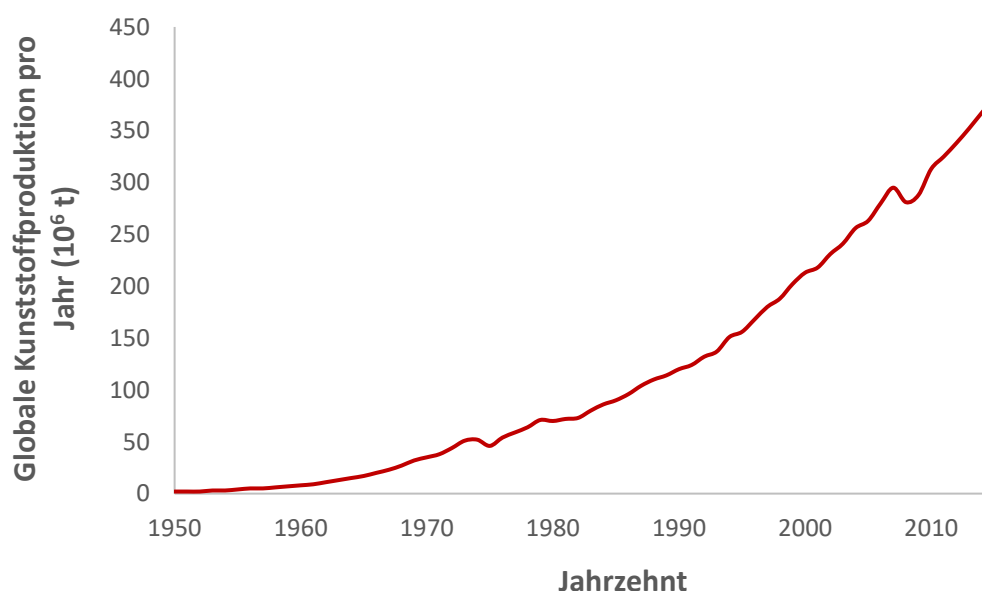


Abbildung 55: Jährliche globale Kunststoffproduktion jeglicher Sorten in Millionen Tonnen von 1950 bis 2015.²¹⁰ Die Daten wurden aus [210] entnommen, die Grafik selbst erstellt.

Polyethylen wurde bereits im Jahre 1898 per Zufall von Hans von Pechmann entdeckt.²¹¹ Ab dem Jahre 1935 wurde es dann im industriellen Maßstab im Hochdruckverfahren aus Ethen hergestellt.²¹² Der wirkliche Durchbruch in der industriellen

Verwendung der Polyolefine kam aber erst mit der Entdeckung geeigneter Katalysatoren.²¹³ Mithilfe des Ziegler-Natta Verfahrens konnte ab den 50er Jahren schwach verzweigtes Polyethylen hoher Dichte (HDPE) und isotaktisches Polypropylen für die vielfältigsten Anwendungen in großen Mengen hergestellt werden.^{213–215} Zehn Jahre nach dem Nobelpreis für Staudingers Forschung zu Makromolekülen erhielten Karl Ziegler und Giulio Natta den Chemie Nobelpreis für die Entwicklung des neuen Polymerisationsverfahrens von Polyolefinen im Jahre 1963.^{216,217}

Heute gehören Polyolefine zu den meist verwendeten Plastiksarten und sind aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken.^{210,218} Neben ihren physikalischen und mechanischen Eigenschaften werden Polyolefine besonders wegen ihrer Langlebigkeit und kostengünstigen Herstellung häufig in der Verpackungsindustrie eingesetzt.²¹⁹ Im Jahr 2012 entsprach die Produktion von Polypropylen und Polyethylen (HDPE, LDPE und LLDPE) etwa 60 – 70 Massenprozent aller Kunststoffsorten (**Abbildung 56**).^{220,221} Die Produktionsmengen von Polyethylen und Polypropylen steigen zudem jährlich weiter an.²¹⁸ Doch mit dem Segen der günstigen Verpackungen und neuen innovativen Anwendungen, die die Kunststoffe erst möglich machten zeigt sich heute auch die Kehrseite der Medaille.

Allseits bekannt sind heutzutage die Bilder der Müllstrudel im Meer und der stetig wachsenden Müllberge. Seit Beginn der Kunststoffproduktion wurden bis zum Jahr 2015 bereits insgesamt 8300 Millionen Tonnen Plastik aller Sorten produziert.²¹⁰ Weltweit wurden bis zum Jahr 2015 nur etwa 600 Millionen Tonnen davon recycelt und 800 Millionen Tonnen verbrannt.²¹⁰ Der Rest ist entweder noch in Benutzung (30%) oder auf einer Müllhalde (59%) beziehungsweise in der Natur gelandet.^{210, xxxi} Nur ein sehr kleiner Teil der recycelten Kunststoffe wird ein zweites Mal recycelt (ca. 10%), wodurch das werkstoffliche Recycling die Verbrennung oder Deponie bisher nur aufschiebt und nicht verhindert.²¹⁰

^{xxxii} Für die Menge des in der Natur gelandeten Kunststoffabfalls gibt es nur sehr grobe Schätzungen.

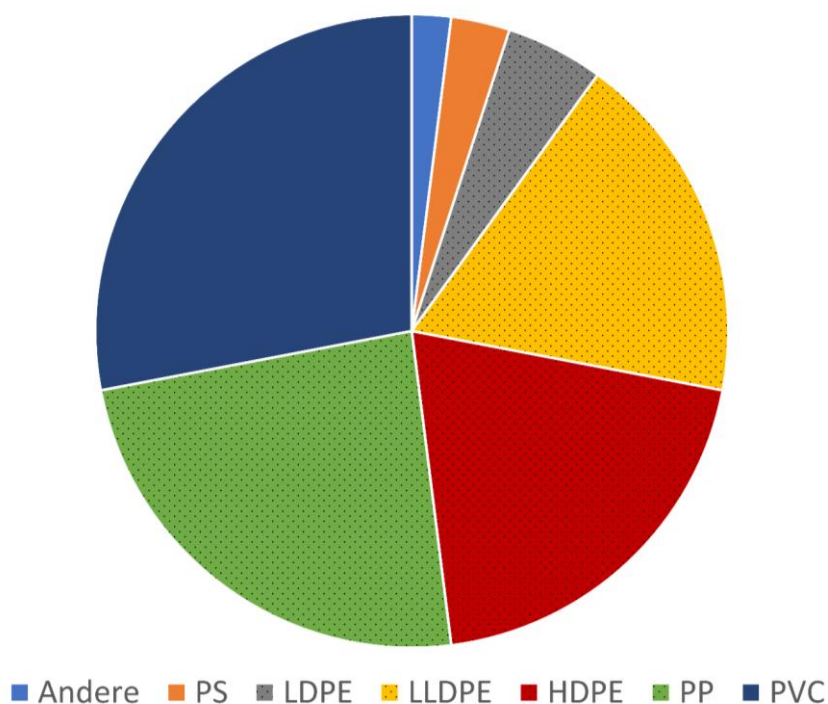


Abbildung 56: Weltweiter Verbrauch unterschiedlicher Kunststoffsorten im Jahr 2014. Die Daten wurden der Referenz [218] entnommen und sind in Massenprozenten grafisch dargestellt. Polyolefine wurden durch gepunktete Felder hervorgehoben.

In vielen entwickelten Industriestaaten ist die Recyclingbilanz deutlich besser, jedoch ist auch hier die Abfallwirtschaft noch weit von einer Kreislaufwirtschaft entfernt, da ein Großteil des Plastikmülls verbrannt oder nur wenige Male recycelt wird.^{219,222} Die publizierten Zahlen zur tatsächlichen Recyclingquote in Deutschland unterliegen starken Schwankungen begründet durch die zu Grunde gelegte Definition von Recycling. So wird häufig die Menge an Plastikmüll die den Recyclinghöfen zugeführt wird als Recyclingquote angegeben, tatsächlich recycelt wird aus unterschiedlichen Gründen jedoch deutlich weniger.²²³ Im Jahr 2017 wurden von den 6.15 Millionen Tonnen Kunststoffabfällen in Deutschland nur 1.88 Millionen Tonnen Rezyklat produziert und 0.05 Millionen Tonnen rohstofflich verwertet.^{222,224}

Während die Entsorgung des Plastikmülls zum Ausstoß von Treibhausgasen beiträgt, werden die fossilen Ressourcen für die Produktion der herkömmlichen Kunststoffsorten, auch der Polyolefine, immer knapper.^{225 xxxii} Die Idee einer Kreislaufwirtschaft in

^{xxxii} Tatsächlich ist die Knappheit der fossilen Ressourcen, welche in den letzten Dekaden noch ein wichtiges Thema war, vor dem Hintergrund der Energiewende in den Hintergrund geraten. Es kann

der Kunststoffindustrie wird vor diesem Hintergrund immer einleuchtender. Da das werkstoffliche Recycling nach wenigen Zyklen bereits zu verminderter Qualität führt,²²⁷ kann bei Kunststoffen ein unendliches – ergo wirklich nachhaltiges – Recycling nur erreicht werden, wenn die Polymere wieder in ihre Monomere, zerlegt werden. Daraus können dann in einer erneuten Polymerisation Kunststoffe derselben oder gar verbesserten Qualität hergestellt werden. Neben neuen EU-Richtlinien, die ab dem Jahr 2030 minimale Recyclingquoten vorschreiben,¹¹ sollte das Recycling von Kunststoffen aber auch ökonomisch umsetzbar sein. Ein möglichst geringer Energieeinsatz und eine einfache Aufreinigung beziehungsweise Weiterverwendung der Produkte spielen dabei eine große Rolle.

Die sogenannte *Depolymerisation* ist für einige Kunststoffsorten, insbesondere bei Polykondensaten, bereits machbar. Bei Polyolefinen ist die Forschung hiervon jedoch noch weit entfernt.²²⁸ Gerade die für die Verpackungsindustrie enorm interessante Langlebigkeit und Resistenz der Polyolefine sind für deren Depolymerisation jedoch das Hauptproblem. Im Folgenden wird ein Projekt präsentiert, das sich diesem ambitionierten Vorhaben widmet. Es werden neue Erkenntnisse auf dem Weg in Richtung einer nachhaltigen Verwendung von Polyolefinen nach deren Lebensdauer präsentiert.

durch die Nutzung der alternativen Energiequellen sogar zu einer Verschiebung von Angebot und Nachfrage kommen wodurch die Kosten für die Rohstoffe für Polyolefine sogar sinken könnten Dies hängt aber stark mit den künftigen Entwicklungen im Verkehrs- und Energiesektor sowie der zukünftigen Förderung fossiler Ressourcen ab.²²⁶

1.2 Polyolefine

Obwohl im Folgenden der Fokus auf dem Abbau der Polyolefine liegen wird, wird in diesem Abschnitt deren Herstellung kurz und bündig dargestellt. Besonders das Wissen über die katalytische Herstellung ist für Ansätze zur Depolymerisation von großem Wert.

Die Anfänge der Polyolefinchemie fanden in den Laboratorien der *Imperial Chemical Industries* im Jahr 1935 statt. Hier wurde das erste Polyethylen – sogenanntes Hochdruckpolyethylen – unter hohem Druck und bei hohen Temperaturen hergestellt.²²⁹

Ein weiterer Meilenstein wurde 1953 genommen als Karl Ziegler die katalytische Synthese des schwächer verzweigten Polyethylens höherer Dichte bei niedrigem Druck und Raumtemperatur möglich machte.²¹⁴ Hierzu wurden metallorganische Katalysatoren basierend auf Titan-tetrachlorid (TiCl_4) und Alkylaluminium verwendet. Fast zeitgleich und mit einem ähnlichen Katalysator, konnte Giulio Natta das Verfahren auf isotaktisches Polypropylen ausweiten.²¹⁵ Das daraus entstandene Ziegler-Natta Verfahren ermöglichte die kostengünstige Produktion von Polyolefinen mit definierten Eigenschaften in großen Mengen. Bis heute werden Polyolefine mit neueren Generationen der Ziegler-Natta Katalysatoren oder den molekularen Metallocenen, die über einen ähnlichen Mechanismus ablaufen, hergestellt.²¹³ Je nach Anforderung wird Polyethylen heute entweder katalytisch im Niederdruckverfahren (HDPE, LLDPE) oder radikalisch im Hochdruckverfahren (HDPE) hergestellt.²²⁹

Bei der radikalischen Polymerisation von Ethylen kommt es beim Kettenwachstum sehr häufig zu Verzweigungen, wodurch nur eine niedrige Dichte und eine geringe Kristallinität erreicht werden kann.²²⁹ Durch die Kettenabbruchreaktion zweier Polymerradikale beliebiger Länge kommt es zu einem relativ breiten Polydispersitätsindex (PDI), also einer breiteren Molmassenverteilung.²¹² Die Eigenschaften des entstehenden Polymers sind nur schwer zu beeinflussen.

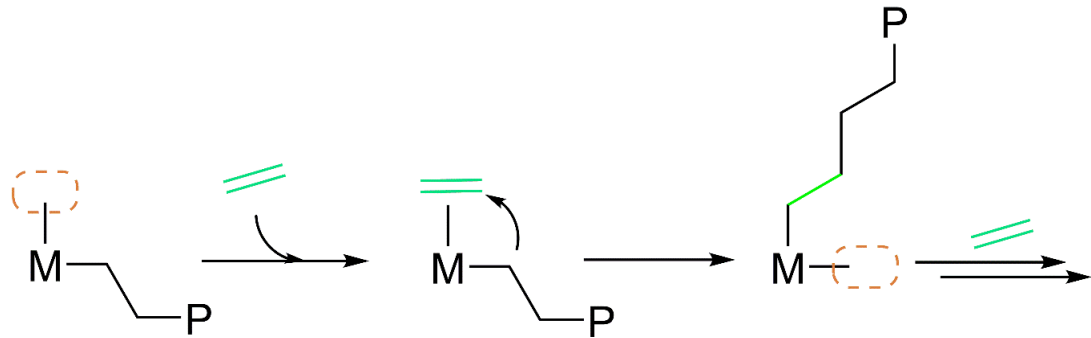


Abbildung 57: Stark vereinfachte Darstellung Cossée-Arlmann Mechanismus der katalytischen Polymerisation von Ethylen. α - und β -agostische Interaktionen werden im Sinne der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Die orange gestrichelte Box zeigt eine freie Koordinationsstelle an.

Die katalytische Polymerisation mit Ziegler-Natta oder Metallocenkatalysatoren läuft schrittweise nach dem heute gängigen *Cossée-Arlmann Mechanismus* ab (**Abbildung 57**).^{212,213} Dabei inseriert Ethylen jeweils side-on an die vakante Bindungsstelle des Katalysators, wodurch die C-C Bindung aktiviert wird.²¹³ Nachfolgend kommt es zu einem zyklischen Übergangszustand wobei die neue C-C Bindung mit der bereits bestehenden Polymerkette entsteht. Ein vergleichbarer Mechanismus findet auch bei homogenen Metallocenkatalysatoren statt und gilt ebenso für die Polymerisation von Propen zu Polypropylen. Diese koordinative Polymerisation ermöglicht die Herstellung weniger verzweigter Polymere, mit einer daraus resultierenden höheren Dichte und einem generell schmalen PDI.²¹³ Mittels geeigneter Katalysatoren können heute die Eigenschaften der Polymere fein abgestimmt werden, so kann beispielsweise hochgradig isotaktisches Polypropylen mit sehr großen Molmassen für spezifische Anwendungen entwickelt werden.^{230,231}

1.3 Recycling und Depolymerisation von Kunststoffen

Beim Recycling von Kunststoffen wird grundsätzlich zwischen primärem, sekundärem, tertiärem und quaternärem Recycling unterschieden (**Abbildung 58**). Das *primäre* und *sekundäre Recycling* entspricht der werkstofflichen Wiederverwertung bei der je nach Reinheit des Polymers eine ähnliche (primär) oder minderwertige (sekundär) Kunststoffqualität erzielt wird.^{232,xxxiii} Dazu wird der Thermoplast zerkleinert, wenn nötig von möglichen Kontaminationen befreit und anschließend neu in Form gebracht. Duroplasten, die nicht geschmolzen werden können, und Verbundkunststoffe, deren Auftrennung industriell nur schwer umsetzbar ist, sind vom werkstofflichen Recycling in der Regel ausgeschlossen.²³³

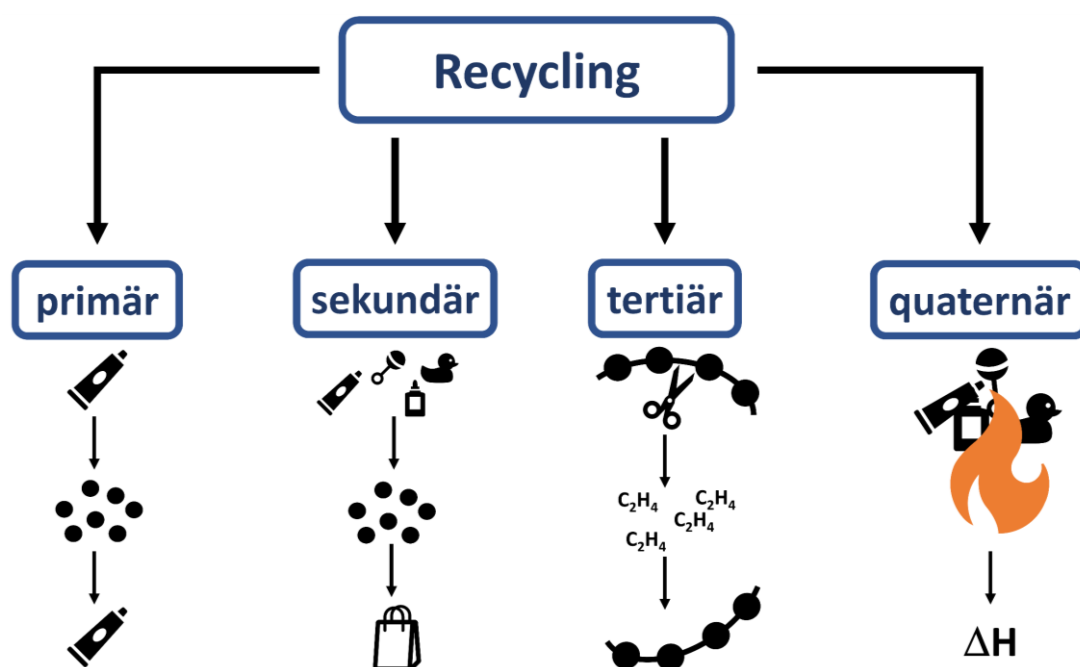


Abbildung 58: Schematische Darstellung der vier Wege des Recyclings. Beim primären und sekundären Recycling handelt es sich um ein mechanisches Recycling zu Granulat, während der Kunststoff beim tertiären Recycling chemisch in einzelne Moleküle zerlegt wird. Das quaternäre Recycling besteht in der Verbrennung der Kunststoffe, gegebenenfalls gekoppelt mit der Rückgewinnung der thermischen Energie.

Doch auch bei Thermoplasten, wie Polyolefinen, Polyvinylchlorid oder auch Polyethylenterephthalat, nimmt beim werkstofflichen Recycling die Qualität des Kunststoffes bei jedem Recyclingzyklus ab.²³² Während der Aufreinigungsschritte kann es

^{xxxiii} Das primäre Recycling findet hauptsächlich bereits bei der Herstellung der Kunststoffprodukte aus den dabei entstandenen Resten statt, wodurch eine hohe Reinheit der Polymere garantiert ist.

beim sekundären Recycling zu Kettenspaltungen kommen, wodurch die Kettenlänge des Recyclats und damit die mechanischen Eigenschaften des Polymers abnehmen.²³³ Trotz relativ großer Stabilität gegenüber hohen Temperaturen und anderen äußeren Einwirkungen ist auch bei Polyolefinen ein werkstoffliches Recycling nur wenige Male möglich und führt in der Regel zum sogenannten *Downcycling*, also der Produktion von Kunststoffgegenständen mit geringeren Anforderungen als das Ausgangsmaterial.²³²

Beim *tertiären Recycling* werden die Ausgangsstoffe beziehungsweise Monomere und Dimere wiedergewonnen, die im Anschluss zur erneuten Polymerisation verwendet werden können.^{232,234} Nur das tertiäre Recycling ermöglicht derzeit eine Kreislaufwirtschaft und soll weiter unten näher erläutert werden.

Beim *quaternären Recycling* wird lediglich die Energie des Kunststoffes während dessen Verbrennung wiedergewonnen.²³² Die dabei wieder gewonnene Energie ist durchaus nicht zu vernachlässigen, da die Energiedichte von Plastikabfall - abhängig von der Kunststoffart - ähnlich der von Heizöl ist (10200 kcal/L).²³² Probleme hierbei sind jedoch nicht nur die entstehenden giftigen und umweltschädlichen Substanzen sondern auch die enorm hohen Temperaturen der Verbrennung, die technische Probleme bei der effizienten Energierückgewinnung verursachen.²¹⁸ Da die meisten Kunststoffe aus fossilen Quellen gewonnen werden, handelt es sich hierbei jedoch nicht um eine wirklich nachhaltige Möglichkeit zur Verwertung der Kunststoffabfälle.

Eine Kreislaufwirtschaft kann bei Kunststoffen aus fossilen Quellen daher nur durch deren Depolymerisation, im Rahmen des tertiären Recyclings, erreicht werden. Dies ist derzeit beispielsweise bei Polykondensaten wie Polyethylenterephthalat möglich und wird auch häufig bei geringer Monomerkonzentration während des Polymerisationsprozesses beobachtet.²³⁴ Die Möglichkeit und Machbarkeit der Depolymerisation hängt dabei stark von der Art des Polymers sowie den Bindungen zwischen den Monomeren im Polymer ab. Polyolefine – die meist produzierten Kunststoffe – können als Thermoplasten zwar werkstofflich recycelt werden, eine Depolymerisation zu den Monomeren ist zur Zeit jedoch noch nicht machbar.²²⁸ Gründe dafür sind die hohe kinetische Stabilität der C-C Bindungen und die Apolarität der Polyolefine. Angesichts des weltweiten Müllproblems und des CO₂-Ausstoßes bei der Verbrennung ist

eine (energie-)wirtschaftlich sinnvolle rohstoffliche Verwertung von Polyolefinen also sehr wünschenswert.

Im Folgenden soll die Machbarkeit einer solchen Depolymerisation von Polyolefinen sowie die aktuelle Forschungslage zur Depolymerisation von Polyolefinen erörtert werden.

1.4 Forschungsstand: Depolymerisation von Polyolefinen

1.4.1 Pyrolyse und katalytisches Cracking

Bekanntermaßen sind die Produkte und Edukte der meisten Reaktionen im Gleichgewicht zueinander, so auch die Kettenwachstumsreaktion bei der Produktion von Polyethylen und Polypropylen aus Ethen oder Propen.^{xxxiv} Folglich gibt es Bedingungen, unter denen das Gleichgewicht auf Seiten der Depolymerisation liegt. Das Prinzip der sogenannten *Ceiling Temperatur* T_c folgt diesen thermodynamischen Betrachtungen.²³⁵ Ein Polymer ist unter Normaldruck des Monomers^{xxxv} nur unterhalb der T_c stabil, bei der Ceiling Temperatur sind Polymerisation und Depolymerisation zueinander im Gleichgewicht.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit hängt dabei von der Kinetik ab, wobei manche Polymere aufgrund der langsamen Kinetik, ergo der großen Aktivierungsenergie, auch oberhalb der Ceiling Temperatur metastabil sind.²³⁵ Die Zersetzung von Polymeren wird also in der Regel sowohl thermodynamisch als auch kinetisch durch hohe Temperaturen begünstigt.

Die Ceiling Temperatur von Polyethylen und Polypropylen bei 1 atm. Ethen beziehungsweise Propen liegt bei 407°C und 300°C respektive.²³⁵ Im Vergleich zu anderen gängigen Polymeren sind diese Werte sehr hoch.²³⁵ Während eine hohe Ceiling Temperatur für die Polymerproduktion und -verarbeitung sowie dem werkstofflichen Recycling sehr praktisch ist, bringt sie offensichtliche Probleme bei der Depolymerisation mit sich. Eine leicht ersichtliche Möglichkeit zur Depolymerisation von Polyolefinen ist es, eine Temperatur oberhalb von T_c anzuwenden um das Gleichgewicht auf die Seite der Monomere zu verschieben. Dies wird sowohl bei der thermischen Pyrolyse als auch dem katalytischen Cracking angewendet, setzt jedoch aufgrund der hohen T_c entsprechend hohe Betriebstemperaturen voraus. Die beiden Verfahren der Pyrolyse und des katalytischen Crackings sollen im Folgenden kurz erläutert werden.

^{xxxiv} Betrachtet wird die katalytische, nicht die radikalische Polymerisation.

^{xxxv} Oder im Falle von flüssigen Monomeren, bei einer Molfraktion von 1.

Aufgrund der hohen Aktivierungsenergie, die bei C-H Aktivierungen beziehungsweise C-C Bindungsspaltungen benötigt wird, ist eine hohe Temperatur über T_c hinaus zuträglich für die Kinetik der Reaktion.

Sowohl die Pyrolyse als auch das katalytische Cracking können vereinfacht als Umkehrung der radikalischen Polymerisation gesehen werden. Wie dabei zu vermuten ist, finden hier sehr viele unterschiedliche Reaktionen gleichzeitig statt, womit auch bereits das Hauptproblem dieser beiden Recyclingmethoden vorweggenommen ist.

Bei der *Pyrolyse* werden generell Temperaturen oberhalb der Ceiling Temperatur angewendet um eine Zersetzung von Polyolefinen zu erreichen.^{232,234} Dabei findet eine homolytische C-C Bindungsspaltung statt, wobei generell eine Vielzahl an Produkten entstehen kann.^{236,237} Die Kettenabbruchreaktion durch Rekombinationen zweier radikalischer Bruchstücke kann dabei auch zu längeren beziehungsweise verzweigten Alkanen führen. Das Resultat der Pyrolyse von Polyolefinen besteht in der Regel aus einer Vielzahl unterschiedlicher Kettenlängen deren Auftrennung wohl nicht wirtschaftlich wäre.²³⁴ Durch den Einsatz von Wasserdampf und höheren Temperaturen (bis ca. 800 °C) entstehen vermehrt kürzere Olefine, diese entsprechen jedoch trotzdem nur einem Bruchteil aller Produkte.²³⁷ Bei der thermischen Pyrolyse ist besonders die hohe benötigte Temperatur und die damit verbundene unkontrollierte radikalische Zersetzung ein Hauptproblem.

Beim katalytischen *Cracking* werden zusätzlich zu hohen Temperaturen (400 – 550°C) spezifische Katalysatoren eingesetzt. Damit wird die Depolymerisation beschleunigt und eine bestimmte Produktgruppe favorisiert.^{238,239} Typische homogene Katalysatoren die hierbei eingesetzt wird sind Lewis oder Brönsted Säuren wie beispielsweise Aluminiumtrichlorid.²³⁴ Heterogene Katalysatoren wie Zeolite und Aluminiumoxid werden aufgrund der besseren Abtrennung von den Produkten verwendet, wobei besonders deren Porengröße bestimmend für die Aktivität ist.²⁴⁰ Durch den Einsatz der Katalysatoren kann zum Einen die benötigte Betriebstemperatur gesenkt werden und zum Anderen die Molmassenverteilung der Produkte beeinflusst werden.²³⁴

Die Produkte der thermischen Pyrolyse oder des katalytischen Crackings können als Treibstoff genutzt werden. Die hohen Temperaturen, die eingesetzt werden müssen, machen es jedoch energiewirtschaftlich höchst fragwürdig inwieweit eine Pyrolyse

oder ein katalytisches Cracking vor der Energienutzung als Treibstoff sinnvoll sind. Eine direkte Verbrennung mit Energierückgewinnung könnte in diesem Fall deutlich energieeffizienter sein und einen kleineren CO₂-Ausstoß verursachen.

Da hierbei nur sehr wenig Monomere oder Dimere zurückgewonnen werden und Trennung von den anderen Produkten sehr aufwendig wäre, sind weder die Pyrolyse noch das katalytische Cracking als Depolymerisationen einzustufen. Eine nachhaltige Kreislaufwirtschaft der Polyolefine ist daher nach dem heutigen Stand der Forschung weder mit der Pyrolyse noch mit dem katalytischen Cracking umzusetzen.

1.4.2 Alkanmetathese

Derzeit vielversprechender für eine Depolymerisation ist die sogenannte *Alkanmetathese*.²⁴¹ Dieses Konzept wurde 1998 erstmals von Jean-Marie Basset und seiner Gruppe beobachtet. Gasförmige Alkane wurden durch einen silikageträgerten Tantalumhydridkomplex sowohl verlängert als auch verkürzt. Die C-H Aktivierung soll hierbei nicht durch eine oxidative Addition stattfinden, sondern durch eine σ -Bindungsmetathese. Eine derartige Reaktivität von d⁰ Metallen war zu diesem Zeitpunkt bereits bekannt^{242,243} und wird bis heute auch mit Titanspezien erforscht.^{243–245} Das Metallzentrum ändert während der katalytischen Reaktion also nicht seinen Oxidationszustand.

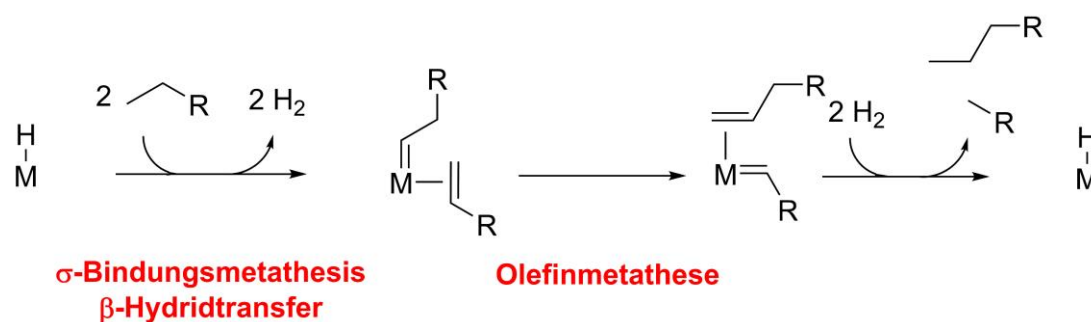


Abbildung 59: Stark vereinfachter Mechanismus der Alkanmetathese.

Ein stark vereinfachter Mechanismus der Alkanmetathese ist in **Abbildung 59** dargestellt. Die zwei Stufen der Alkanmetathese sind eine Dehydrierung mit anschließender Olefin Metathese. Die Dehydrierung läuft dabei in der Regel über eine σ -Bindungsmetathese mit anschließendem β -Hydridtransfer ab.²⁴⁶

Bereits ein Jahr nach der ersten Veröffentlichung zur Alkanmetathese veröffentlichten Dufaud und Basset die Anwendung der Alkanmetathese auf Polyolefine.²⁴⁰ Ein silika-trägerter Zirkoniumhydridkomplex wandelt hier Polyethylen und Polypropylen unter Zugabe von Wasserstoff in flüssige und gasförmige Alkane um. Nach über 60 Stunden waren die einzigen detektierbaren Produkte Ethan und Methan. Der von Dufaud und Basset postulierte Mechanismus ist in **Abbildung 60** dargestellt.

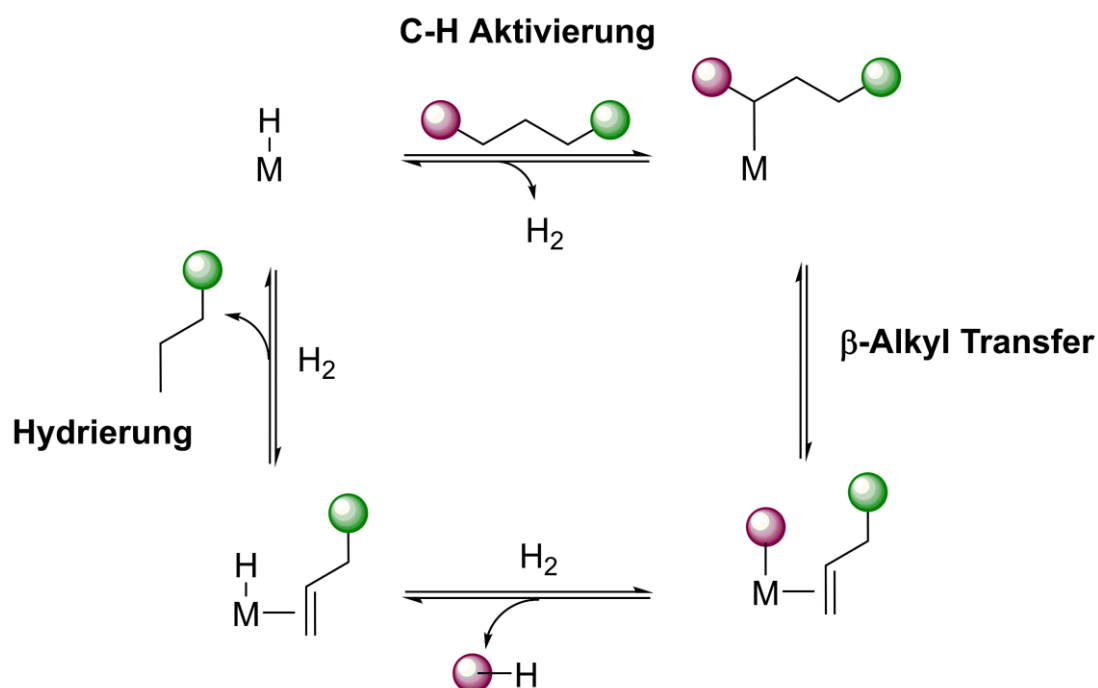


Abbildung 60: Von Dufaud und Basset postulierter Mechanismus des Polymerabbaus durch Alkanmetathese unter moderatem Wasserstoffdruck. Die farbigen Kugeln stellen die Polymerreste dar.

Jean-Marie Basset und Christophe Copéret betrieben intensive Forschung auf diesem Gebiet.^{241,246–248} Das Prinzip der Alkanmetathese soll im Folgenden kurz erläutert werden (**Abbildung 60**). Der erste Schritt der Alkanmetathese besteht in der Aktivierung der C-H Bindung des Alkans. Da die Alkan Metathese von d^0 Metallhydriden katalysiert wird, verläuft dieser Schritt nicht über eine oxidative Addition, sondern über eine σ -Bindungsmetathese ab, wobei Wasserstoff frei wird. Je nach katalytischem System kommt es daraufhin zu einer β -Hydrid oder β -Alkyl Eliminierung. Das dabei entstandene Metallhydrid oder Metallalkyl kann dann eine zweite C-H Aktivierung über eine σ -Bindungsmetathese durchführen. Alternativ kann aber auch bei ausreichendem Wasserstoffdruck ein Wasserstoffmolekül aktiviert werden. Eine darauffolgende

erneute σ -Bindungsmetathesis führt dann zu zwei neuen Alkanketten unterschiedlicher Länge (**Abbildung 60**). Führt man diese Reaktion unter ausreichendem Wasserstoffdruck durch, führt dies zu einer Verkürzung der Alkanketten, da die Metathesis mit Wasserstoff statt einer anderen Alkankette stattfindet und dadurch zu deren Verkürzung führt.

Da die Alkanmetathese im Grunde aus der Dehydrierung des Alkans und der Olefinmetathese besteht lag die Idee nahe, statt einem Katalysator, der beiden Reaktionen durchführt, zwei Katalysatoren zu verwenden, die für die jeweilige Reaktion spezialisiert sind. Diese sogenannten *Tandemsysteme* wurden zunächst auf Alkane angewendet^{249–251} und später von Jia et al. auch auf Polyolefine übertragen.²⁵² Die Alkanmetathese katalysiert durch Tandemsysteme wird in **Abbildung 61** schematisch dargestellt. Statt der Zugabe von Wasserstoff werden bei Jia et al. kurze Alkane verwendet, wodurch es allerdings nur zu einer Kettenverkürzung nicht jedoch zur Produktion von gasförmigen Alkanen oder gar Alkenen kommt.

Ohne Zugabe von Wasserstoff kommt es bei der Alkanmetathese jeweils zu längeren und kürzeren Ketten. Aufgrund der Apolarität der Alkane findet die Insertion dabei in der Regel an einer beliebigen Stelle im Alkan statt,²⁴⁰ woraus eine große Mischung möglicher Produkte entsteht. Bei der Zugabe von Wasserstoff kann zwar eine große Selektivität hin zu sehr kurzen Alkanen erzielt werden, jedoch ist auch hier die Wirtschaftlichkeit in Anbetracht der noch sehr energieintensiven Wasserstoffgewinnung (siehe Einleitung Teil I) und der im Anschluss erforderlichen Dehydrierung durchaus fraglich. Der Vorteil der hier vorgestellten Alkanmetathesis gegenüber der herkömmlichen Pyrolyse oder dem katalytischen Cracking sind die niedrigeren Temperaturen sowie die bessere Produktselektivität hin zu kürzeren Alkanen.

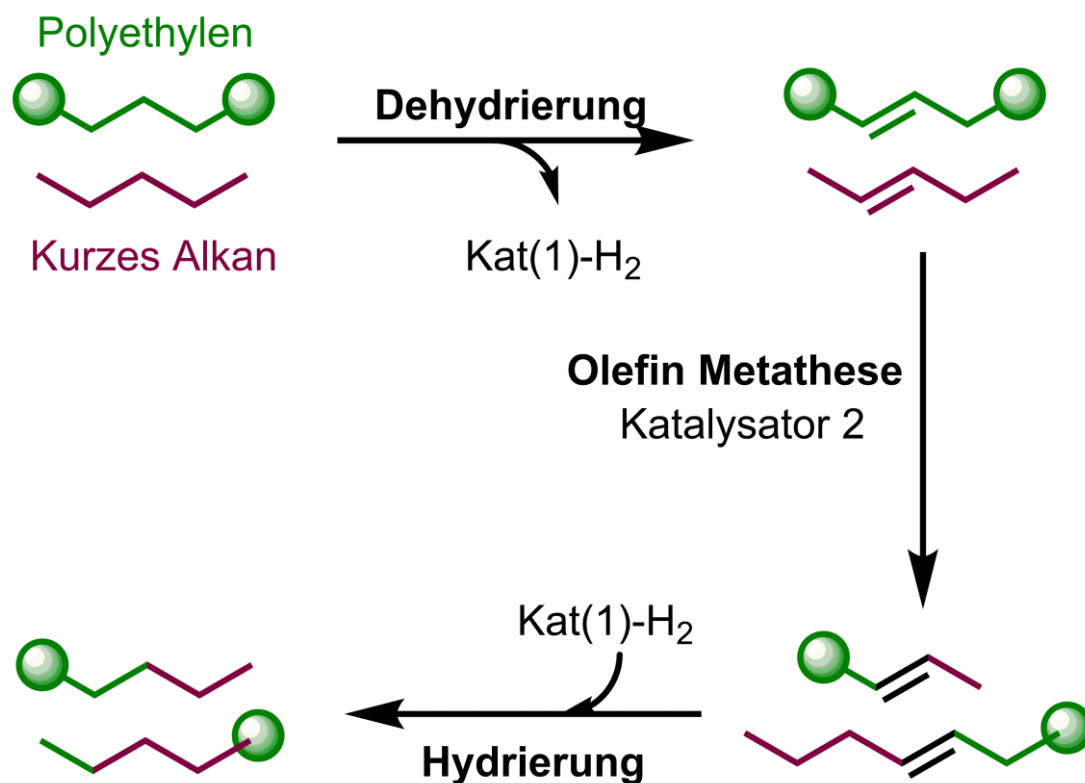


Abbildung 61: Schematische Darstellung eines Tandemsystems bestehend aus zwei Katalysatoren mit Exzess eines kurzen Alkans. Die grünen Kugeln stellen den Polymerrest dar.^{xxxvi}

1.4.3 Weitere Ansätze zur Depolymerisation von Polyolefinen

Neben der Alkanmetathese gibt es noch weitere Ansätze der Depolymerisation von Polyolefinen, die hier zwecks der Vollständigkeit kurz erläutert werden sollen.

Durch chemische Aktivierung der weitgehend unreaktiven Alkane und anschließender Fenton Degradation konnten von Chow et al. Polyolefine zu Carbonsäuren und CO_2 umgewandelt werden.^{253,254} Da hierbei jedoch stöchiometrische Mengen Säure eingesetzt werden und unter anderem CO_2 entsteht, ist die Wirtschaftlichkeit und Nachhaltigkeit dieses Polymerabbaus durchaus fragwürdig. Eine erneute Polymerisation der Produkte (CO_2 und Carbonsäuren) zum ursprünglichen Polyolefin ist selbstverständlich ebenfalls ausgeschlossen.

Titandioxid ist ein bekannter Photokatalysator, der durch die Generierung von Radikalen auch unreaktive organische Substanzen abbauen kann. In **Abbildung 62** ist die

^{xxxvi} Die Abbildung 56 ist inspiriert von Figure 1 in Referenz [246].

photokatalytische Generierung reaktiver Radikale aus Luftsauerstoff und Wasser dargestellt. In einer Vielzahl weiterer möglicher Reaktionen können diese Radikale dann mit organischen Substanzen zu Kohlendioxid und Wasser reagieren. Diese Fähigkeit wurde auch bereits für Alkane beziehungsweise Polyolefine genutzt.^{255,256} Die photokatalytisch generierten aktiven Sauerstoffspezies oxidieren dabei die Polymere unter Luft zu CO_2 und Wasser, dies ist auch ohne direkten Kontakt des TiO_2 mit dem Polymer möglich.²⁵⁵ Angesichts der entstandenen Produkte könnte hier jedoch eine simple Verbrennung mit Energierückgewinnung wirtschaftlich sinnvoller sein.

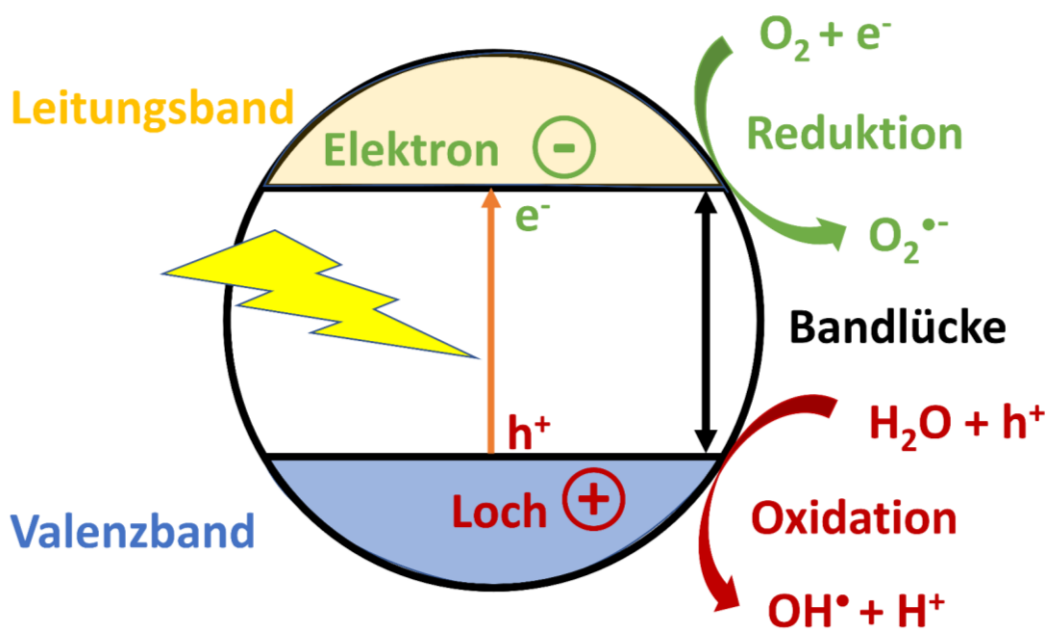


Abbildung 62: Schematische Darstellung der photokatalytischen Generierung reaktiver Radikale durch Titandioxid

Die Verarbeitung von TiO_2 in Polyolefinfolien für einen schnelleren Abbau unter Lichteinfall in der Umwelt wird ebenfalls untersucht.^{257,258} Dieser Ansatz könnte eine Lösung für die Problematik des Plastiks in der Umwelt darstellen, hierbei sollte jedoch beachtet werden, dass Titandioxid eventuell krebserregend ist, wobei die Beweislage sich hier als durchaus widersprüchlich darstellt.^{259–261}

Die wohl interessanteste Produktverteilung konnte bei der Depolymerisation von Polypropylen in einem induktiv gekoppeltem Plasmareaktor erreicht werden.²⁶² Bei Temperaturen zwischen 3000 und 8000 K konnte Polypropylen depolymerisiert

werden, wobei die gasförmigen Produkte zu 94% aus Propen bestanden. Der offensichtlichste Nachteil dieser Methode ist die dabei benötigte Energiemenge, eine Verwendung der Produkte für die Polymerisation wäre aber durchaus möglich.

1.5 Ziel des Projektes

Der aktuelle Stand der Forschung zeigt, dass es bisher an Möglichkeiten mangelt, bei der aus Polyolefinen synthetisch sinnvolle Stoffe gewonnen werden können und zeitgleich Ressourcen geschont werden. Es scheint dabei offensichtlich, dass hohe Temperaturen zwar zu einer Zersetzung der Polyolefine führen, es dabei aber, besonders durch Radikalbildung zu unkontrollierbaren Reaktionen kommt, wodurch eine Vielzahl an Produkten entsteht.

Bei niedrigeren Temperaturen konnte bei der Alkanmetathese zwar auch eine gute Selektivität hin zu kurzen Alkanen beobachtet werden, hierfür wird jedoch Wasserstoff benötigt und eine erneute Polymerisation der Alkane ist ohne zusätzliche Dehydrierung nicht möglich.

Das hier vorgestellte Projekt ist die Machbarkeitsprüfung einer neuen Herangehensweise bei moderaten Temperaturen und ohne den Einsatz von Wasserstoff. Für ein besseres Verständnis soll zunächst ein Blick auf die Thermodynamik der Depolymerisation geworfen werden.

1.5.1 Thermodynamische Betrachtungen

Wie bereits erwähnt, ist auch die katalytische Kettenwachstumsreaktion von Ethen zu Polyethylen oder Propen zu Polypropylen eine Gleichgewichtsreaktion.²³⁵ In Gleichung 10 ist das Gleichgewicht einer Kettenwachstumsreaktion dargestellt. Dabei steht M für ein Monomer und P_n beziehungsweise P_{n+1} für das Polymer mit n beziehungsweise n+1 Monomereinheiten.



Nach dem Gesetz der mikroskopischen Reversibilität kann also auch diese Polymerisation umgekehrt werden. Bei Raumtemperatur und 1 atm. Monomerdruck läuft die exotherme Reaktion von Ethen zu Polyethylen (beziehungsweise Propen zu

Polypropen) in Richtung der längeren Polymerkette ab, die freie Enthalpie (Gibbs-Energie) der Reaktion ist unter diesen Bedingungen also negativ (Gleichung 11).²¹,

xxxvii

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S \quad (11)$$

Aus der Gleichung direkt ersichtlich ist die Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Temperatur. Ab einer Temperatur oberhalb der Ceiling Temperatur T_c ergibt sich aus Gleichung 19 eine negative freie Enthalpie und das Gleichgewicht ist auf der Seite der Depolymerisation. Wie ebenfalls bereits erwähnt, sind viele Alkane bei Temperaturen nahe der Ceiling Temperatur aufgrund der hohen Aktivierungsenergie jedoch noch metastabil und eine merkbare Zersetzung findet erst bei weitaus höheren Temperaturen statt.

Weniger offensichtlich, da bereits in den Termen der Enthalpie und Entropie enthalten, ist die Abhängigkeit des Gleichgewichts vom Monomerpartialdruck.^{xxxviii} Nach Le Châtelier, verschiebt sich ein Gleichgewicht immer in diejenige Richtung, die den Einfluss des äußeren Zwanges minimiert.

Die Gibbs Energie aus Gleichung 11 kann auch anhand der chemischen Potentiale der an der Reaktion beteiligten Edukte und Produkte ausgedrückt werden, mit dem Stöchiometriekoeffizienten ν_i und dem chemischen Potential μ_i der Spezies i (Gleichung 12).

$$\Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i = \sum (\nu_{Produkte} \times \mu_{Produkte}) - \sum (\nu_{Edukte} \times \mu_{Edukte}) \quad (12)$$

^{xxxvii} Sämtliche thermodynamischen Zusammenhänge und Gleichungen wurden der Referenz [21] entnommen.

^{xxxviii} Die Ceiling Temperatur wird in der Regel für einen Monomerdruck von 1 atm. beziehungsweise einer molaren Fraktion von 1 angegeben. Bei Änderung des Monomerdrucks ändert sich also auch die Ceiling Temperatur.

Das chemische Potential eines idealen Gases setzt sich dabei aus dessen Standardpotential sowie eines Korrekturterms für Druck und Temperatur zusammen.^{xxxix} Das Zeichen \ominus in Gleichung 13 zeigt Standardwerte an.

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln \frac{p_i}{p^\ominus} \quad (13)$$

Eine Verringerung des Partialdrucks der Monomere resultiert also durch ein kleineres chemisches Potential der Edukte zu kleineren oder negativen freien Enthalpie und damit zu einer Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite der Monomere beziehungsweise der kürzeren Polymerkette. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass die Ceiling Temperatur, die in der Regel bei Monomer-Normaldruck angegeben wird, bei geringen Monomer-Konzentrationen deutlich niedriger sein kann.

In dem im Anhang (H – I) aufgeführten Rechenbeispiel wird anschaulich dargestellt, dass bei einem niedrigen Partialdruck der Monomere, die Depolymerisation bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen stattfinden kann.

^{xxxix} Bei realen Gasen kommt es zur Anwendung eines weiteren Korrekturterms der Fugazität, dieser wurde hier vernachlässigt.

1.5.2 Machbarkeitsstudien zur Katalyse der Depolymerisation

Die Idee des Projektes basiert auf der Annahme, dass die ablaufenden Reaktionen bei moderaten Temperaturen besser zu kontrollieren sind und die Produktverteilung dadurch besser beeinflusst werden kann. Bei niedrigeren Temperaturen, spielt bekannterweise die Kinetik eine größere Rolle, da das Erreichen der Aktivierungsenergie erschwert wird. Folglich müssen Katalysatoren eingesetzt werden, die diese herabsetzen können. Folgt man weiterhin der Annahme, dass die Depolymerisation die Umkehrreaktion der Polymerisation ist und über den gleichen oder einen ähnlichen Übergangszustand abläuft, ist offensichtlich, dass es derartige Katalysatoren bereits gibt: Ziegler-Natta Katalysatoren oder auch Metallocene die bereits für die Polymerisationen verwendet werden.^{x1}

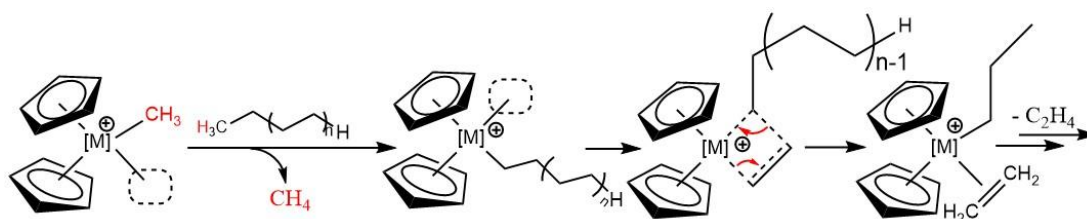


Abbildung 63: Vorschlag eines Mechanismus der Depolymerisation anhand von Metallocenen. Dem Prinzip der Mikroreversibilität folgend, ist dieser Mechanismus dem Cossée-Arlmann Mechanismus sehr ähnlich und läuft über einen ähnlichen Übergangszustand ab.

Während heute in der akademischen Forschung, Zirkonium- und Hafnium- Metallocenkatalysatoren zumeist bessere Ergebnisse in der Polyolefinsynthese erzielen,^{230,263} werden in der industriellen Synthese weiterhin hauptsächlich heterogene Titanspezies als Ziegler-Natta Katalysatoren eingesetzt.^{264,265} Zugleich konnte auch bei Ti^{IV} Komplexen eine Aktivität gegenüber C-C Spaltungen und C-H Aktivierung beobachtet werden.^{244,245,266–270} Im Folgenden soll daher ein Fokus auf Titan(IV)-Komplexe gelegt und Machbarkeitsstudien zur Depolymerisation durchgeführt werden.

Zu Beginn soll die Zersetzung von Bisalkyltitanocenkomplexe beobachtet werden. Die Bisalkyltitanocenkomplexe sollen hier als Modelle eines Übergangszustandes in der Polymerisations- beziehungsweise Depolymerisationsreaktion behandelt werden.

^{x1} Oder jegliche Katalysatoren die für die Polyolefinproduktion verwendet werden können.

Sollten hierbei kürzere Alkanketten detektiert werden, wäre dies ein Indiz, dass zumindest ein Teilschritt der Depolymerisation machbar ist. Da die C-H Aktivierung von Alkanen durch Titanspezien bereits bekannt ist, ist eine eventuelle darauffolgende C-C Bindungsspaltung von großem Interesse.

Darüber hinaus soll der molekulare Ti^{IV} Komplex, TiCl_3OEt , **T1** der bei der Produktion herkömmlicher Ziegler-Natta Katalysatoren entsteht²⁷¹ auf seine Aktivität gegenüber Polyolefinen getestet werden. Von der Analyse eines molekularen Komplexes versprechen wir uns ein besseres Verständnis der Mechanismen und eventueller reaktiver Zentren im Gegensatz zu heterogenen Katalysatoren. Der hier untersuchte Komplex agiert auch in Alkylierungen als Katalysator und wird von Davis et al. als Modellkomplex für tetraedrische Titanzentren heterogener Katalysatoren verwendet²⁷² und ist damit ein vielversprechendes Studienobjekt.

2. Ergebnisse

2.1 Thermische Zersetzung von Bisalkylmetallocenen

Während einer katalytischen Depolymerisation muss es im Verlauf der Reaktion zwangsweise zu einem Übergangszustand in Form eines Alkylkomplex kommen, wie dieser beispielhaft in **Abbildung 57** dargestellt ist.ⁱ Durch die bereits bekannte C-H Aktivierung sind Metallalkylkomplexe zugänglich,^{273–275} fraglich ist nun ob derartige Metallalkylspezies in Abwesenheit von reaktiven Monomeren aufgrund der Gleichgewichtsverschiebung auch C-C Bindungsspaltungen durchlaufen können. Als erster Schritt sollte daher zunächst die Zersetzung derartiger Alkylkomplexe nach heutigem Standard untersucht werden.ⁱⁱ

Bisalkylmetallocene sind auch als *Negishi Reagenz* bekannt und bei Raumtemperatur instabil.²⁷⁶ In der organischen Chemie wird das Negishi Reagenz als Cp_2Zr^0 -Quelle verwendet und für oxidative Zyklisierungen eingesetzt.^{277–280} Interessant ist hierbei jedoch auch, wie sich der Bisalkylkomplex zersetzt. Dies wurde sowohl für Zirkon- als auch für Hafnium- und Titankomplexe untersucht.^{269,281–283} Besonders bei der Zersetzung von Bisalkyltitanocenen wurden Alkane und Alkene detektiert, die kürzer waren als die ursprünglich koordinierende Alkylgruppe.²⁶⁹ Die Hauptzersetzungsprodukte sind jedoch das analoge Alkan und Alken zum eingesetzten Organolithiumreagenz.ⁱⁱⁱ Diese entstehen durch β -Hydrideliminierung und einer anschließenden Dissoziation des koordinierten Alkens. Der Übergangszustand nach der β -Hydrideliminierung kann durch Koordination von Trimethylphosphan stabilisiert werden.²⁸²

Am Beispiel der Beobachtung von Brubaker et al. wurden daher ähnliche Reaktionen durchgeführt, wobei jedoch längere Alkylreste (Butyl und Hexyl) verwendet wurden,

ⁱ Bei einer radikalischen Zersetzung mit homolytischer Bindungsspaltung ist dies nicht der Fall.

ⁱⁱ Ähnliche Untersuchungen wurden im Rahmen der Forschung an Negishi Reagenzen bereits in den 1980er und 1990er Jahren durchgeführt.

ⁱⁱⁱ Bisalkylmetallocene werden durch die Reaktion von Metallocendichloriden mit zwei Äquivalenten einer Organolithiumverbindung dargestellt.

um sicher zu stellen, dass auch bei längeren Alkanen einen C-C Bindungsspaltung stattfinden kann (**Abbildung 64**).

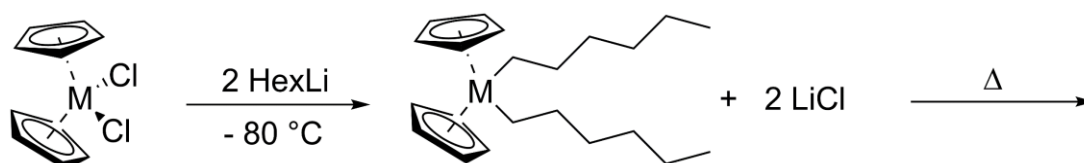


Abbildung 64: Synthese mit anschließender Zersetzung von Bisalkylmetallocenen.

Die Synthesen sind im Experimenterteil näher dargestellt. Die Analyse der entwickelten gasförmigen Produkte wurde anhand eines Micro-Gaschromatographen durchgeführt. Die Reaktionsmischung des Titanocens und des Organolithium- Reagenzes wurde über Nacht bei -80 °C in Toluol gerührt. Die Reaktion mit dem Organolithiumreagenz wurde von einer Farbänderung von rot zu orange begleitet. Nach 18 Stunden Reaktionszeit wurde die Mischung aus dem Kühlbad genommen und langsam auf Raumtemperatur gebracht, wobei sich die Mischung braun verfärbte.

Sowohl bei Versuchen mit n-Butyllithium als auch mit n-Hexyllithium wurden Spuren von Methan und Ethen beobachtet. Die Konzentrationen waren jedoch selbst bei Reaktionen im Gramm-Maßstab dermaßen gering, dass die Menge nicht quantitativ genau bestimmt werden konnte. Die Zersetzung zu kürzeren Alkanketten beziehungsweise Ethen befindet sich im ppm Bereich.

Trotz der nur sehr geringen Mengen konnten die Ergebnisse von Brubaker et al. auch hier bestätigt werden. Die Zersetzung eines Bisalkyltitanocens geht unter anderem einher mit C-C Bindungsspaltungen, diese scheinen jedoch mit Titanocenen sehr rar zu sein.

2.2 Synthesen dreier Titan(IV)-Komplexe

Wie bereits in 1.5.2 ausgeführt sollte der Komplex TiCl_3OEt bezüglich seiner Interaktion mit Polyolefinen näher untersucht werden. Im Folgenden werden hauptsächlich die qualitativen Ergebnisse vorgestellt. Vereinzelt werden Aussagen zur Quantität gemacht, um die Größenordnung abschätzen zu können. Besonders die Festkörperreaktionen weisen nur eine sehr schlechte Reproduzierbarkeit auf, exakte Angaben wären hier spekulativer Natur.

In einem ersten Schritt wurde der Komplex $[\text{TiCl}_3(\text{OEt})]$ **T1** synthetisch hergestellt, wofür es zwei literaturbekannte Methoden (A und B) gibt.^{284,285} Diese wurden leicht abgeändert, Details zu den Synthesen sind im Experimententeil zu finden.

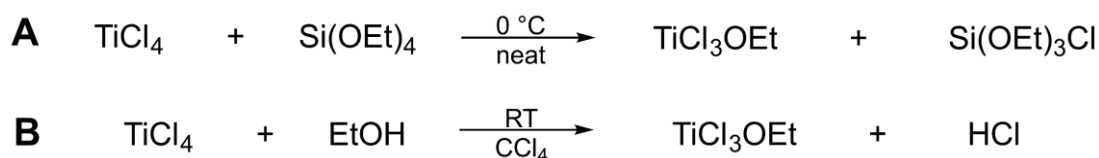


Abbildung 65: Zwei mögliche Synthesen des Komplexes **T1**

Bei Synthese A handelt es sich um eine Ligandenaustauschreaktion zweier flüssiger Komplexe, Titan-tetrachlorid und Ethoxychlorosilan.²⁸⁵ Die Entstehung des gelben Komplexes **T1**, ist durch die unmittelbare Verfärbung der farblosen Mischung zu gelb und das Entstehen eines gelben Niederschlages sichtbar. Der gelbe Niederschlag wurde entweder in Tetrachlormethan (CCl_4) umkristallisiert oder durch Sublimation aufgereinigt. Wie auch bei Titan-tetrachlorid handelt es sich bei Komplex **T1** um eine luftinstabile Verbindung, die in Verbindung mit Luftfeuchtigkeit heftig rauchend reagiert.

Die zweite Methode B, wurde analog zu Trichlormonophenoxidkomplexen entwickelt und findet in einer Equilibrierungsreaktion zwischen Titan-tetrachlorid und Ethanol statt.²⁸⁶ Auch hier wird die Generierung des Komplexes **T1** durch die Verfärbung zu gelb sichtbar, der Komplex kann direkt aus der Reaktionslösung umkristallisiert werden.

Bei beiden Methoden wurde die Reinheit der Komplexe per NMR überprüft. Mit einem internen Standard bekannter Konzentration (Cyclohexan) konnte auch die Anzahl der Ethoxygruppen bestimmt werden, welche jeweils 1 entsprach. Der Komplex **T1** wurde unter Luftausschluss gelagert und sofern möglich vom Licht ferngehalten, um eine Zersetzung während der Lagerung zu vermeiden.

Um im Folgenden zwischen Zersetzungsprodukten des Komplexes **T1** und der eventuellen Degradation von Polyolefinen oder Alkanen unterscheiden zu können, wurden zwei analoge Komplexe **T2** und **T3** mit einem Methoxy- sowie einem Phenoxyrest synthetisiert (**Abbildung 66**). Sollten mit diesen Komplexen ebenfalls (beispielsweise) Ethen detektiert werden, ist dessen Ursprung im Komplex sehr unwahrscheinlich und eine Zersetzung des untersuchten Polyolefins wahrscheinlich.

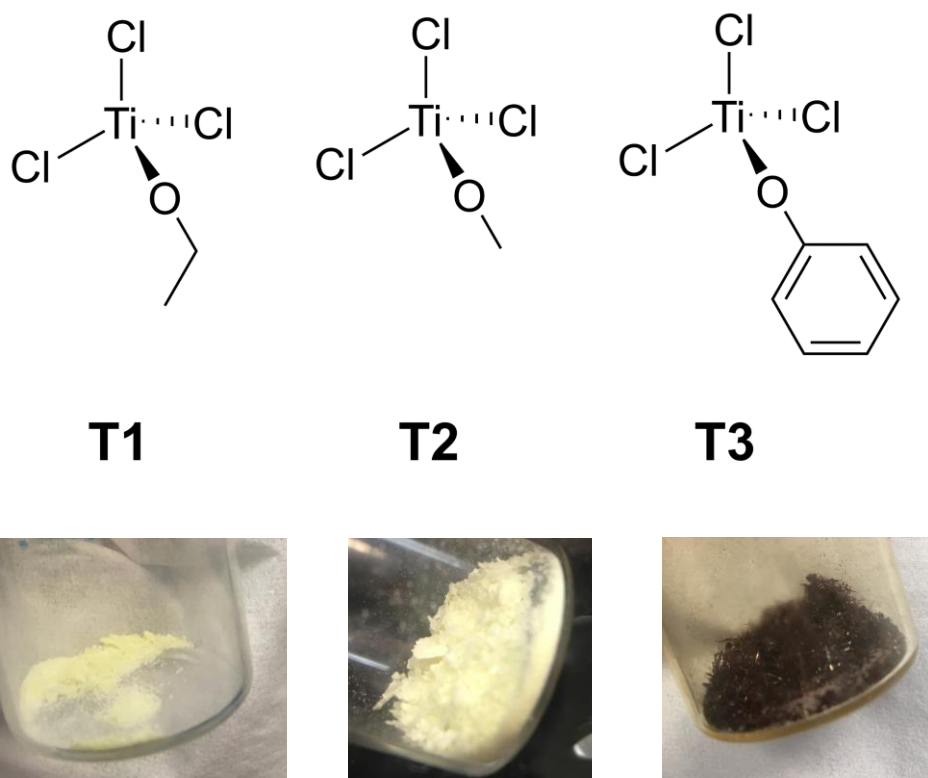


Abbildung 66: Ti(IV)-Komplexe **T1** – **T3**. Oben: Chemische Struktur. Unten: Farbe in festem Zustand.

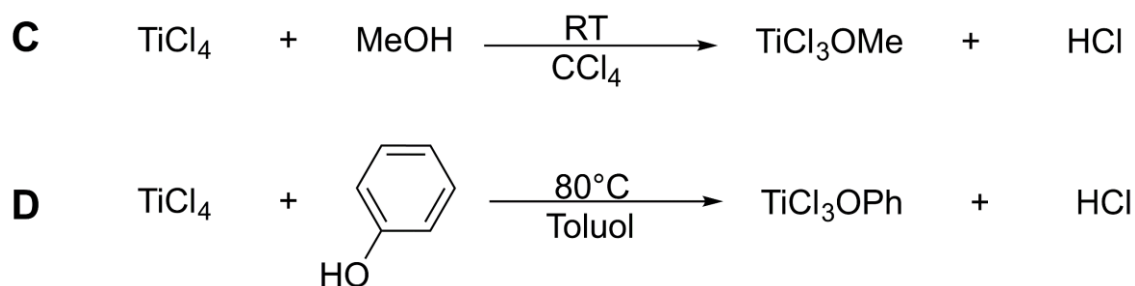


Abbildung 67: Synthesen der Komplexe T2 und T3.²⁸⁶

Die Komplexe wurden in einer analogen Reaktion zu B dargestellt (Abbildung 67) und sind ebenfalls luftempfindlich. Komplex **T2** weist eine sehr ähnliche Farbe wie Komplex **T1** auf. Auch das Absorptionsspektrum (Abbildung 68) zeigt eine nahezu identische Absorption. Da es sich um d^{10} -Zentren handelt muss die leicht gelbliche Färbung durch MLCT Übergänge zustande kommen. Komplex **T3** hingegen weist eine sehr starke dunkelrote Färbung auf, auch das Absorptionsspektrum weist einen deutlich größeren Extinktionskoeffizienten im sichtbaren Bereich auf.

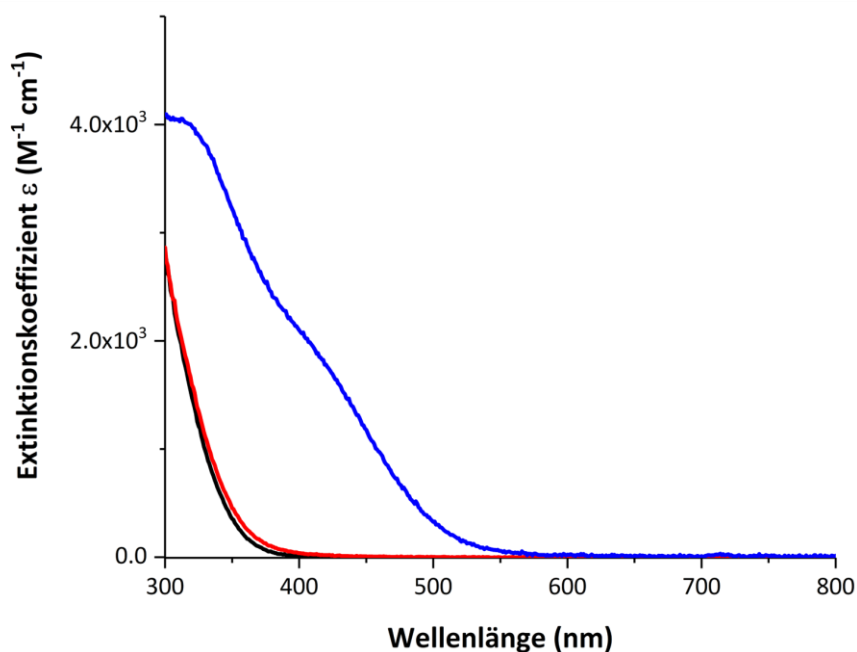


Abbildung 68: Absorptionsspektren der Komplexe T1 (schwarz), T2 (rot) und T3 (blau) in Toluol.

Die Aufreinigung der Komplexe **T2** und **T3** war ebenfalls entweder durch Umkristallisierung oder Sublimation möglich. Auch bei diesen Komplexen konnte die Anzahl

der koordinierten Ethoxygruppe mittels eines internen Standards per NMR bestimmt werden.

2.3 Zersetzungsprodukte des Komplex T1

Die ersten Versuche zur Zersetzung von Polyolefinen durch Komplex **T1** bestanden aus simplen Festkörperreaktionen des Komplexes mit fein gemahlenem LLDPE bei Raumtemperatur und 70°C.^{iv} Dies wurde in luftdicht verschließbaren Schraubdeckelgläsern mit teflonbeschichtetem Silikonseptum durchgeführt.

Nach der Reaktionszeit wurden die entstandenen Gase mit Hilfe Micro-GC analysiert. Dabei wurde stets Ethen und eine Substanz, die später als Chlorethan identifiziert wurde, detektiert.^v In ersten Kontrollversuchen ohne Polymer wurde kein Ethen detektiert, wodurch die Vermutung nahe lag, dass es sich bei dem entstandenen Ethen um Zersetzungsprodukte der Polymere handelt.

In weiteren Versuchen mit längerer Reaktionszeit (> 24h) wurden jedoch auch ohne die Anwesenheit von Polymeren Spuren von Ethen und Chlorethan detektiert. Durch Verwendung von Reaktionsgefäßen frei von Fetten und Polymeren^{vi} konnte auch deren Zersetzung ausgeschlossen werden und die Zersetzung von **T1** durch Wärme, wie sie bereits von Shugurova et al. postuliert wurde bestätigt werden (**Abbildung 69**).²⁸⁷ Bei Temperaturen über 50°C finden zwei Vorgänge statt. Zum einen sublimiert ein Teil des Komplex **T1** und setzt sich am Deckel des Reaktionsgefäßes ab (Oberfläche mit verminderter Temperatur) während sich ein anderer Teil unter Temperatureinfluss zersetzt. Demnach zerfällt **T1** zunächst in Chlorethan und Titanoxychlorid.²⁸⁷

^{iv} Viele der im Folgenden vorgestellten Reaktionen wurden im festen, ungelösten Zustand durchgeführt, wodurch eventuelle Einflüsse durch das Lösungsmittel vermieden wurden. Der offensichtliche Nachteil dabei war jedoch eine schlechte Reproduzierbarkeit aufgrund des nur mäßigen Kontakts zwischen dem Metallkomplex und dem Polyolefin.

^v Aufgrund der schlechten Reproduzierbarkeit der Festkörperreaktionen und geringen Menge entstandener Gase, nahe dem Detektionslimit des Gaschromatographen, werden in diesem Abschnitt nur qualitative Aussagen gemacht. Eine Einschätzung über die Menge entstandener Gase wird im weiteren Verlauf behandelt.

^{vi} Schliff Fett wurde durch Teflon und Schraubdeckelgefäße durch Glaskolben ersetzt. Da auf ein Septum für die Messung nicht verzichtet werden konnte, wurde der Kontakt hierzu durch einen Hahn für die Dauer der Reaktionszeit versperrt und erst wenige Minuten vor der Messung freigegeben um eine homogene Verteilung der entstandenen Gase zu gewährleisten.

Chlorethan ist instabil und zerfällt unter Luftausschluss zu Ethen und HCl.²⁸⁸ Auch Titanoxychlorid ist instabil und zerfällt zu dem weißen Feststoff Titandioxid und Titan-tetrachlorid. Sowohl die Entstehung von Ethen als auch von Chlorethan konnte mittels Gaschromatographie nachgewiesen werden. Die Entstehung eines weißen Feststoffes ist ein eindeutiges Indiz für die Generierung von Titandioxid, dieser wurde jedoch nicht näher untersucht. In späteren Versuchen konnte ebenfalls festgestellt werden, dass Zersetzung von **T1** durch sichtbares Licht begünstigt wird.

Die Zersetzung von **T1** zu Titanoxychlorid, Titandioxid, Titan-tetrachlorid, Chlorwasserstoff und Ethen machten eine simple Analyse der gasförmigen Produkte der Interaktion von **T1** mit Polyolefinen nicht möglich. Bei den oben beschriebenen ersten Versuchen konnten zwar auch andere gasförmige Alkane detektiert werden, ob diese jedoch ihren Ursprung im Polymer oder **T1** haben, konnte anhand dieser Technik nicht näher geklärt werden.

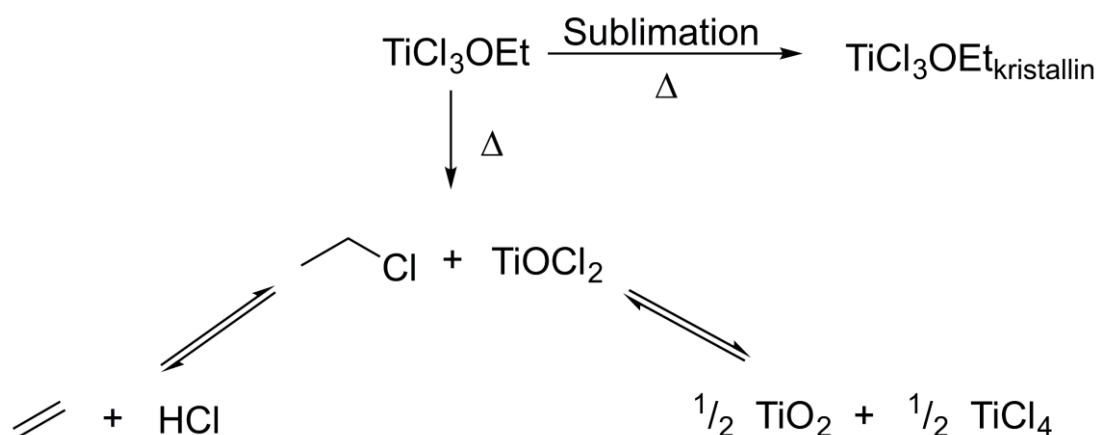


Abbildung 69: Zersetzung des Komplex **T1** unter Wärmeeinfluss.²⁸⁷

Interessanterweise wurde darüber hinaus unter gleichen Reaktionsbedingungen stets deutlich mehr Ethen und Chlorethan (Faktor 5) detektiert, wenn Polyolefine vorhanden waren. Dies kann aber durchaus auf eventuelle Restfeuchtigkeit im Polymer zurückzuführen sein.^{vii} Es konnten auch deutlich signifikantere Spuren anderer kurzer Alkane detektiert werden (Methan, Ethan, Propan und Propen). Lediglich anhand von

^{vii} Vor Gebrauch wurden alle Polymerproben getrocknet um den Einfluss von Wasser zu minimieren. Eventuelle Restfeuchtigkeit kann bei Polymeren jedoch generell nicht ausgeschlossen werden.

Gaschromatographiemessungen kann deren Herkunft (Polymer oder **T1**) jedoch nicht nachgewiesen werden.

Eine Verfärbung der Polymere zu einer gräulichen beziehungsweise orangenen Farbe sowie eindeutige Veränderungen in den mechanischen Eigenschaften deuteten auf eine Interaktion des Polyolefine mit **T1** hin. In einem nächsten Schritt sollte daher zunächst die Kettenlänge der Polymere vor und nach Kontakt mit **T1** analysiert werden. Bei eindeutiger Kürzung der Kettenlängen kann davon ausgegangen werden, dass C-C Bindungsspaltungen stattfinden.

2.4 Messungen der Molmassen der Polymere

2.4.1 Messungen mit kommerziellen Polymerproben

Die Molmassen der Polymere wurden auf einem auf 160°C geheizten Gelpermationschromatographen (GPC) in 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB) gemessen. Um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten wurde stets eine Blindprobe (reine Polymerprobe ohne **T1**) vorbereitet, die den gleichen Vorgängen unterzogen wurde (Rühren, Aufreinigung, Trocknung etc.) wie die Versuchsproben.

Die Säulen von Gelpermeationschromatographen bestehen aus einem porösen Material. Je kleiner die Molmasse des analysierten Polymers, desto kürzer dessen Retentionszeit. Die GPC wurde mit PE Standards mit schmalen PDI kalibriert, wodurch die Molmasse der untersuchten Polyolefine bestimmt werden konnte. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von Polyolefinen in herkömmlichen Lösungsmitteln wurden sämtliche GPC Analysen bei 160°C durchgeführt, es wurde auf eine kurze und konstante Verweilzeit der Proben bei derartigen Temperaturen geachtet.

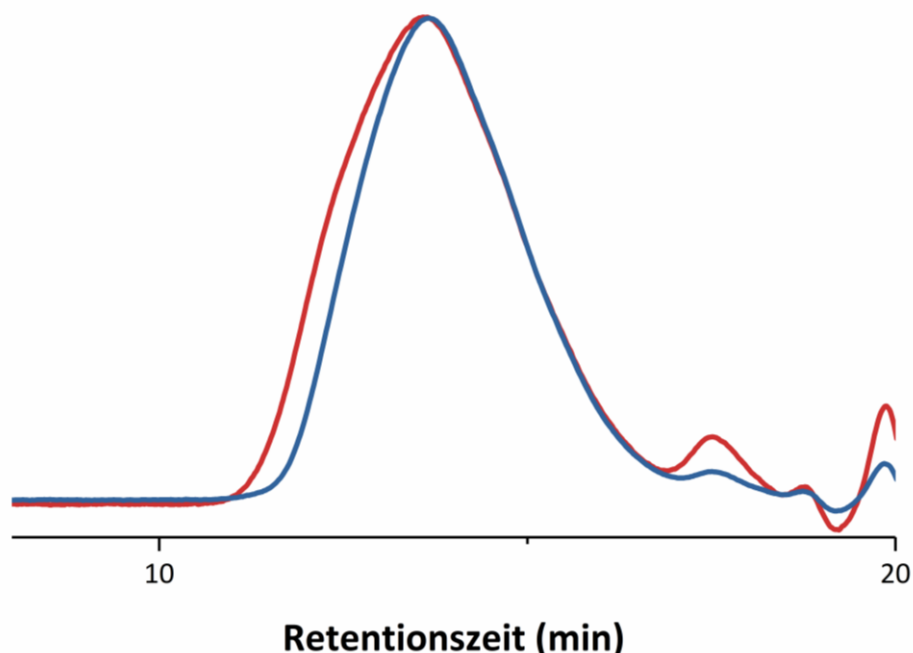


Abbildung 70: Beispielhafte GPC Messung einer LLDPE Polymerprobe. Rot: nach 24 h Kontakt mit 20%_w **T1**. Blau: Blindprobe ohne **T1**, identische Bedingungen; T = 70°C.

Festkörperreaktionen zwischen **T1** und mehreren kommerziellen Polyolefinproben wurden analog zu den Experimenten in 2.3 durchgeführt. Es wurden Proben von

LLDPE, LDPE, PP, Polyvinylchlorid und Polystyrol verwendet. Die Temperaturen variierten von Raumtemperatur zu 70 °C^{viii}, die Reaktionszeit von wenigen Minuten zu 4 Tagen.

Der Unterschied der Festkörperreaktion und der Blindprobe war nur marginal, jedoch konnte stets eine leichte Erhöhung der Molmasse (M_p gesteigert um 10 % - 20 %) beobachtet werden, wenn die Polymerprobe in Kontakt mit **T1** kam. Aufgrund der nur schlechten Vermischung während der Festkörperreaktion war die tatsächliche Differenz der Molmassen nur sehr mäßig reproduzierbar und dazu im Bereich der natürlichen Abweichung des Chromatographen, weshalb hier keine exakten Molmassen genannt werden. Die Tendenz hin zu größeren Molmassen konnte jedoch bei sämtlichen Polymerproben reproduziert werden. Eine längere Reaktionszeit über 24 Stunden hinaus brachte keinen merklichen Unterschied.

2.4.2 Qualitative Beobachtungen bei kommerziellen Proben

Bei sämtlichen Reaktionen mit kommerziellen Polymerproben konnte eine starke farbliche Veränderung festgestellt werden. So färbte sich die Polymerprobe innerhalb weniger Stunden zumeist orange beziehungsweise rot. Die Verfärbung konnte nicht nur oberflächlich, sondern im Falle größerer Probenstücke im gesamten Polymer beobachtet werden.

Herkömmliche kommerzielle Polymere enthalten Radikalfänger beziehungsweise Alterungsschutzmittel, um die Stabilität der Polymere zu erhöhen und Veränderungen in den mechanischen Fähigkeiten des Polymers aufgrund von unerwünschten Alterungsprozessen vorzubeugen. Dieselbe Verfärbung konnte auch festgestellt werden, wenn **T1** mit einem Äquivalent Irganox^{ix} gemischt wurde, dies deutet auf eine Oxidation des Komplexes in Gegenwart des Radikalfängers hin, wurde jedoch nicht weiter untersucht. Um aber den Einfluss von Stabilisatoren zu vermeiden wurden im weiteren Verlauf nicht-kommerzielle Polymerproben verwendet.

^{viii} Die Reaktionstemperatur ist limitiert durch die Sublimation von T1 bei höheren Temperaturen, auch bei 70°C war nach kurzer Zeit bereits ein Großteil von T1 in kristalliner Form am Deckel des Reaktionsgefäßes.

^{ix} Irganox (Octadecyl 3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) ist ein kommerziell erhältlicher Radikalfänger.

2.4.3 Messungen mit non-kommerziellen Polyolefinproben

Mit non-kommerziellen Proben (Polypropylen) war der erste signifikante Unterschied die Farbänderung zu hellem grau statt orange oder rot, ein weiterer Hinweis darauf, dass die orangene Farbe auf die Präsenz eines Radikalfängers zurückzuführen ist. Vor Messung der Proben wurden diese bei 140 °C in 1,2,4-TCB gelöst und über Aluminiumoxid sowie Celite gefiltert, um ungelöste Partikel sowie den Metallkomplex zu entfernen. Dabei war augenscheinlich, dass sich die Polymerproben nach Kontakt mit **T1** deutlich langsamer lösten und teilweise nicht vollständig gelöst werden konnten. Die reelle Molmasse könnte in diesem Fall größer sein als die bei der Messung ermittelte, da hier ungelöste Polymere (mit größerem Molekulargewicht) nicht berücksichtigt beziehungsweise vor der Messung entfernt wurden.

Die GPC Messungen zeigten nun einen signifikanten Unterschied zwischen der Blindprobe und der Probe in Kontakt mit **T1** (**Abbildung 71, Tabelle 4**). Statt einer Verkürzung der Kettenlänge oder kleineren Molmassen war jedoch weiterhin ein signifikanter Anstieg dieser zu bemerken. Auch in diesem Fall wurden die Reaktionsparameter variiert, die Tendenz blieb jedoch dieselbe. Die Reproduzierbarkeit der exakten Molmassen war jedoch wiederum nur sehr mäßig, weshalb auch hier nur eine beispielhafte Messung wiedergegeben wird.

Die Festkörperreaktionen wurden neben Bedingungen unter Schutzgas ebenfalls in Luft sowie in trockener synthetischer Luft durchgeführt, wobei jedoch dieselben Tendenzen beobachtet wurden.

Beispielhaft für die Vielzahl der durchgeführten Messungen werden in **Tabelle 4** die gemessenen Peak-Molekulargewichte (M_p) einer Festkörperreaktion einer non-kommerziellen PP-Probe mit **T1** aufgetragen.^x Aufgrund der asymmetrischen Form des Peaks und der partiellen Überlappung mit sogenannten Spülpeaks ist das Peak-Molekulargewicht die verlässlichste Angabe dieser Messung, M_n und M_w werden aufgrund dessen nicht angegeben. M_p zeigt aber bereits sehr eindrücklich die Unterschiede der Molekulargewichte mit und ohne **T1**.

^x Der Graph der Messung ist in **Abbildung 65** dargestellt.

Tabelle 4: Peak-Molekulargewicht M_p einer PP-Probe (**Abbildung 65**) nach 72 h Reaktionszeit mit 25 %_w T1.

Polymer	T1	T (°C)	M_p (kg/mol)
PP	✓	RT	490
PP	✓	70	798
PP	✗	RT	17
PP	✗	70	6

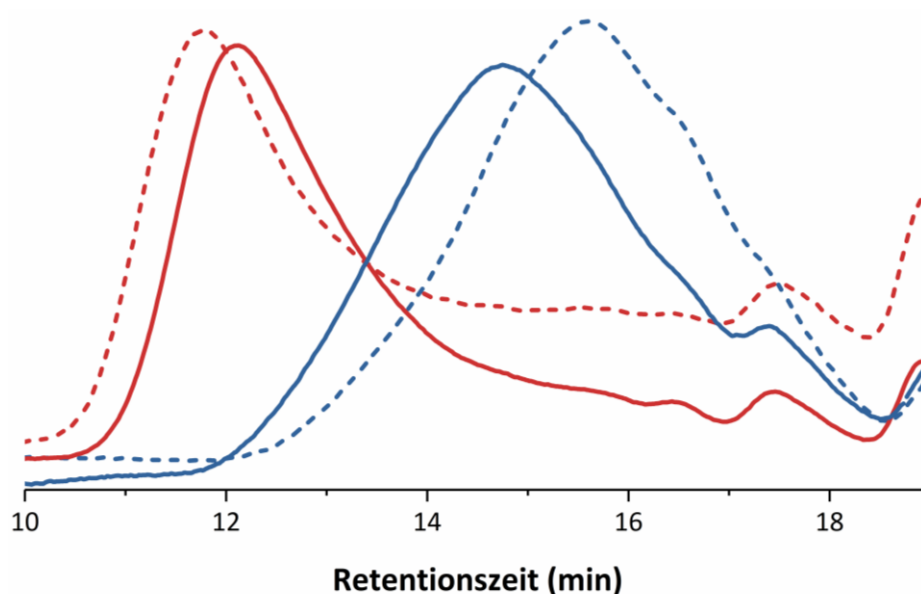


Abbildung 71: GPC Messung einer PP Polymerprobe. Rot: Nach Kontakt (72 h) mit 25 %_w T1. Blau: Blindprobe unter identischen Bedingungen. Gestrichelte Linien zeigen eine Reaktionstemperatur von 70 °C an. Durchgehende Linien zeigen eine Reaktion bei Raumtemperatur an.

Der große Unterschied der Ergebnisse mit kommerziellen und non-kommerziellen Polymeren ist vermutlich auf die Präsenz eines Radikalfängers in kommerziellen Proben zurückzuführen.

Es wurde ebenfalls die Bedingungen der Reaktion geändert, so wurde die Reaktion unter Luft, beziehungsweise trockener synthetischer Luft, an Licht und unter Lichtausschluss durchgeführt. Die Ergebnisse waren dabei sehr vergleichbar mit denen in **Abbildung 71** und **Tabelle 4**. Auch die Polymerproben wurden variiert, stets mit demselben Ergebnis einer Kettenverlängerung. Die Festkörperreaktionen wurden

ebenfalls mit dem Komplex **T3** durchgeführt, wobei wiederum dieselbe Tendenz beobachtet werden konnte.

Bei einigen Messungen (besonders von Polymerproben mit großen Molmassen) konnten Peaks für sehr kurze Ketten detektiert werden. Dies war jedoch, aufgrund der schlechten Vermischung der Festkörperreaktion, nicht vollständig reproduzierbar.

Die Ergebnisse der GPC Messungen konnten eine Kettenverlängerung nachweisen, nicht jedoch eine Kettenverkürzung. Mit großer Wahrscheinlichkeit handelt es sich dabei um einen radikalischen Mechanismus, wodurch sich die Polymerketten stärker vernetzen und eine größere Molmasse resultiert. Eine gleichzeitige Verkürzung der Polymerketten war jedoch nicht auszuschließen, besonders in Hinblick auf die häufig detektierten Peaks für Oligomere. Um das hier beobachtete Phänomen besser zu verstehen wurden anstatt der komplexen Polymere simple sowie hochdefinierte Modellmoleküle untersucht. Wir versprechen uns davon, den Einfluss möglicher Additive auszuschließen und aufgrund der klar definierten Molekülstruktur bessere Aussagen über die Endprodukte machen zu können (2.6). Darüber hinaus sollten die Vorgänge auch qualitativ beobachtet werden.

2.5 Qualitative Beobachtungen

Aufgrund der beobachteten Phänomene wurden qualitative Versuche unternommen, um die Interaktion der Ti^{IV} Komplexe mit Polyolefinen eingehender beobachten zu können. 500 mg des Komplex **T1** wurden hierzu in einer verschlossenen Polyethylenfolie^{xi} unter verschiedenen Bedingungen unter Lichtausschluss gelagert.^{xii}

Hierbei konnte beobachtet werden, dass sich die physikalischen Eigenschaften der Polyethylenfolie in Gegenwart von **T1** drastisch ändern. Bei Raumtemperatur ist am Folgetag ein weißer Film auf der Folie zu beobachten. Nach einem weiteren Tag ist ein Verkleben der Folie und die Bildung einer öligen Flüssigkeit zu beobachten. Diese ist nach weiteren drei Tagen nicht mehr vorhanden, an diesen Stellen ist die Polyethylenfolie nun brüchig. Nach etwa einer Woche ist die Farbe des Feststoffs weiß, es ist davon auszugehen, dass TiO_2 gebildet wurde.

Bei 40 °C mit erhöhter Luftfeuchtigkeit konnten diese Beobachtungen deutlich beschleunigt werden, so wurde die ölige Flüssigkeit hier bereits am ersten Tag beobachtet. Auch bei einer Erhöhung der Temperatur auf 40 °C ohne zusätzlich erhöhte Luftfeuchtigkeit wurde eine Beschleunigung der Veränderungen beobachtet werden.



Abbildung 72: links: weißer Film auf PE-Folie. Rechts: Verklebte PE-Folie mit öliger Flüssigkeit.

Sowohl die ölige Flüssigkeit als auch die Polyethylenfolie wurden analysiert, um die qualitativen Beobachtungen erklären zu können. Die Flüssigkeit wurde anhand von

^{xi} Diese wurde luftdicht verschlossen, es muss aber beachtet werden, dass Polyolefinfolien in Abhängigkeit von deren Filmdicke für kleine Gasmoleküle durchlässig sind.^{289,290} Dabei ist die Permeabilität für Wasser in der Regel relativ gering.

^{xii} Die Bedingungen sind im Experimenterteil näher beschrieben.

GC-MS Messungen untersucht und es konnten dabei wiederholt Spuren von Alkan- ketten C₁₀ bis C₁₈ detektiert werden, da diese jedoch in nur sehr geringem Maße vor- handen waren und die detektierten Molmassen je nach Messung verschieden waren ist davon auszugehen, dass diese zufallsbedingt entstehen und kein einzelnes Produkt fa- vorisiert gebildet wird.

Die Analyse der Polyethylenfolie mittels GPC wurde an Stellen mit merklichen phy- sikalischen Veränderungen sowie an Stellen ohne Kontakt mit **T1** und daher ohne Veränderungen durchgeführt. Beide analysierten PE-Folien-Proben wurden aber den- selben Lagerbedingungen unterzogen. Das Lösen bei 140 °C in TCB nahm im Fall der modifizierten Folie statt weniger Minuten eine knappe Stunde in Anspruch, ein Hin- weis auf größere Molmassen.

Wie bei den Messungen in Kapitel 2.4 konnte auch hier eine Vergrößerung der Mol- masse und Verschmälerung des PDI der PE-Folie nach Kontakt mit **T1** festgestellt werden. Ein schmaler PDI kann seine Ursache auch in der schlechten Löslichkeit der längeren Polymerketten haben. Diese werden im Rahmen der Aufarbeitung der GPC- Proben entfernt werden, wodurch die tatsächliche Molmasse unterschätzt wird und die Obergrenze der Molmassenverteilung durch die Löslichkeit gegeben ist.

Blindprobe:	$M_p = 68 \text{ kg/mol}$	Kontaktprobe:	$M_p = 76 \text{ kg/mol}$
	$M_w = 101 \text{ kg/mol}$		$M_w = 120 \text{ kg/mol}$
	$M_n = 10 \text{ kg/mol}$		$M_n = 10 \text{ kg/mol}$
	$PDI = 10$		$PDI = 6$

Die deutliche Modifikation der mechanischen Eigenschaften und damit einhergehende Brüchigkeit der PE-Folie kann zur Generierung von Löchern in der Letzteren führen und den fälschlichen Eindruck von deren „Auflösung“ hinterlassen.

2.6 Untersuchungen anhand von Modellmolekülen

Es wurden drei kommerziell erhältliche Modellmoleküle ausgewählt (**Abbildung 73**). 1,2,4-Trimethylpentan (TMP) sollte ein hochgradig verzweigtes Polymer darstellen, 4-Methylnonan (MEN) ein schwach verzweigtes mit exakt einem tertiären Kohlenstoffatom, während Tetradecan (TED) ein lineares Polymer ohne Verzweigungen darstellen sollte. Diese Auswahl beruhte auf der Annahme, dass es merkliche Unterschiede in der Reaktivität von primären, sekundären und tertiären Kohlenstoffatomen gibt. Bei der Beschaffung der Modellalkane wurde darauf geachtet, dass diese keine Spuren von Olefinen enthalten, dies wurde mittels NMR überprüft.

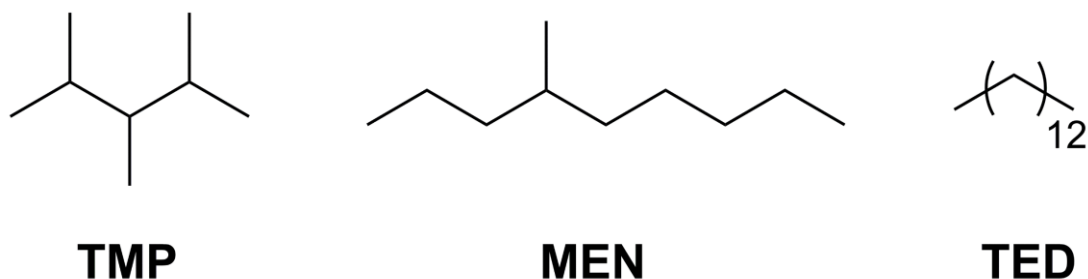


Abbildung 73: Drei ausgewählte, kommerziell erhältliche Alkane, die als Modellmoleküle für Polyolefine dienen. TMP = 1,2,4-Trimethylpentan; MEN = 4-Methylnonan; TED = Tetradecan.

Es wurden Alkane gewählt, die bei Raumtemperatur in flüssiger Form vorliegen um eine bessere Mischbarkeit als bei den Festkörperreaktionen mit den Polymerproben zu erlangen und die Versuche ohne zusätzliche Lösungsmittel durchführen zu können

Die Interaktion der Ti^{IV} Komplexe wurde mittels Micro-GC, GC-MS und NMR untersucht. Anhand der chromatographischen Methoden sollten eventuell entstandene Produkte analysiert werden, während Änderungen in der Struktur der Titankomplexe mittels NMR analysiert werden sollte. Auch die Komplexe **T2** und **T3** wurden für die Analysen verwendet, um zwischen der Komplexzersetzung und der eventuellen Degradation der Modellalkane unterscheiden zu können. Um andere äußere Einflüsse ausschließen zu können wurden stets Blindproben ohne Titankomplexe unter identischen Bedingungen durchgeführt.

Bei Messungen der Alkanlösungen mittels GC-MS nach Kontakt mit **T1** – **T3** konnten weder neue höher- noch niedermolekulare Alkanspezien detektiert werden. Dies kann aber auch die Ursache im Detektionslimit des Gerätes haben. Größere Mengen einer bestimmten generierten Alkanspezies können aber ausgeschlossen werden.

2.6.1 Micro-GC Messungen

Da sich die detektierten Gase jeweils im Spurenbereich (ppm Bereich zum eingesetzten Titankomplex) befanden, wird hier von exakten quantitativen Angaben abgesehen. Die im Folgenden erläuterten Ergebnisse waren zwar reproduzierbar, die Mengen aber derart klein, dass diese sehr nahe dem Detektionslimit des verwendeten Gerätes waren. Messungen wurden mit 1 Äquivalent des Titan^{IV}-Komplexes sowie 10 Äquivalenten des Modellalkans bei Raumtemperatur in luftdicht verschlossenen Schraubdeckelgläsern mit teflonbeschichtetem Silikonseptum durchgeführt. Die Vorbereitung der Versuche wurde stets in einer Glovebox unter Argon durchgeführt, um den Einfluss von Luftfeuchtigkeit zu vermeiden.

Die Zersetzung der Komplexe **T1** und **T2** konnte anhand dieser Messungen beobachtet werden.^{xiii} Dabei war auffällig, dass diese in Gegenwart der Modellalkane deutlich beschleunigt wurde, mit TMP war sogar ein etwa 20-facher Anstieg in der Produktion von Chlorethan oder Chlormethan (Zerstellungsprodukt von **T2**) zu verzeichnen. Da sämtliche Alkane mehrfach mittels der *freeze-pump-thaw* Methode entgast wurden und sehr gründlich getrocknet wurden (< 1 ppm H₂O), kann ein Einfluss durch Wasser oder Sauerstoff weitestgehend ausgeschlossen werden.

Interessanterweise konnte bei jeder Messung Methan, Ethan, Ethen und Propen in Spuren entdeckt werden. Besonders die Menge an produziertem Methan scheint dabei abhängig von der Art des Alkans zu sein, so entsteht am meisten Methan bei dem verzweigten TMP während deutlich weniger beim linearen TED zu messen ist. Das einfach verzweigte MEN weist eine mittlere Menge Methan auf. Methan wurde dabei nicht nur bei Komplex **T2** detektiert (hier könnte eine Generierung von Methan durch die Zersetzung des Komplexes erklärt werden) sondern auch wenn die Komplexe **T1**

^{xiii} Eventuelle Zersetzungsprodukte (Phenol, Chlorbenzol oder Benzol) von **T3** können anhand dieser Methode nicht nachgewiesen werden.

oder **T3** eingesetzt wurden. Dies ist ein eindeutiges Indiz für eine Spaltung der C-C Bindungen im Modellalkan oder aber im Ligand des Titan-Komplexes. Die Abhängigkeit der produzierten Menge vom Typ des Modellalkans spricht dabei jedoch für Bindungsspaltungen im Alkan.

Im späteren Verlauf wurden die Versuche unter vollkommenem Lichtausschluss wiederholt. Dabei konnte festgestellt werden, dass keinerlei Zersetzungsprodukte detektiert werden konnten. Diese Beobachtung ist durchaus vereinbar mit der bekannten Photosensitivität anderer Ti^{IV} -Komplexe, wobei generell Radikale produziert werden.^{291,292} Die beobachtete C-C Bindungsspaltung scheint homolytischer Natur zu sein.

Aufgrund der unterschiedlichen Reaktivität in Gegenwart von Licht wurden dieselben Versuche unter Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) durchgeführt. Dabei konnten deutlich größere Mengen (Faktor 10, jedoch stets im Spurenbereich) Zersetzungsprodukte aber auch Alkane detektiert werden.^{xiv} Wie bereits in Kapitel 2.3 erläutert kommt es bei der Zersetzung der Ti^{IV} Komplexe zur Generierung von TiO_2 , wobei es sich um einen bekannten Photokatalysator handelt der auch organische Substanzen und sogar Alkane oder Polyolefine spalten kann.^{256,257,293} Da in der Reaktionsmischung nach anfänglicher Zersetzung des Ti^{IV} -Komplexes auch Titandioxid vorhanden ist, ist der Vergleich der Aktivität mit reinem TiO_2 sehr naheliegend und soll im Folgenden (2.7) erläutert werden. Die Tendenz, dass bei verzweigten Alkanen mehr Zersetzungsprodukte detektiert werden kann mit einer derartigen photokatalytischen Aktivität ebenfalls erklärt werden und wurde von Boulamanti et al. bereits beobachtet.²⁵⁶

^{xiv} Auch die Modellalkane zersetzen sich teilweise unter Bestrahlung mit 365 nm, es wurde jedoch stets weniger detektiert als in Gegenwart von **T1** – **T3**.

2.6.2 NMR Experimente

Die Interaktion der Alkane mit den Ti^{IV} -Komplexen wurde auch mittels NMR verfolgt. Hierzu wurden die Komplexe **T1** – **T3** (0,5 mmol) in 4 mL deuteriertem Benzol gelöst und mit 10 Äquivalenten (5 mmol) eines der drei Modellalkane versetzt. Dabei konnte bei allen drei Komplexen eine signifikante Tieffeldverschiebung der Signale des Liganden beobachtet werden. Da sich auch die Art und Multiplizität der Signale durch Zugabe des Alkans verändert, kann davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei nicht um eine Verschiebung aufgrund von Lösungsmittelleffekten handelt.

In den **Abbildungen 74** und **75** sind Ausschnitte der NMR Spektren von **T3** mit 10 Äquivalenten TMP und MEN zu sehen. Verglichen wird das Spektrum jeweils mit dem reinen Komplex in deuteriertem Benzol (rote Linie).

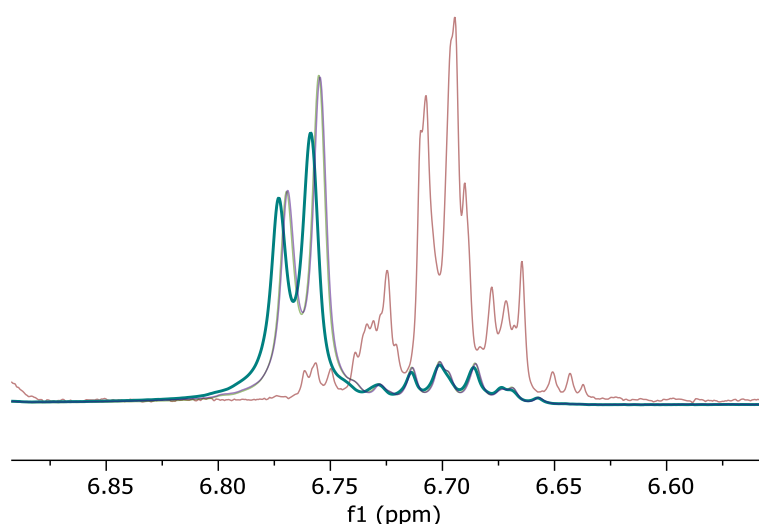


Abbildung 74: Ausschnitt des NMR Spektrums von **T3** nach Zugabe von 10 Äquivalenten TMP in C_6D_6 . Blau: NMR Spektrum mit TMP; Rot: NMR Spektrum des reinen Komplexes.

Obwohl die Verschiebung bei TMP signifikanter ist, kann auch bei MEN eine Tieffeldverschiebung und Änderung des Signals beobachtet werden. Aufgrund der nicht eindeutigen Signale kann ohne Spekulation keine Aussage über die Natur des Titankomplexes in Gegenwart der Modellalkane gemacht werden. Bei den detektierten Signalen handelt es sich jedoch definitiv nicht um Signale des freien Liganden. Eindeutige Signale des freien Liganden sind statt dessen zu sehen, wenn die Lösung mit einem Tropfen Wasser versetzt wird und der Komplex hydrolysiert.

Ein Hinweis könnte jedoch eine Kristallstruktur sein, welche von Sublimationskristallen einer Festkörperreaktion von **T3** mit PP erhalten wurde (**Abbildung 76**). Das NMR Spektrum der hierbei erhaltenen Kristalle weist eine große Ähnlichkeit mit dem in **Abbildung 74** auf. Die polymerische Struktur des dabei entstandenen Komplexes zeigt zwei mögliche Phenolate, wovon eines überbrückend zwischen zwei Titanatomen ist. Da jedoch aus den Lösungen der Modellalkane keine Einkristalle gewonnen werden konnten, war eine Auflösung der dabei entstehenden Struktur nicht möglich.

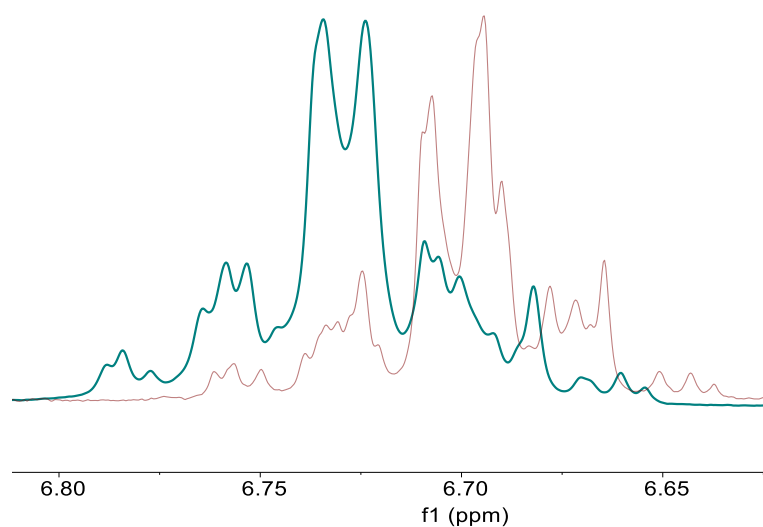


Abbildung 75: Ausschnitt des NMR Spektrums von **T3** nach Zugabe von 10 Äquivalenten MEN in C_6D_6 . Blau: NMR Spektrum mit MEN; Rot: NMR Spektrum des reinen Komplexes.

Aus den hier vorgestellten NMR-Experimenten geht hervor, dass eine Interaktion zwischen den Modellalkanen und den Ti^{IV} Komplexen stattfindet, wodurch die letzteren modifiziert werden. Einen Hinweis auf eine C-C Bindungsspaltung gibt es hierbei aber nicht. Wieder wird die Beobachtung bestätigt, dass die tertiären C-Atome deutlich signifikantere Veränderungen hervorrufen.

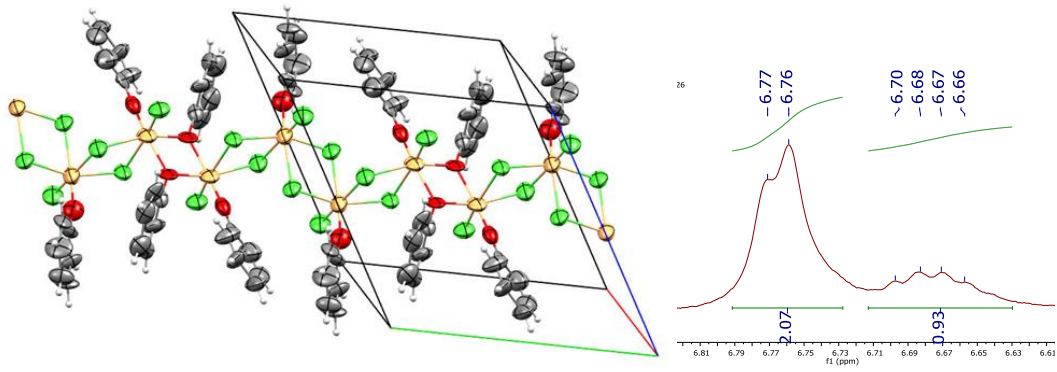


Abbildung 76: Kristallstruktur von Sublimationskristallen erhalten einer Festkörperreaktion (siehe Paragraph 2.4.3) von T3 mit PP bei 70°C. Rechts: Dazugehöriges NMR Spektrum.

2.7 Titandioxid und Polyolefine

Die in **Abbildung 63** dargestellte Zersetzung von **T1** deutet darauf hin, dass die beobachteten Interaktionen der Ti^{IV} -Komplexe und die damit einhergehenden Modifikationen der Polyolefine seine Ursache nicht zwangsläufig in **T1** hat, sondern von einer der dadurch im Reaktionsgefäß vorhandenen Titanspezies hervorgerufen sein kann. Da hierbei auch Titandioxid entsteht und es sich dabei um einen sehr bekannten Photokatalysator handelt der auch Polyolefine zersetzen kann,^{258,293} lagen Vergleiche von Titandioxid mit **T1** nahe.

Da die oben genannten Beobachtungen (längere Ketten, Spuren kurzer Alkane, Veränderung der sichtbaren mechanischen Eigenschaften) auch unter Luftausschluss zu beobachten waren sollte im Folgenden untersucht werden, welchen Einfluss TiO_2^{xv} auf Alkane und Polyolefine ohne die Präsenz von Sauerstoff hat. Da ebenfalls ein Einfluss von Licht beobachtet wurde (vide supra) sollten hier ebenfalls vergleichende Versuche mit und ohne Bestrahlung durchgeführt werden. Um diese Vergleiche möglichst reproduzierbar zu gestalten, wurden auch hier die Modellalkane anstatt der Polymerproben verwendet.^{xvi}

Sollte auch unter Luftausschluss eine photokatalytische Zersetzung der Alkane stattfinden kann davon ausgegangen werden, dass Alkane oder Alkene anstatt CO_2 entstehen. Diese Produkte wären im Rahmen einer Depolymerisation und mit Hinblick auf den Gedanken einer Kreislaufwirtschaft deutlich vielversprechender.

Es wurden sowohl Versuche unter Bestrahlung mit UV Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) vorgenommen aber auch unter Lichtausschluss. Durchaus überraschend war hierbei die wiederholte Detektion von Methan bei Kontakt (48 h) von TiO_2 mit TMP. Die Menge des detektierten Methans ($0.07 \mu\text{mol}$) ist in Anbetracht der eingesetzten Mengen von Titandioxid (40 mg, 0.5 mmol) und TMP (0.8 mL, 5.0 mml) sehr gering. Auch bei demselben Versuch mit TED konnte Methan detektiert werden, jedoch eine um einen Faktor 10 kleinere Menge. Diese Ergebnisse weisen auf eine gewisse non-

^{xv} Genauer: Anatase

^{xvi} Die Details zu den Versuchen sind im Experimententeil unter *4.4 Versuchsaufbauten* zu finden.

photokatalytische Reaktivität von TiO₂ hin, die eventuell auf eine Reaktivität der Defekte (Sauerstoffvakancen) zurückzuführen sind.²⁹⁴ Aufgrund der sehr geringen Mengen ist diese Eigenschaft für eine umsetzbare Depolymerisation allerdings nicht sehr vielversprechend.

Bei Versuchen unter Bestrahlung mit UV Licht ($\lambda = 365$ nm) konnte zunächst die Beobachtung von Philippopoulos et al. bestätigt werden, dass die Zersetzung von Alkanen mit tertiärem Kohlenstoffatom effizienter ist.²⁵⁶ Bei der Reaktion mit TMP wurden deutlich größere Mengen (Faktor 10) von Zersetzungsprodukten detektiert als bei demselben Versuch mit TED. So konnte bei Bestrahlung von TMP und TiO₂ nach 48 Stunden 1.4 μ mol Methan und ebenfalls 1.4 μ mol Propan detektiert werden.^{xvii} Dies entspricht in nur einem TON von 2.8×10^{-3} (in Bezug auf die eingesetzten Titanatome) bestätigt aber die obige Vermutung, dass in Abwesenheit von Sauerstoff und Wasser ebenfalls Radikale geformt werden können. Es wurden neben Methan und Propan ebenfalls Spuren von Ethan, Ethen und Propen detektiert.

Vergleichende Versuche mit **T1**, **T2** und **T3** zeigten zwar ebenfalls die Produktion von oben genannten Gasen, diese waren jedoch in solch geringen Mengen vorhanden, dass keine exakten Mengenangaben gemacht werden können. Der hier beobachtete TON war jedoch stets zumindest eine Größenordnung (Faktor 10) kleiner als im Falle von der Reaktion mit TiO₂.

Analog zu den Festkörperreaktionen (vide supra) mit **T1** wurden ebenfalls Versuche mit TiO₂ und einer non-kommerziellen PP-Probe durchgeführt und die Molmassen mittels GPC gemessen. Diese wurden unter Bestrahlung und auch unter Lichtausschluss durchgeführt. Hierbei konnte im Gegensatz zu den Beobachtungen in Kapitel 2.4 keine Verlängerung der Polymerketten beobachtet werden. Unter Bestrahlung mit UV Licht konnte eine Verkürzung dieser verzeichnet werden, jedoch ohne einen signifikanten Unterschied mit und ohne Titandioxid.

^{xvii} Alkane weisen unter Bestrahlung mit UV Licht ebenfalls Spuren von Zersetzung auf. Dies wurde in Betracht gezogen und es wurden Blindversuche ohne Titandioxid durchgeführt. Auch hier konnten Spuren von Zersetzungsprodukten entdeckt werden, diese waren jedoch um etwa einen Faktor 100 kleiner als mit TiO₂.

2.8 Depolymerisation von Polysiloxanen

Im Rahmen der in den vorigen Kapiteln beschriebenen Versuchen kam es zu der Beobachtung, dass das Silikonseptum nach einmaligem Durchstechen der PTFE Beschichtung weich wurde und aufquoll wenn es dadurch in Kontakt mit **T1** oder dessen Sublimationsprodukt kam. Tatsächlich konnte bei einem ersten Versuch das Silikon des Septums bei in Gegenwart von T1 bei 80°C innerhalb weniger Stunden vollständig verflüssigt werden (**Abbildung 77**, oben). Die Farbe des hellgelben **T1** änderte sich im Verlauf dieser Reaktion zu grau.

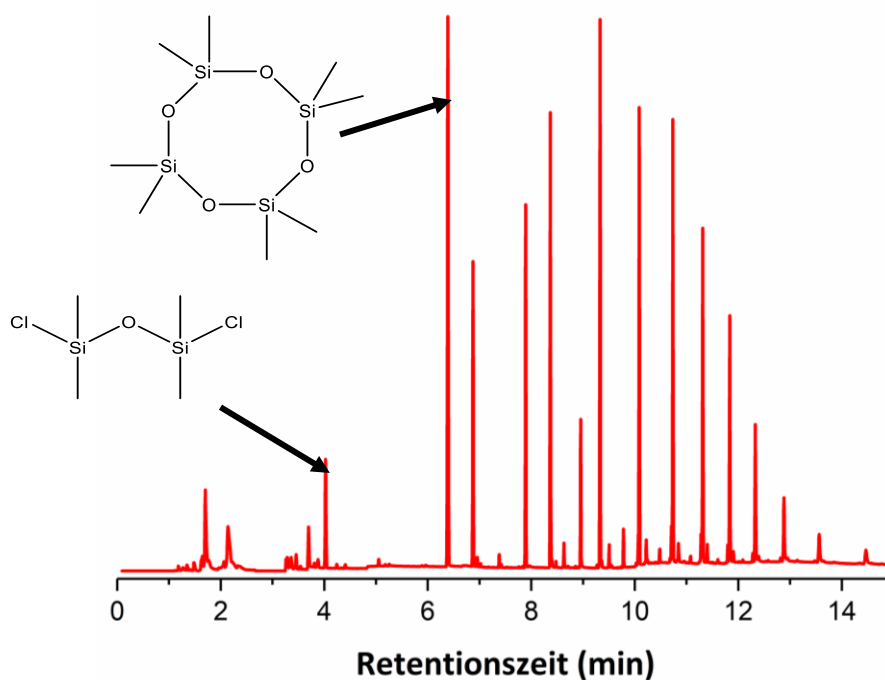
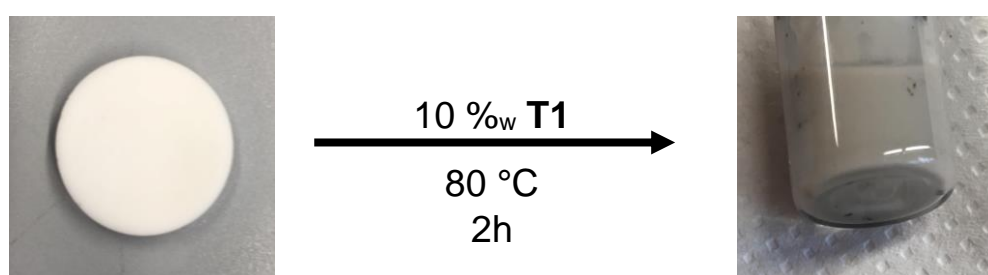


Abbildung 77: oben: Verflüssigung von Silikon durch **T1** bei 80°C unter Argon. Unten: GC-MS Chromatogramm der flüssigen Polysiloxane gelöst in Toluol.

Die Depolymerisation von Polysiloxanen wird bereits erforscht,²⁹⁵⁻²⁹⁷ in der gängigen Literatur konnte jedoch keine Methode gefunden werden, in welcher nicht stöchiometrische Mengen eines Reagenzes eingesetzt werden. Die ist in der Regel notwendig

um das Gleichgewicht in Richtung der Depolymerisation zu verschieben und die erneute Polymerisation in situ zu verhindern. Ohne die Gegenwart eines zusätzlichen Reaktionsmittels erschien die Verflüssigung des Silikons also durchaus interessant und wurde weiter untersucht.

Zunächst wurde die flüssige Mischung von **T1** und dem Polysiloxan mittels GC-MS näher analysiert und es konnte eine für Depolymerisationen typische Massenverteilung gefunden werden (**Abbildung 77**, unten).^{xviii, xix} Interessant war hierbei, dass sowohl das zyklische Octamethylcyclotetrasiloxan (D_4) entstand als auch das Dimer Tetra-methyldichlorsiloxan (DMDCS). Nach diesen ersten vielversprechenden Ergebnissen stellte sich die Frage, ob die Zersetzung der Siloxane katalytisch abläuft (also $TON > 1$) und ob das chlorierte Dimer oder idealerweise das Monomer dabei in großen Mengen gewonnen werden kann. Sollte dies möglich sein, wäre eine erneute Polymerisation möglich und der Kreislauf geschlossen.

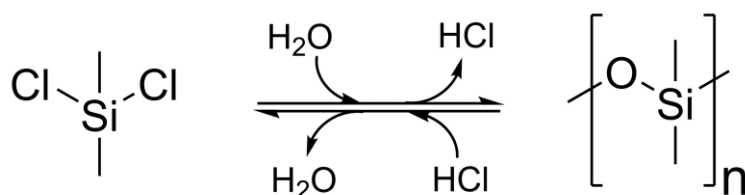


Abbildung 78: Polymerisation durch Hydrolyse von Dimethyldichlorsilan unter Abspaltung von Chlorwasserstoff. Die Depolymerisation des Polysiloxans ist ebenfalls als Rückreaktion dargestellt.

Polysiloxane können durch Hydrolyse von DMDCS unter Abspaltung von Chlorwasserstoff produziert werden (**Abbildung 78**). Folgerichtig muss der Depolymerisation von Siloxanen Chlorwasserstoff zugeführt und Wasser entzogen werden um das Gleichgewicht auf die gewünschte Seite zu verschieben. Da Chlorwasserstoff in stöchiometrischem Maße bei der Polymerisation entsteht wäre die Nutzung davon für die Rückreaktion auch ökonomisch durchaus sinnvoll.

^{xviii} **T1** wurde vor der Messung durch Filtration über Aluminiumoxid entfernt.

^{xix} Da es sich hier um eine Gaschromatographie Messung mit nachgeschaltetem Massenspektrometer handelt kann die Fläche der Peaks nicht quantitativ betrachtet werden.

In den folgenden Reaktionen sollte ein besser definierter Ausgangsstoff verwendet werden, weshalb Octamethyltrisiloxan (OMTS) anstelle von Silikonen eingesetzt wurde. Durch den Einsatz eines Siloxans mit definierter Molmasse können die neu produzierten Produkte leichter identifiziert werden.

Um eine katalytische Si-O Bindungsspaltung zu ermöglichen, wurde die Reaktionsmischung von **T1** und OMTS vor der Reaktion mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Des Weiteren wurde die Reaktion über Molsieb durchgeführt, um das dabei entstehende Wasser zu entfernen und das Gleichgewicht wie gewünscht zu verschieben. Die Reaktion wurde über Nacht bei 80 °C durchgeführt, es wurde ebenfalls eine Blindprobe ohne **T1** erstellt, um sicher zu gehen, dass die Depolymerisation nicht durch Zugabe von Chlorwasserstoff bewerkstelligt wird. Im Anschluss wurde die Reaktionsmischung aufgearbeitet^{xx} und mittels GC-MS analysiert. Bei der GC-MS Analyse konnte festgestellt werden, dass sowohl kürzere (Si₂) als auch längere (Si₄, Si₅, Si₆) Siloxane entstanden sind.^{xxi} In der Blindprobe hingegen wurde lediglich OMTS detektiert.

Die längeren Siloxane können durch erneute Reaktion der Produkte entstehen, sofern Wasser in der Reaktionsmischung vorhanden war. Bei GC-MS und GC-FID^{xxii} Messungen zu unterschiedlichen Zeitpunkten ($t = 30 \text{ s}, 15 \text{ min}$) während der Reaktion konnte festgestellt werden, dass zunächst Monomere gebildet werden, deren Konzentration aber im weiteren Verlauf wieder abnimmt. Eine in situ Reaktion des Monomers TMCS mit Methanol zu Methoxytrimethylsilan konnte zwar die Rückreaktion erfolgreich verhindern. Jedoch konnte auch festgestellt werden, dass die Blindprobe ohne **T1** mit Chlorwasserstoff und Methanol ebenfalls zu einer vergleichbaren Generierung von Methoxytrimethylsilan führt.

^{xx} Details zu der Aufarbeitung und den Reaktionsbedingungen sind im Experimententeil unter *4.4 Versuchsaufbauten* zu finden.

^{xxi} Die Chromatogramme dieser Reaktion sind im Anhang (J) zu finden.

^{xxii} Der FID Detektor kann für quantitative Analysen eingesetzt werden. Hierfür wurden die Produkte mittels ihrer Retentionszeit identifiziert. Durch Kalibrierung mit Lösungen bekannter Konzentration konnte die Menge an Produkten abgeschätzt werden.

Um die Rückreaktion zu verhindern, wurde daher ein Reaktionsaufbau erdacht, in welchem die Produkte in situ über eine Destillationsbrücke sowie eine Vigreux-Kolonne aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.^{xxiii} Dabei sollten die unterschiedlichen Siedepunkte, die mit einer Verkürzung der Ketten einhergeht eine Abtrennung der kürzeren Ketten beziehungsweise Monomere ermöglichen.

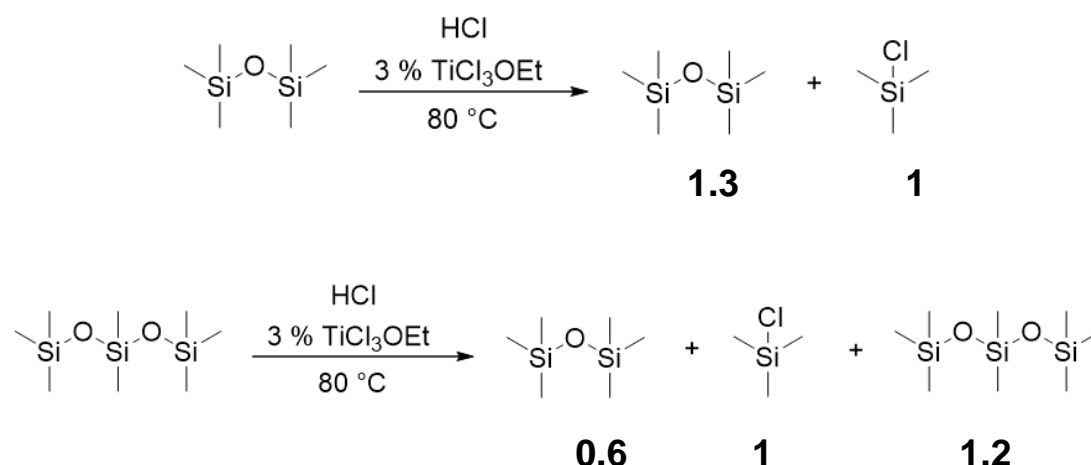


Abbildung 79: Produkte der Depolymerisationsansätze mit in situ Destillation. Reaktionsdauer = 4 h. Die Produkte sowie deren Konzentration im Auffangkolben wurden anhand von NMR Messungen mit internem Standard ermittelt.

Es konnte tatsächlich mittels NMR die Generierung des Monomers Trimethylchlorosilan (TMS) nachgewiesen werden.^{xxiv} Jedoch konnte bei der in situ Destillation nur eine sehr kleine Menge TMS (TON = 1 – 2) im Auffangkolben detektiert werden. Darüber hinaus wurde ebenfalls das ursprüngliche Siloxan beziehungsweise das Dimer im Auffangkolben in einer ähnlichen Größenordnung detektiert.

Trotz sehr sorgfältig Arbeitsweise und ausgiebiger Trocknung sämtlicher Lösungsmittel und Gerätschaften sowie der Verwendung von Molsieb im Verlauf der Reaktion wurde stets HMDS beziehungsweise OMTS im Auffangkolben in nicht zu vernachlässigenden Mengen nachgewiesen. Die Präsenz von HMDS bei der Zersetzung von

^{xxiii} Details zu den Reaktionsbedingungen mit in situ Destillation sind im Experimentalteil unter 4.4 Versuchsaufbauten zu finden. Die Vigreux Kolonne wurde verwendet um eine möglichst saubere Abtrennung zu erhalten.

^{xxiv} Ideal für die quantitative Analyse der produzierten Silane und Siloxane ist zwar die Gaschromatographie, da hierbei allerdings der Kontakt mit Luft und insbesondere Feuchtigkeit nicht vermieden werden konnte wurden die Produkte nun mittels NMR analysiert. Die Proben wurden selbstverständlich unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss abgefüllt und in luftdichten NMR-Röhrchen gemessen.

OMTS weist darauf hin, dass diese nicht während der Destillation „mitgeschleppt“ werden sondern im Auffangkolben durch erneute Reaktion von TMCS mit Wasser entstehen. Es ist daher zu vermuten, dass das bei der Spaltung generierte Wasser ebenfalls destilliert wird (eventuell aufgrund eines azeotropen Gemisches) und der Entzug des entstandenen Wassers durch das Molsieb nicht schnell genug von statten geht.

3. Fazit

Es wurden Machbarkeitsprüfungen zum Thema der Depolymerisation von Polyolefinen hin zu verwertbaren kleinen Molekülen vorgestellt. Die Depolymerisation von Polyolefinen, also Alkanen, ist sehr ambitioniert besonders wenn diese bei moderaten Temperaturen stattfinden und gut definierte Produkte ergeben soll. Besonders die Apolarität der Alkane und die damit sehr niedrige Selektivität der Reaktionen sowie die hohe Aktivierungsenergie, welche zur C-H Aktivierung und C-C Bindungsspaltung benötigt wird, sind hier besondere Herausforderungen.

In den ersten präliminären Experimenten wurde die Zersetzung von in situ produzierten instabilen Bisalkyltitanocenen verfolgt. Dabei konnten die Ergebnisse von Brubaker et al. und die Entstehung kürzerer Alkane und Alkene bestätigt werden.²⁶⁹ Das hier detektierte Methan und Ethen war jedoch nur in Spuren vorhanden, die C-C Bindungsspaltung scheint daher nur eine seltene Nebenreaktion zu sein. Dies ist dennoch ein erster Hinweis darauf, dass eine Umkehrung der Polymerisation bei moderaten Temperaturen zumindest theoretisch und in kleinem Maße möglich sein sollte.

Die Untersuchung des Komplexes **T1** sowie dessen Interaktion mit Polyolefinen und Modellalkanen lies zunächst vielversprechende Ergebnisse vermuten, da signifikante Mengen Ethen detektiert werden konnten. Eine nähere Untersuchung der Zersetzungsprodukte von **T1** zeigte jedoch, dass ein Großteil des Ethens durch die Zersetzung des Titankomplexes zustande kommt. Interessanterweise wurde diese besonders in Gegenwart von Alkanen mit tertiärem Kohlenstoffatom signifikant beschleunigt. Bei der Gasanalyse mit den modifizierten Komplexen **T2** und **T3** konnte bestätigt werden, dass C-C Bindungen in geringem Umfang stattfinden.

Deutlich signifikanter konnte jedoch eine Zunahme der Kettenlängen beobachtet werden. Da diese durch die Präsenz von Radikalfängern weitestgehend inhibiert wird, ist zu vermuten, dass die beobachteten Verlängerungen über einen radikalischen Mechanismus stattfindet. Dabei besteht ebenfalls die Möglichkeit einer Abspaltung kürzerer Kettenbruchstücke, welche dann in der Gasanalyse detektiert wurden. Eine tatsächliche Depolymerisation durch die Ti^{IV} -Komplexe konnte jedoch nicht bestätigt werden.

Aufgrund der beobachteten Verflüssigung von Silikonen in Gegenwart von **T1** wurde die damit einhergehende Si-O Bindungsspaltung näher untersucht. Es konnte durch Zugabe von HCl das Monomer Trimethylchlorsilan hergestellt werden. Jedoch war es im Rahmen dieser Forschungsarbeit nicht möglich, das Gleichgewicht in einem Maße zu verschieben, dass dies in großem Umfang gewonnen werden konnte.

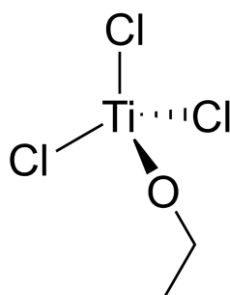
4. Experimentalteil

4.1 Allgemeine Arbeitsweise

Alle Arbeitsschritte mit luft- oder wasserempfindlichen Reagenzien wurden unter Standardschlenkbedingungen oder in der Glovebox durchgeführt. Als Schutzgas wurde Argon 4.6 verwendet. Trockene Lösungsmittel wurden aus einer Lösungsmitteltrocknungsanlage der Fa. MBraun (Typ: MB SPS-800) entnommen. Eingesetzte Gase stammten von der Fa. Westfalen. Kommerziell erhältliche Chemikalien wurden von der Fa. Sigma Aldrich, ABCR, TCI, oder Alfa Aesar bezogen und vor Gebrauch auf ihre Reinheit geprüft.

4.2 Synthesen der Ti^{IV} -Komplexe

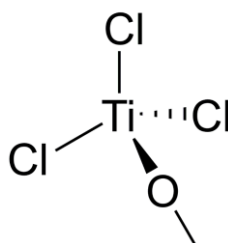
Da es sich bei den Komplexen **T1** – **T3** um literaturbekannte Produkte handelt werden hier hauptsächlich Neuerungen in den Synthesen vorgestellt und auf eine erneute vollständige Charakterisierung verzichtet. Die Reinheit der Komplexe und deren Zusammensetzung wurde anhand von NMR Messungen mit internem Standard bekannter Konzentration nachgewiesen.

4.2.1 Komplex T1 [TiCl₃OEt]**T1**C₂H₅Cl₃OTi

199.28 g/mol

Die folgende Synthese ist literaturbekannt, die Änderung besteht hauptsächlich in dem zweiten Aufreinigungsschritt durch Sublimation.²⁸⁵ 2 Äquivalente Titantetrachlorid (TiCl₄; 5.0 mL; 0.045 mol) wurden in einem getrockneten und entgasten 50 mL Schlenkcolben vorgelegt, welcher in einem Eisbad gekühlt wurde. Unter starkem Rühren wurde ein Äquivalent von im Voraus getrocknetem und entgastem Tetraethylorthosilikat (Si(OEt)₄; 5,0 mL; 0,023 mol) tropfenweise hinzugegeben. Dabei konnte augenblicklich die Bildung eines gelblichen Feststoffes beobachtet werden. Die restliche Flüssigkeit wurde mit einer Spritze abgenommen und der Feststoff unter Vakuum mit einer zusätzlichen stickstoffgekühlten Kühlfalle getrocknet. Das gelbe Produkt wurde anschließend in 10 mL Tetrachlormethan gelöst und bei -20 °C umkristallisiert. Der mikrokristalline gelbe Feststoff (3.7 g, 80 % Ausbeute) wurde im Anschluss unter Luftausschluss aufbewahrt. Alternativ konnte eine weiterer Aufreinigungsschritt durch Sublimation bei 50 °C erfolgen. Eine weitere Synthesemethode des Komplex **T1** besteht in einer Synthese analog zu den Synthesen von **T2** und **T3** durch Zugabe von Methanol zu Titantetrachlorid.

¹H NMR: (300 MHz, Benzol-d₆, 298 K) δ (ppm) = 3.77 (q, J = 6.9 Hz, 2H), 0.77 (t, J = 7.0 Hz, 3H)

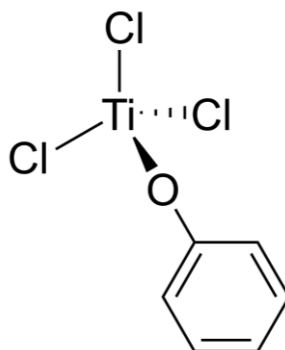
4.2.2 Komplex T2 [TiCl₃OMe]**T2**

185.25 g/mol

Die folgende Synthese ist analog zu den Synthesen von Nielsen et al.²⁸⁶ In einem trockenen und mit Argon gefluteten 100mL Schlenkkolben werden 2,6 mL Titantetrachlorid (0.024 mol) in 40 mL Tetrachlormethan gelöst. Zu der Lösung werden 0.63 mL Methanol (0.064 mol) tropfenweise hinzugegeben. Das entstehende HCl-Gas wird über einen Argonfluss in Natronlauge eingeleitet. Nach etwa fünf Minuten fällt ein hellgelber Feststoff aus. Die Thermalisierungsreaktion wird noch weitere 12 Stunden gerührt. Danach wird die Flüssigkeit ab dekantiert und der Feststoff vier Mal mit 10 mL Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Durch eine Sublimation bei 70°C konnte ein reineres Produkt (2.65 g, 92 % Ausbeute) erhalten werden.

¹H NMR: (300 MHz, Benzol-d₆, 298 K) δ (ppm) = 3.38 (s, 3H), 0.77 (t, J = 7.0 Hz, 2H)

4.2.3 Komplex T2 [TiCl₃OMe]

**T3** $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_3\text{OTi}$

247.32 g/mol

Die folgende Synthese ist ebenfalls analog zu den Synthesen von Nielsen et al, lediglich die Sublimation zur Aufreinigung ist eine Neuerung.²⁸⁶ In einem 250 mL Zweihalskolben werden 1.5 Äquivalente Titan-tetrachlorid (2.63 mL, 23.9 mmol) in 40 mL Toluol vorgelegt. Dazu werden 1.5 g Phenol (15.9 mmol), die im Voraus in 30 mL Toluol gelöst wurden zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 8 Stunden unter starkem Rühren refluxiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand wird vier Mal 10 mL Pentan gewaschen. Das Rohprodukt wird bei 70°C in leichtem Vakuum sublimiert, es entstehen dunkelrote Nadelförmige Kristalle (3.21 g, 81 % Ausbeute)

¹H NMR: (300 MHz, Benzol-d₆, 298 K) δ (ppm) = 6.7 – 6.6 (m, 5H)

4.3 Analysen

4.3.1 Micro-Gaschromatographie

Die Messungen gasförmiger Produkte wurden an einem Agilent 490 Micro-Gaschromatographen durchgeführt. Die Probenaufnahme wurde über eine Kanüle bewerkstelligt, sämtliche Reaktionsgefäße wurden mit einem neuen Septum ausgestattet. Der obengenannte Gaschromatograph war mit zwei Kanälen ausgestattet, beide verfügen über einen Wärmeleitfähigkeitdetektor. Die Detektion von CO₂, CO und Methan wurde auf einem CO_x-Kanal durchgeführt während die Detektion der C₂ – C₄ Alkane und Alkene, sowie Ethyl- und Methylchlorid auf einem PLOT Al₂O₃/KCl durchgeführt wurde. Die Auswertung der Messungen wurde mit dem Galaxie Chromatographie Data System durchgeführt. Die Identifikation der Produkte erfolgte über deren spezifische Retentionszeit unter definierten Bedingungen (Säulendruck, Säulentemperatur).

Das System wurde mittels einer Drei-Punkte-Kalibrierung kalibriert. Dazu wurden Gasmischungen von Linde (Methan, Ethan Propan, i-Butan, n-Butan) mit 10 oder 100 ppm der Kalibriergase in Argon verwendet. Die Kalibrierung von Ethen und Propen wurde, aufgrund mangelnder kommerzieller Standards, manuell durch Zugabe reinen Gases über eine gasdichte Hamilton Spritze in ein Gefäß mit bekanntem Volumen unter Atmosphärendruck Argon durchgeführt. Das Gefäß wurde derart gewählt, dass die zugegebene Menge Prüfgas keinen signifikanten Einfluss auf die gesamte Stoffmenge des Gases im Behältnis hat. Für eine größere Genauigkeit wurde hier eine 5-Punkt Kalibriergerade erstellt. Die Kalibriergerade setzt die Fläche unter dem Peak in Relation mit der Konzentration des Gases im Reaktionsbehältnis.

	CO _x	PLOT Al ₂ O ₃ /KCl
Laufzeit	600 s	600 s
Injektionsdauer	50 ms	50 ms
Injektionstemperatur	70 °C	70 °C
Säulenofen	120 °C	70 °C
Druck	140 kPa	120 kPa

In der obigen Tabelle sind die Methoden dargestellt, die für die simultane Detektion von Methan, Ethan, Ethen, Propan, Propen und Butan entwickelt wurden. Die Laufzeit

wurde derart gewählt, dass auch das entstandene Ethylchlorid den Detektor vor Ende der Laufzeit erreicht hat.

Die folgenden Retentionszeiten wurden für die zu detektierenden Gase ermittelt:

Gas	Retentionszeit (min)	Säule
Methan	1.07	CO _x
Ethan	0.45	PLOT Al ₂ O ₃ /KCl
Ethen	0.48	PLOT Al ₂ O ₃ /KCl
Propan	0.59	PLOT Al ₂ O ₃ /KCl
Propen	0.78	PLOT Al ₂ O ₃ /KCl
i-Butan	1.06	PLOT Al ₂ O ₃ /KCl
n-Butan	1.15	PLOT Al ₂ O ₃ /KCl

4.3.2 Gelpermeationschromatographie

Gelpermeationschromatographie Messungen wurden auf einem PL-GPC 220 Gerät, ausgestattet mit zwei Olexis 300 x 7.5 mm Säulen durchgeführt. Die Detektion erfolgte über einen Differential-Brechungsindexdetektor. Die Messungen wurden bei 160 °C in 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB; 30 mg BHT /L) mit einer konstanten Durchflussrate von 1 mL/min durchgeführt. Es wurden Polyethylenstandards mit schmalen PDI ($M_p = 338 \text{ g/mol}$ bis 1510000 g/mol) für die Kalibrierung verwendet. Für die Probenvorbereitung wurden 5 mg Polyolefin eingewogen und in 5 mL TCB für 60 Minuten bei 140 °C gelöst und anschließend heiß über Celite filtriert und in ein entsprechendes Probengefäß überführt. Diese wurden anschließend direkt vor der Messung für weitere 15 Minuten bei 160°C stabilisiert.

4.3.3 NMR

NMR Spektren wurden mit einem AVIII-300 oder AVIII-500 der Firma Bruker aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben. ^1H Spektren wurden auf das Restprotonensignal und ^{13}C auf das Restkohlenstoffsignal des deuterierten Lösungsmittels referenziert.²⁹⁸

4.3.4 UV-Vis Absorption

UV/Vis Spektren wurden an einem Varian Cary 50 Scan UV/Vis Spektrometer in einer UV Quarzküvette (10 mm Dicke) gemessen. Die Lösungen wurden frisch in der Glovebox vorbereitet und die Küvette mit einem JYoung Hahn luftdicht verschlossen.

4.4 Versuchsaufbauten

Eine typische Festkörperreaktion mit anschließender Analyse der entstandenen Gase wurde in der Glovebox vorbereitet. Das verwendete Polymer wurde im Voraus fein gemahlen und vor dem Einbringen in die Glovebox eingehend getrocknet. In einem luftdichten Schraubdeckelglas mit PTFE-beschichtetem Silikonseptum wurden 200 mg davon mit typischerweise 50 mg **T1** gemischt. Mit einem geeigneten Rührfisch wurden die Feststoffe bestmöglich durchmischt. Die Reaktionszeit betrug zwischen 12 Stunden und 72 Stunden. Im Anschluss wurden die entwickelten Gase an der Micro-GC analysiert. Das exakte Volumen des Reaktionsgefäß wurde im Voraus durch Einwaage des mit destilliertem Wasser gefüllten Gefäßes bei Raumtemperatur bestimmt. Im Falle von Reaktionen unter synthetischer Luft oder Stickstoff wurden die Reaktionen in Schlenkkolben mit Septum durchgeführt. Erhitzt wurden die Reaktionen in einem Edelstahlblock mit passenden Aussparungen für die Reaktionsgefäße.

Für die Analyse des Polymers wurde die Mischung der Feststoffe eingewogen (5mg) und in 5 ml TCB bei 140°C gelöst. Durch Filtration über Celite und Allox in heißem Zustand konnten sowohl Katalysatorreste als auch ungelöste Partikel entfernt werden. Derselben Prozedur wurde ebenfalls die Blindprobe unterzogen.

Für die Versuche mit den Modellalkanen wurden diese vor Gebrauch entgast und getrocknet, sowie über 4 Å Molsieb gelagert. 0.5 mmol des Ti^{IV} Komplex (T1, T2 oder T3) wurden in der Glovebox eingewogen und mit 5.0 mmol des flüssigen Modellalkans versetzt. Die Reaktion wurde unter starkem Rühren für 18 bis 24 Stunden durchgeführt. Auch hier wurden Schraubdeckelgläser mit luftdicht abschließendem PTFE-beschichtetem Septum verwendet. Im Anschluss wurden die entwickelten Gase im Headspace der Reaktionen mittels Micro-GC analysiert.

Versuche mit Titandioxid wurden ebenfalls in luftdichtverschlossenen Schraubdeckelgläsern mit PTFE-beschichtetem Silikonseptum durchgeführt. TiO_2 wurde vor Gebrauch eingehend getrocknet, ebenso die Modellalkane. In dem Reaktionsgefäß wurden 40 mg TiO_2 (0.5 mmol) eingewogen und 5 mmol des flüssigen Alkans hinzugegeben. Während der Reaktionszeit von 48 Stunden wurde stark gerührt. Bei Reaktionen unter Lichtausschluss wurde Braunglas verwendet und die Reaktionsgefäße in

Aluminiumfolie eingepackt. Bei Bestrahlung mit UV Licht wurden die Reaktionsgefäße 2 cm über einer gekühlten LED angebracht und ebenfalls stark gerührt. Es wurden stets Blindproben ohne TiO₂ beziehungsweise ohne Alkan durchgeführt um eine Zersetzung unter UV Licht auszuschließen. Die Analyse fand wie bei den vorigen Versuchen an der Micro-GC statt.

Versuche zur Depolymerisation von Siloxanen wurden stets in trockenen Gefäßen und mit getrockneten Lösungsmitteln sowie unter Luftausschluss durchgeführt.

In einem typischen Versuch ohne Destillationsapparatur wurden 100 mg **T1** (0.5 mmol) mit 1.2 mL OMTS oder 1.5 mL HMDS (4.2 mmol) versetzt. Die Suspension wurde mit trockenem HCl Gas gespült und anschließend auf 80 °C erhitzt. Durch Zugabe von trockenem MeOH (50 µL) wurde die Reaktion abgebrochen. Die Reaktionslösung wurde über Celite und Aluminiumoxid gefiltert und anschließend in 1/100 verdünnt, um auf der GC-MS oder GC-FID gemessen zu werden.

Der Versuchsaufbau mit in situ Destillation erfolgte in einem Dreihalskolben mit aufgesetzter Vigreuxkollonne sowie einer Destillationsbrücke. Der Auffangkolben war mit Benzol-D₆ sowie einer bekannten Konzentration Cyclohexan gefüllt und wurde in einem 10 °C kaltem Wasserbad gekühlt. In den Dreihalskolben wurden 65 mg **T1** (0.33 mmol) eingewogen und mit 2 mL Octamethyltrisilan versetzt. Bevor die Reaktionsmischung auf 80 °C geheizt wurde, wurde diese mit trockenem HCl Gas gespült. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 4 Stunden auf 80 °C gebracht und stark gerührt. Einmal pro Stunde wurde erneut mit trockenem HCl Gas gespült. Eine analoge Reaktion wurde für Hexamethyldisiloxan durchgeführt.

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Promotionsarbeit wurden mono- und bimetallische Übergangsmetallkomplexe synthetisiert, charakterisiert und hinsichtlich ihrer Fähigkeit als Katalysatoren für nachhaltige Zwecke untersucht. Dabei lag der Fokus im ersten Teil auf photochemischen und elektronischen Eigenschaften der Mabiq Komplexe als Photokatalysatoren der Wasserstoffentwicklungsreaktion. In einem zweiten Teil wurde eruiert, inwiefern Titankomplexe katalytisch zur Depolymerisation herkömmlicher Polyolefine beitragen können.

Die Nutzung fossiler Rohstoffe als Energieressource oder für die Produktion von Materialien stellt heute große Probleme für die Umwelt und das Klima dar. Um die planetaren Leitblanken^{299,300} einzuhalten und den Zielen für eine nachhaltige Entwicklung der UN (*Sustainable Development Goals* = SDG)³⁰¹ gerecht zu werden, ist es heute Konsens, dass Alternativen für fossile Rohstoffe gefunden oder aus den bereits genutzten fossilen Ressourcen eine Kreislaufwirtschaft entstehen muss. In dieser Forschungsarbeit wurden zwei der aktuellsten Probleme adressiert.

Der Ersatz fossiler Energien durch erneuerbare Energien ist im Rahmen der Energiewende in vollem Gange und es sind bereits einige Technologien auf dem Markt etabliert, dazu gehören die Wind- und Wasserkraft, die Geothermie und die Solarenergie. Dabei ist nicht die Produktion von ausreichend Energie das technische Hauptproblem sondern deren Kurz- und Langzeitspeicherung sowie räumliche Verteilung.⁹ Eine Möglichkeit zur Energiespeicherung besteht darin, die gewonnene Energie in Form von Wasserstoff zu speichern und zu transportieren.³⁰²

Um den Prozess der Wasserstoffgenerierung möglichst effizient zu gestalten wurde hier an mono- und bimetallischen Komplexen hinsichtlich deren Eignung als bifunktionale Katalysatoren geforscht. Damit sollte ein Schritt in Richtung der photokatalytischen Wasserstoffproduktion mit reichlich vorhandenen Metallen gemacht werden.

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Neben der Vervollständigung der Reihe der Mabiq-Übergangsmetallkomplexe durch die monometallischen Kupferkomplexe konnten in dieser Arbeit zum ersten Mal stabile bimetallische Komplexe vorgestellt werden, die auf dem sogenannten Mabiq-Liganden basieren. Durch vergleichende Untersuchungen der mono- und bimetallischen Kupferkomplexe konnten die wichtigsten Eigenschaften der Komplexe sowie der Einfluss des zweiten Metalls eruiert werden. Dabei konnte mehrfach bestätigt werden, dass die produzierten Komplexe auch in verdünnter Lösung stabil sind. Auch die Natur der reduzierten Komplexe wurde eingehend untersucht, da es sich hierbei um Kupfer (II) Komplexe mit einem Ligandenradikal handelt, deren Eigenschaften stark durch die Redoxaktivität des Liganden beeinflusst sind.

Während die Koordination des zweiten Metalls zu charakteristischen Absorptionsspektren sowie Voltamogrammen führt, ist die elektronische Konfiguration des zentralen Metalls weitgehend unbeeinflusst. Dies ergab sich aus nahezu identischen EPR sowie SQUID Messungen als auch DFT Rechnungen basierend auf den Einkristallstrukturen.

Entgegen dem ursprünglichen Plan, eine Photoaktivität durch Koordination eines zweiten, photoaktiven Zentrums zu gewährleisten, konnte bereits bei den monometallischen Komplexen eine Photoreaktivität festgestellt werden. Sowohl der monometallische Cu^{II}-Komplex **1** als auch der analoge bimetallische Komplex **3** konnten in Gegenwart eines Opferelektronendonors (z. B. Triethylamin) unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht reduziert werden. Dabei entstanden die auch synthetisch zugänglichen Komplexe **2** und **4**. Die Quantenausbeute des bimetallischen Komplexes hinsichtlich der photochemischen Reduktion ist bei einer Wellenlänge von 457 nm zwar als deutlich niedriger einzustufen, bei 415 nm aber durchaus vergleichbar mit der des monometallischen Pendants. Die schwache Fluoreszenz des monometallischen Komplexes ist durch die Gegenwart des zweiten Metalls aufgehoben.

Die interessanten photochemischen Eigenschaften, die ebenfalls bei Mabiq-Komplexen anderer Übergangsmetalle beobachtet werden konnten stammen vom Ligandensystem selbst. So konnte auch der reine Mabiq Ligand in Gegenwart von Triethylamin photochemisch reduziert werden, wobei die für Ligandenradikale üblichen Banden im Infrarotbereich des Absorptionsspektrums sichtbar wurden.

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die Untersuchung dieser neuartigen bimetallichen Komplexe und deren photochemischer Eigenschaften zeigt neue Wege hin zu bifunktionalen Komplexen auf. Die Analyse dieser Komplexe hinsichtlich katalytischer Eigenschaften sowie der Transfer der hier präsentierten Kenntnisse auf verwandte Komplexe sind der nächste Schritt hin zu bifunktionalen Katalysatoren, die Sonnenenergie in chemische Energie umwandeln.

Der zweite Teil dieser Arbeit widmete sich einem nicht minder ambitionierten Projekt. Dabei sollte ein Schritt in Richtung Kreislaufwirtschaft bei der Nutzung fossiler Ressourcen für die Kunststoffproduktion gemacht werden. Die meist produzierten Kunststoffsorten sind heutzutage Polyolefine, sie sind günstig in der Produktion und weisen hervorragende Eigenschaften für Verpackungsmaterialien auf. Obwohl ein Recycling von derartigen Thermoplasten möglich ist, wird ein Großteil der Polyolefinabfälle jedoch verbrannt oder gar gelagert. Auch aufgrund der verminderten Qualität der Recyclate ist eine Neuproduktion von Polyolefinen aus fossilen Rohstoffen rein wirtschaftlich immer noch günstiger.

Eine Zersetzung der Polyolefine zu wieder verwendbaren kleinen Molekülen würde eine nachhaltige Kreislaufwirtschaft ermöglichen. In dieser Arbeit wurden daher Machbarkeitsstudien mit vielversprechenden Titankomplexen durchgeführt. Dabei wurde ein Fokus auf moderate Temperaturen und Bedingungen gelegt, um zum Einen die Prozesse besser kontrollieren zu können und idealerweise die benötigte Energie zu vermindern. Der Grundgedanke war dabei, besonders durch Reduktion der Monomerkonzentration beziehungsweise des Monomerdrucks auch die thermodynamisch benötigte Temperatur senken zu können.

Dabei konnte ein eindeutiger Effekt der Titankomplexe **T1**, **T2** und **T3** auf die Polyolefine beobachtet werden. Die Untersuchungen weisen dabei jedoch auf einen radikalischen Mechanismus hin und konnten einen Zuwachs der Molmassen durch Reaktion mit **T1** – **T3** bestätigen. Für eine systematischere Untersuchung wurden daraufhin anstatt der Polymerproben Modellalkane verwendet. Die Interaktion der Titankomplexe mit den Alkanen wurde mittels GC-MS, Micro-GC und NMR untersucht. Aufgrund kleiner detektierter Mengen kurzer, gasförmiger Alkane konnten eindeutige Hinweise auf C-C Bindungsspaltungen gefunden werden, diese waren besonders bei

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

stark verzweigten Alkanen vorhanden. Eine signifikante Differenz der Reaktivität der drei untersuchten Komplexe konnte nicht festgestellt werden. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die detektierten kurzen Alkanketten nicht aus der Zersetzung der Komplexe sondern von den Modellmolekülen stammt.

Sollte eine Depolymerisation von Polyolefinen bei moderaten Temperaturen erreicht werden, kann nach den hier vorgestellten Ergebnissen von Titankomplexen weitestgehend abgeraten werden. Da Titankomplexe im Gegensatz zu den Zirkon- und Hafniumkomplexen auch einen leicht zugänglichen Ti^{III} Zustand aufweisen, kommt es vermehrt zur Bildung von Radikalen, welche explizit vermieden werden sollten, um eine klar definierte Produktverteilung zu erhalten.

Summary and Outlook

In the herein presented thesis mono- and bimetallic transition metal complexes were synthesized, characterized, and analyzed regarding their capacities as catalysts for sustainable uses. In a first part, the spotlight was on photo- and electrochemical properties of Mabiq complexes as catalysts for the hydrogen evolution reaction. The second part was dedicated to the investigation on whether titanium complexes can act as catalysts for the depolymerization of common polyolefins.

The use of fossil resources as energy source or to produce new materials poses major problems for the environment and climate, today. For the planetary boundaries^{299,300} to be met and to accomplish the *UN Sustainable Development Goals*³⁰¹ (*SDG*) it is now a broad agreement that alternatives to fossil resources must be developed or a circular economy has to be created for the fossil resources already in use. In this research work two of the most relevant issues have been addressed.

The replacement of fossil fuels by renewable energy sources is currently underway in what is called the energy transition or even energy revolution. Several new technologies, such as wind and hydrodynamic power, geothermal energy, and solar power, are already in the market. However, the main problem is not the generation of enough energy but rather its short and long term storage as well its geographical distribution.⁹ One possible energy storage solution is to transform the harvested energy into chemical energy and store and transport it in the form of Hydrogen.³⁰²

In order to produce Hydrogen as efficiently as possible, mono- and bimetallic complexes were analyzed towards their ability as bifunctional catalysts. The herein presented research was aimed to produce further knowledge on photocatalytic Hydrogen production with earth-abundant metals.

While the first row transition metal series of monometallic Mabiq complexes could be completed with the respective copper complexes, also stable bimetallic Mabiq complexes could be presented. Comparative studies of the mono- and bimetallic complexes yielded important information on their properties and insight into the interaction between the metals.

SUMMARY AND OUTLOOK

Several measurements suggested stable bimetallic complexes, even in dilute solution. The intriguing nature of the reduced species, being Cu^{II} ligand radical complexes, was also investigated. Their properties turned out to be highly influenced by the redox activity of the ligand.

The coordination of the second metal leads to unique and characteristic absorption spectra and voltammograms, however, the electronic configuration appears to be widely unaffected. Nearly identical EPR and SQUID measurements as well as DFT calculations based on the crystal structures support this thesis.

Contrary to the initial plan, in which the additional coordination of a photoactive metal should lead to bifunctional catalysts, even the monometallic complexes demonstrated an interesting photoreactivity. In the presence of a sacrificial electron donor (e.g. triethylamine) the Cu^{II} complex **1** as well as its bimetallic counterpart **3** could be reduced under irradiation with visible light. This photoreduction yielded the already known complexes **2** and **4**. The quantum yield of the bimetallic was significantly reduced at 457 nm but rather similar to its monometallic equivalent at 415 nm. The weak fluorescence of the monometallic species **1** was quenched by the second metal.

The intriguing photochemical properties, which could also be observed with other Mabiq complexes have their origin in the unique ligand system. The free Mabiq ligand could also be reduced in the presence of triethylamine, revealing the characteristic ligand radical bands in the IR region of the absorption spectrum.

An understanding of these novel bimetallic complexes as well as their photochemical properties leads to new ideas in the design of bifunctional complexes. Their analysis towards catalytical properties as well as the transfer to similar complexes are the next steps towards bifunctional catalysts, that turn solar into chemical energy.

The second part of the thesis was devoted to an equally ambitious project. Here, a step towards a circular economy in the use of fossil resources in plastics production was aimed. The most produced synthetic materials today are polyolefins. They are cheap in production and offer ideal properties for packaging materials. Although recycling of these thermoplastics is possible, the bulk of polyolefin waste is either burnt or stored in landfills. The

SUMMARY AND OUTLOOK

production of polyolefins from fossil fuels is still cheaper especially due to the reduction of polymer quality during the recycling process.

A degradation of polyolefins to useful small molecules would however enable a circular economy. In this research project, feasibility studies with promising titanium complexes were performed. Moderate temperatures and conditions were aimed in order to obtain a better control and ideally reduce the required energy. The fundamental idea was that a small monomer concentration or pressure should in principle also lower the thermodynamically required temperature.

A distinct effect of the complexes **T1**, **T2** and **T3** on polyolefins could be observed. However, the studies revealed a probable radical mechanism which led to an increase in molar mass of the polyolefin after contact with the titanium complexes. In order to gain a better understanding of the phenomenon, model alkanes were used instead of polymer samples. The interaction of the titanium complexes was analyzed by means of GC-MS, Micro-GC and NMR. Small amounts of short gaseous alkanes and alkenes suggest that C-C bond cleavage is actually occurring. As no significant difference in the reactivity of the three complexes could be found, it can be assumed that short alkanes originate from the model molecules and not the degradation of the complexes.

In order to achieve depolymerization of polyolefins at moderate temperatures, the herein presented results do not suggest the use of titanium complexes. Unlike hafnium and zirconium complexes, titanium species provide an accessible Ti^{III} form, which supports the generation of radicals. However, radicals should be avoided, when a small product range is aimed for.

SUMMARY AND OUTLOOK

Literaturverzeichnis

1. Kling, M.-U. Die Känguru Chroniken: Ansichten eines vorlauten Beuteltiers. (Ullstein Verlag, 2009).
2. IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 151 pp.
<https://www.ipcc.ch/report/ar5/syr/>.
3. Haustein, K. et al. A real-time Global Warming Index. *Sci. Rep.* **7**, 1–6 (2017).
4. Leach, N. J. et al. Current level and rate of warming determine emissions budgets under ambitious mitigation. *Nat. Geosci.* **11**, 574–579 (2018).
5. Zhang, X., Wan, H., Zwiers, F. W., Hegerl, G. C. & Min, S.-K. Attributing intensification of precipitation extremes to human influence. *Geophys. Res. Lett.* **40**, 5252–5257 (2013).
6. IPCC, 2013: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535 pp.
7. Höök, M. & Tang, X. Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change—A review. *Energy Policy* **52**, 797–809 (2013).
8. Shafiee, S. & Topal, E. When will fossil fuel reserves be diminished? *Energy Policy* **37**, 181–189 (2009).
9. Unnerstall, T. *Energiewende verstehen: Die Zukunft von Autoverkehr, Heizen und Strompreisen.* (Springer-Verlag GmbH Deutschland, 2018).

LITERATURVERZEICHNIS

10. Moomaw, W., F. Yamba, M. Kamimoto, L. Maurice, J. Nyboer, K. Urama, T. Weir, 2011: Introduction. In IPCC Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation [O. Edenhofer, R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, K. Seyboth, P. Matschoss, S. Kadner, T. Zwickel, P. Eickemeier, G. Hansen, S. Schlömer, C.von Stechow (eds)], Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
11. Europäische Kommission. COM(2018) 733: Ein sauberer Planet für alle. Eine Europäische strategische, langfristige Vision für eine wohlhabende, moderne, wettbewerbsfähige und klimaneutrale Wirtschaft. (2018).
12. Wiser, R., Z. Yang, M. Hand, O. Hohmeyer, D. Infield, P. H. Jensen, V. Nikolaev, M. O'Malley, G. Sinden, A. Zervos, 2011: Wind Energy. In IPCC Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation [O. Edenhofer, R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, K. Seyboth, P. Matschoss, S. Kadner, T. Zwickel, P. Eickemeier, G. Hansen, S. Schlömer, C. von Stechow (eds)], Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
13. Field, C. B., Campbell, J. E. & Lobell, D. B. Biomass energy: the scale of the potential resource. *Trends Ecol. Evol.* **23**, 65–72 (2008).
14. Arvizu, D., P. Balaya, L. Cabeza, T. Hollands, A. Jäger-Waldau, M. Kondo, C. Konseibo, V. Meleshko, W. Stein, Y. Tamaura, H. Xu, R. Zilles, 2011: Direct Solar Energy. In IPCC Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation [O. Edenhofer, R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, K. Seyboth, P. Matschoss, S. Kadner, T. Zwickel, P. Eickemeier, G. Hansen, S. Schlömer, C. von Stechow (eds)], Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
15. Armaroli, N. & Balzani, V. The Future of Energy Supply: Challenges and Opportunities. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 52–66 (2007).
16. Cano, Z. P. et al. Batteries and fuel cells for emerging electric vehicle markets. *Nat. Energy* **3**, 279–289 (2018).

LITERATURVERZEICHNIS

17. Inagaki, A. & Akita, M. Visible-light promoted bimetallic catalysis. *Coord. Chem. Rev.* **254**, 1220–1239 (2010).
18. Halpin, Y., T. Pryce, M., Rau, S., Dini, D. & G. Vos, J. Recent progress in the development of bimetallic photocatalysts for hydrogen generation. *Dalton Trans.* **42**, 16243–16254 (2013).
19. Arifin, K., Majlan, E. H., Wan Daud, W. R. & Kassim, M. B. Bimetallic complexes in artificial photosynthesis for hydrogen production: A review. *Int. J. Hydrog. Energy* **37**, 3066–3087 (2012).
20. Fajrina, N. & Tahir, M. A critical review in strategies to improve photocatalytic water splitting towards hydrogen production. *Int. J. Hydrog. Energy* **44**, 540–577 (2019).
21. Infelta, P. & Graetzel, M. *Thermodynamique - Principes et Applications*. (BrownWalker Press, 2006).
22. T. Eckenhoff, W. & Eisenberg, R. Molecular systems for light driven hydrogen production. *Dalton Trans.* **41**, 13004–13021 (2012).
23. Xu, L. et al. Economic Viability and Environmental Efficiency Analysis of Hydrogen Production Processes for the Decarbonization of Energy Systems. *Processes* **7**, 494 (2019).
24. Stryer, L., Tymoczko, J. L. & Berg, J. M. *Biochimie. (Médecine.Sciences Flammarion, 2007)*.
25. Ghirardi, M. L. et al. Hydrogenases and Hydrogen Photoproduction in Oxygenic Photosynthetic Organisms. *Annu. Rev. Plant Biol.* **58**, 71–91 (2007).
26. Darensbourg, M. Y., Lyon, E. J. & Smee, J. J. The bio-organometallic chemistry of active site iron in hydrogenases. *Coord. Chem. Rev.* **206–207**, 533–561 (2000).
27. Artero, V., Chavarot-Kerlidou, M. & Fontecave, M. Splitting Water with Cobalt. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 7238–7266 (2011).

LITERATURVERZEICHNIS

28. Askevold, B., Roesky, H. W. & Schneider, S. Learning from the Neighbors: Improving Homogeneous Catalysts with Functional Ligands Motivated by Heterogeneous and Biocatalysis. *ChemCatChem* **4**, 307–320 (2012).
29. Wang, J.-W., Liu, W.-J., Zhong, D.-C. & Lu, T.-B. Nickel complexes as molecular catalysts for water splitting and CO₂ reduction. *Coord. Chem. Rev.* **378**, 237–261 (2019).
30. Tok, G. C., Freiberg, A. T. S., Gasteiger, H. A. & Hess, C. R. Electrocatalytic H₂ Evolution by the Co-MabiQ Complex Requires Tempering of the Redox-Active Ligand. *ChemCatChem* **11**, 3973–3981 (2019).
31. Lacy, D. C., McCrory, C. C. L. & Peters, J. C. Studies of Cobalt-Mediated Electrocatalytic CO₂ Reduction Using a Redox-Active Ligand. *Inorg. Chem.* **53**, 4980–4988 (2014).
32. Haddad, A. Z., Cronin, S. P., Mashuta, M. S., Buchanan, R. M. & Grapperhaus, C. A. Metal-Assisted Ligand-Centered Electrocatalytic Hydrogen Evolution upon Reduction of a Bis(thiosemicarbazonato)Cu(II) Complex. *Inorg. Chem.* **56**, 11254–11265 (2017).
33. Luca, O. R. & Crabtree, R. H. Redox-active ligands in catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 1440–1459 (2013).
34. Möller, F., Piontek, S., Miller, R. G. & Apfel, U.-P. From Enzymes to Functional Materials—Towards Activation of Small Molecules. *Chem. – Eur. J.* **24**, 1471–1493 (2018).
35. R. McKone, J., C. Marinescu, S., S. Brunschwig, B., R. Winkler, J. & B. Gray, H. Earth-abundant hydrogen evolution electrocatalysts. *Chem. Sci.* **5**, 865–878 (2014).
36. Lei, H. et al. Reactivity and Mechanism Studies of Hydrogen Evolution Catalyzed by Copper Corroles. *ACS Catal.* **5**, 5145–5153 (2015).
37. Zhang, P., Wang, M., Yang, Y., Yao, T. & Sun, L. A Molecular Copper Catalyst for Electrochemical Water Reduction with a Large Hydrogen-

LITERATURVERZEICHNIS

- Generation Rate Constant in Aqueous Solution. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 13803–13807 (2014).
38. Marinescu, S. C., Winkler, J. R. & Gray, H. B. Molecular mechanisms of cobalt-catalyzed hydrogen evolution. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **109**, 15127–15131 (2012).
 39. Das, A., Han, Z., Brennessel, W. W., Holland, P. L. & Eisenberg, R. Nickel Complexes for Robust Light-Driven and Electrocatalytic Hydrogen Production from Water. *ACS Catal.* **5**, 1397–1406 (2015).
 40. Chen, Z. et al. Nickel Complexes with Non-innocent Ligands as Highly Active Electrocatalysts for Hydrogen Evolution. *Chin. J. Chem.* **36**, 1161–1164 (2018).
 41. Wang, J.-W. et al. A Molecular Cobalt Hydrogen Evolution Catalyst Showing High Activity and Outstanding Tolerance to CO and O₂. *Angew. Chem. Int. Ed.* **58**, 10923–10927 (2019).
 42. Kumar, A., S, S., Varshney, P., Paul, A. & Jeyaraman, S. Aminophenyl-substituted cobalt(III) corrole: a bifunctional electrocatalyst for the oxygen and hydrogen evolution reactions. *Dalton Trans.* **48**, 11345–11351 (2019).
 43. Ho, X. L. et al. Cobalt Complex of a Tetraamido Macrocyclic Ligand as a Precursor for Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *Organometallics* **38**, 1397–1406 (2019).
 44. Montalti, M., Credi, A., Prodi, L. & Gandolfi, M. T. *Handbook of Photochemistry.* (CRC Press Taylor&Francis, 2006).
 45. Chen, Y., Zhao, J., Guo, H. & Xie, L. Geometry Relaxation-Induced Large Stokes Shift in Red-Emitting Borondipyrrromethenes (BODIPY) and Applications in Fluorescent Thiol Probes. *J. Org. Chem.* **77**, 2192–2206 (2012).
 46. McQuarrie, D. A. *Quantum Chemistry.* (University Science Books, 2008).
 47. Bokareva, O. S. et al. Chemical Tuning and Absorption Properties of Iridium Photosensitizers for Photocatalytic Applications. *Inorganics* **5**, 23 (2017).

LITERATURVERZEICHNIS

48. Cheung, W. K., Mak, C. S. K. & Chan, W. K. Heteroleptic Ruthenium(II) Complex-Containing Polymers and Their Bandgap Tuning and Photosensitizing Properties. *Macromol. Rapid Commun.* **33**, 585–591 (2012).
49. Yang, E. et al. Molecular Electronic Tuning of Photosensitizers to Enhance Photodynamic Therapy: Synthetic Dicyanobacteriochlorins as a Case Study. *Photochem. Photobiol.* **89**, 605–618 (2013).
50. Zhang, Y., Schulz, M., Wächtler, M., Karnahl, M. & Dietzek, B. Heteroleptic diimine–diphosphine Cu(I) complexes as an alternative towards noble-metal based photosensitizers: Design strategies, photophysical properties and perspective applications. *Coord. Chem. Rev.* **356**, 127–146 (2018).
51. Campagna, S., Puntoriero, F., Nastasi, F., Bergamini, G. & Balzani, V. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Ruthenium. in *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I* (eds. Balzani, V. & Campagna, S.) 117–214 (Springer Berlin Heidelberg, 2007).
52. Flamigni, L., Barbieri, A., Sabatini, C., Ventura, B. & Barigelletti, F. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Iridium. in *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II* (eds. Balzani, V. & Campagna, S.) 143–203 (Springer Berlin Heidelberg, 2007).
53. Kalyanasundaram, K., Kiwi, J. & Grätzel, M. Hydrogen Evolution from Water by Visible Light, a Homogeneous Three Component Test System for Redox Catalysis. *Helv. Chim. Acta* **61**, 2720–2730 (1978).
54. Qiao, Y. & Schelter, E. J. Lanthanide Photocatalysis. *Acc. Chem. Res.* **51**, 2926–2936 (2018).
55. Esswein, A. J. & Nocera, D. G. Hydrogen Production by Molecular Photocatalysis. *Chem. Rev.* **107**, 4022–4047 (2007).
56. Bonnett, R. Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy. *Chem. Soc. Rev.* **24**, 19–33 (1995).

LITERATURVERZEICHNIS

57. Darwent, J. R., Douglas, P., Harriman, A., Porter, G. & Richoux, M.-C. Metal phthalocyanines and porphyrins as photosensitizers for reduction of water to hydrogen. *Coord. Chem. Rev.* **44**, 83–126 (1982).
58. McLendon, G. & S. Miller, D. Metalloporphyrins catalyse the photoreduction of water to H₂. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **0**, 533–534 (1980).
59. Luo, S.-P. et al. Photocatalytic Water Reduction with Copper-Based Photosensitizers: A Noble-Metal-Free System. *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 419–423 (2013).
60. Hockin, B. M., Li, C., Robertson, N. & Zysman-Colman, E. Photoredox catalysts based on earth-abundant metal complexes. *Catal. Sci. Technol.* **9**, 889–915 (2019).
61. Wenger, O. S. Photoactive Complexes with Earth-Abundant Metals. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 13522–13533 (2018).
62. Ichinaga, A. K. et al. Charge-transfer absorption and emission of Cu(NN)₂⁺ systems. *Inorg. Chem.* **26**, 4290–4292 (1987).
63. Buckner, M. T. & McMillin, D. R. Photoluminescence from copper(I) complexes with low-lying metal-to-ligand charge transfer excited states. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 759–761 (1978) doi:10.1039/C39780000759.
64. Lazorski, M. S. & Castellano, F. N. Advances in the light conversion properties of Cu(I)-based photosensitizers. *Polyhedron* **82**, 57–70 (2014).
65. Chen, N.-Y. et al. Structure-Activated Copper Photosensitizers for Photocatalytic Water Reduction. *Chem. – Eur. J.* **23**, 3631–3636 (2017).
66. Cui, D. et al. Copper porphyrin-based conjugated microporous polymers as photosensitizers for singlet oxygen generation. *Mater. Lett.* **232**, 18–21 (2018).
67. Uranga, J., Matxain, J. M., Lopez, X., Ugalde, J. M. & Casanova, D. Photosensitization mechanism of Cu(II) porphyrins. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 20533–20540 (2017).

LITERATURVERZEICHNIS

68. Liu, Y., Yiu, S.-C., Ho, C.-L. & Wong, W.-Y. Recent advances in copper complexes for electrical/light energy conversion. *Coord. Chem. Rev.* **375**, 514–557 (2018).
69. Coppens, P., Sokolow, J., Trzop, E., Makal, A. & Chen, Y. On the Biexponential Decay of the Photoluminescence of the Two Crystallographically-Independent Molecules in Crystals of [Cu(I)(phen)(PPh₃)₂][BF₄]. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 579–582 (2013).
70. Cuttell, D. G., Kuang, S.-M., Fanwick, P. E., McMillin, D. R. & Walton, R. A. Simple Cu(I) Complexes with Unprecedented Excited-State Lifetimes. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 6–7 (2002).
71. Takeda, H., Ohashi, K., Sekine, A. & Ishitani, O. Photocatalytic CO₂ Reduction Using Cu(I) Photosensitizers with a Fe(II) Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 4354–4357 (2016).
72. Fresta, E. et al. Novel Ligand and Device Designs for Stable Light-Emitting Electrochemical Cells Based on Heteroleptic Copper(I) Complexes. *Inorg. Chem.* **57**, 10469–10479 (2018).
73. Kaeser, A. et al. Heteroleptic Copper(I) Complexes Prepared from Phenanthroline and Bis-Phosphine Ligands. *Inorg. Chem.* **52**, 12140–12151 (2013).
74. Sandroni, M., Pellegrin, Y. & Odobel, F. Heteroleptic bis-diimine copper(I) complexes for applications in solar energy conversion. *Comptes Rendus Chim.* **19**, 79–93 (2016).
75. Weber, M. D. et al. Origin of a counterintuitive yellow light-emitting electrochemical cell based on a blue-emitting heteroleptic copper(I) complex. *Dalton Trans.* **45**, 8984–8993 (2016).
76. Armaroli, N., Accorsi, G., Cardinali, F. & Listorti, A. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Copper. in *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I* (eds. Balzani, V. & Campagna, S.) 69–115 (Springer, 2007). doi:10.1007/128_2007_128.

LITERATURVERZEICHNIS

77. Siddique, Z. A., Yamamoto, Y., Ohno, T. & Nozaki, K. Structure-Dependent Photophysical Properties of Singlet and Triplet Metal-to-Ligand Charge Transfer States in Copper(I) Bis(diimine) Compounds. *Inorg. Chem.* **42**, 6366–6378 (2003).
78. Iwamura, M., Takeuchi, S. & Tahara, T. Ultrafast Excited-State Dynamics of Copper(I) Complexes. *Acc. Chem. Res.* **48**, 782–791 (2015).
79. Iwamura, M., Takeuchi, S. & Tahara, T. Real-Time Observation of the Photoinduced Structural Change of Bis(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline)copper(I) by Femtosecond Fluorescence Spectroscopy: A Realistic Potential Curve of the Jahn–Teller Distortion. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 5248–5256 (2007).
80. Leitl, M. J. et al. Copper(I) Complexes for Thermally Activated Delayed Fluorescence: From Photophysical to Device Properties. in *Photoluminescent Materials and Electroluminescent Devices* (eds. Armaroli, N. & Bolink, H. J.) 141–174 (Springer International Publishing, 2017). doi:10.1007/978-3-319-59304-3_5.
81. Englman, R. & Jortner, J. The energy gap law for radiationless transitions in large molecules. *Mol. Phys.* **18**, 145–164 (1970).
82. Tschierlei, S. et al. Substitution-Controlled Excited State Processes in Heteroleptic Copper(I) Photosensitizers Used in Hydrogen Evolving Systems. *ChemPhysChem* **15**, 3709–3713 (2014).
83. Cunningham, C. T., Cunningham, K. L. H., Michalec, J. F. & McMillin, D. R. Cooperative Substituent Effects on the Excited States of Copper Phenanthrolines. *Inorg. Chem.* **38**, 4388–4392 (1999).
84. Gandhi, B. A., Green, O. & Burstyn, J. N. Facile Oxidation-Based Synthesis of Sterically Encumbered Four-Coordinate Bis(2,9-di-tert-butyl-1,10-phenanthroline)copper(I) and Related Three-Coordinate Copper(I) Complexes. *Inorg. Chem.* **46**, 3816–3825 (2007).

LITERATURVERZEICHNIS

85. McCusker, C. E. & Castellano, F. N. Design of a Long-Lifetime, Earth-Abundant, Aqueous Compatible Cu(I) Photosensitizer Using Cooperative Steric Effects. *Inorg. Chem.* **52**, 8114–8120 (2013).
86. Riesgo, E. C. et al. Crowded Cu(I) Complexes Involving Benzo[h]quinoline: π -Stacking Effects and Long-Lived Excited States. *Inorg. Chem.* **40**, 3413–3422 (2001).
87. Eggleston, M. K., McMillin, D. R., Koenig, K. S. & Pallenberg, A. J. Steric Effects in the Ground and Excited States of Cu(NN)₂⁺ Systems. *Inorg. Chem.* **36**, 172–176 (1997).
88. Leoni, E. et al. Heteroleptic Copper(I) Complexes Prepared from Phenanthroline and Bis-Phosphine Ligands: Rationalization of the Photophysical and Electrochemical Properties. *Inorg. Chem.* **57**, 15537–15549 (2018).
89. Tsubomura, T., Kimura, K., Nishikawa, M. & Tsukuda, T. Structures and photophysical properties of copper(I) complexes bearing diphenylphenanthroline and bis(diphenylphosphino)alkane: the effect of phenyl groups on the phenanthroline ligand. *Dalton Trans.* **44**, 7554–7562 (2015).
90. Kim, J., Whang, D. R. & Park, S. Y. Designing Highly Efficient CuI Photosensitizers for Photocatalytic H₂ Evolution from Water. *ChemSusChem* **10**, 1883–1886 (2017).
91. Mohankumar, M. et al. Heteroleptic Copper(I) Pseudorotaxanes Incorporating Macrocyclic Phenanthroline Ligands of Different Sizes. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 2336–2347 (2018).
92. McCormick, T., Jia, W.-L. & Wang, S. Phosphorescent Cu(I) Complexes of 2-(2'-pyridylbenzimidazolyl)benzene: Impact of Phosphine Ancillary Ligands on Electronic and Photophysical Properties of the Cu(I) Complexes. *Inorg. Chem.* **45**, 147–155 (2006).
93. Rader, R. A. et al. Photostudies of 2,2'-bipyridine bis(triphenylphosphine)copper(1+), 1,10-phenanthroline bis(triphenylphosphine)copper(1+), and 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline

LITERATURVERZEICHNIS

- bis(triphenylphosphine)copper(1+) in solution and in rigid, low-temperature glasses. Simultaneous multiple emissions from intraligand and charge-transfer states. *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5906–5912 (1981).
94. Fischer, S. et al. Death and Rebirth: Photocatalytic Hydrogen Production by a Self-Organizing Copper–Iron System. *ACS Catal.* **4**, 1845–1849 (2014).
95. Costa, R. D. et al. Luminescent Ionic Transition-Metal Complexes for Light-Emitting Electrochemical Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 8178–8211 (2012).
96. Pellegrin, Y. & Odobel, F. Sacrificial electron donor reagents for solar fuel production. *Comptes Rendus Chim.* **20**, 283–295 (2017).
97. Huo, J. et al. Mini-review on an engineering approach towards the selection of transition metal complex-based catalysts for photocatalytic H₂ production. *Catal. Sci. Technol.* **9**, 2716–2727 (2019).
98. Fukuzumi, S., Lee, Y.-M. & Nam, W. Thermal and photocatalytic production of hydrogen with earth-abundant metal complexes. *Coord. Chem. Rev.* **355**, 54–73 (2018).
99. Losse, S., Vos, J. G. & Rau, S. Catalytic hydrogen production at cobalt centres. *Coord. Chem. Rev.* **254**, 2492–2504 (2010).
100. Sutra, P. & Igau, A. Emerging Earth-abundant (Fe, Co, Ni, Cu) molecular complexes for solar fuel catalysis. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **10**, 60–67 (2018).
101. Mulfort, K. L. & Utschig, L. M. Modular Homogeneous Chromophore–Catalyst Assemblies. *Acc. Chem. Res.* **49**, 835–843 (2016).
102. Natali, M. et al. Porphyrin–cobaloxime dyads for photoinduced hydrogen production: investigation of the primary photochemical process. *Photochem. Photobiol. Sci.* **12**, 1749–1753 (2013).

LITERATURVERZEICHNIS

103. Mukherjee, A. et al. Detection of a charge-separated catalyst precursor state in a linked photosensitizer-catalyst assembly. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 21070–21076 (2013).
104. Tsurugi, H., Laskar, P., Yamamoto, K. & Mashima, K. Bonding and structural features of metal-metal bonded homo- and hetero-dinuclear complexes supported by unsaturated hydrocarbon ligands. *J. Organomet. Chem.* **869**, 251–263 (2018).
105. Duncan Lyngdoh, R. H., Schaefer, H. F. & King, R. B. Metal–Metal (MM) Bond Distances and Bond Orders in Binuclear Metal Complexes of the First Row Transition Metals Titanium Through Zinc. *Chem. Rev.* **118**, 11626–11706 (2018).
106. Gavrilova, A. L. & Bosnich, B. Principles of Mononucleating and Binucleating Ligand Design. *Chem. Rev.* **104**, 349–384 (2004).
107. Haas, R. M., Hern, Z., Sproules, S. & Hess, C. R. An Unsymmetric Ligand Framework for Noncoupled Homo- and Heterobimetallic Complexes. *Inorg. Chem.* **56**, 14738–14742 (2017).
108. Bosnich, B. Cooperative Bimetallic Redox Reactivity. *Inorg. Chem.* **38**, 2554–2562 (1999).
109. Vlugt, J. I. van der. Cooperative Catalysis with First-Row Late Transition Metals. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 363–375 (2012).
110. Mankad, N. P. Selectivity Effects in Bimetallic Catalysis. *Chem. – Eur. J.* **22**, 5822–5829 (2016).
111. Fihri, A. et al. Cobaloxime-Based Photocatalytic Devices for Hydrogen Production. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 564–567 (2008).
112. Fihri, A., Artero, V., Pereira, A. & Fontecave, M. Efficient H₂-producing photocatalytic systems based on cyclometalated iridium- and tricarbonylrhenium Diimine photosensitizers and cobaloxime catalysts. *Dalton Trans.* **0**, 5567–5569 (2008).

LITERATURVERZEICHNIS

113. Eckenhoff, W. T. Molecular catalysts of Co, Ni, Fe, and Mo for hydrogen generation in artificial photosynthetic systems. *Coord. Chem. Rev.* **373**, 295–316 (2018).
114. Pfeffer, M. G. et al. Optimization of Hydrogen-Evolving Photochemical Molecular Devices. *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 6627–6631 (2015).
115. Niklas, J. et al. The Hydrogen Catalyst Cobaloxime: A Multifrequency EPR and DFT Study of Cobaloxime's Electronic Structure. *J. Phys. Chem. B* **116**, 2943–2957 (2012).
116. Fredin, L. A. & Persson, P. Computational characterization of competing energy and electron transfer states in bimetallic donor-acceptor systems for photocatalytic conversion. *J. Chem. Phys.* **145**, 104310 (2016).
117. Kuhar, K., Fredin, L. A. & Persson, P. Exploring Photoinduced Excited State Evolution in Heterobimetallic Ru(II)–Co(III) Complexes. *J. Phys. Chem. B* **119**, 7378–7392 (2015).
118. Aramburu-Trošelj, B. M., Oviedo, P. S., Ramírez-Wierzbicki, I., Baraldo, L. M. & Cadranel, A. Inversion of donor–acceptor roles in photoinduced inter-valence charge transfers. *Chem. Commun.* **55**, 7659–7662 (2019).
119. Bar, M., Maity, D., Das, S. & Baitalik, S. Demonstration of intramolecular energy transfer in asymmetric bimetallic ruthenium(II) complexes. *Dalton Trans.* **45**, 17241–17253 (2016).
120. De Cola, L. & Belser, P. Photoinduced energy and electron transfer processes in rigidly bridged dinuclear Ru/Os complexes. *Coord. Chem. Rev.* **177**, 301–346 (1998).
121. Creutz, C. Nonadiabatic, Short-Range, Intramolecular Electron Transfer from Ruthenium(II) to Cobalt(III) Complexes. *J. Phys. Chem. B* **111**, 6713–6717 (2007).

LITERATURVERZEICHNIS

122. Kowacs, T. et al. Subtle Changes to Peripheral Ligands Enable High Turnover Numbers for Photocatalytic Hydrogen Generation with Supramolecular Photocatalysts. *Inorg. Chem.* **55**, 2685–2690 (2016).
123. Luo, G.-G., Pan, Z.-H., Lin, J.-Q. & Sun, D. Tethered sensitizer–catalyst noble-metal-free molecular devices for solar-driven hydrogen generation. *Dalton Trans.* **47**, 15633–15645 (2018).
124. Kluwer, A. M. et al. Self-assembled biomimetic [2Fe2S]-hydrogenase-based photocatalyst for molecular hydrogen evolution. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **106**, 10460–10465 (2009).
125. Li, X. et al. Noncovalent Assembly of a Metalloporphyrin and an Iron Hydrogenase Active-Site Model: Photo-Induced Electron Transfer and Hydrogen Generation. *J. Phys. Chem. B* **112**, 8198–8202 (2008).
126. Poddutoori, P. et al. Photoinitiated multistep charge separation in ferrocene–zinc porphyrin–diiron hydrogenase model complex triads. *Energy Environ. Sci.* **4**, 2441–2450 (2011).
127. Bold, S. et al. Electron transfer in a covalent dye–cobalt catalyst assembly – a transient absorption spectroelectrochemistry perspective. *Chem. Commun.* **54**, 10594–10597 (2018).
128. Kaeffer, N. et al. Covalent Design for Dye-Sensitized H₂-Evolving Photocathodes Based on a Cobalt Diimine–Dioxime Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 12308–12311 (2016).
129. Luo, G.-G., Fang, K., Wu, J.-H., Dai, J.-C. & Zhao, Q.-H. Noble-metal-free BODIPY–cobaloxime photocatalysts for visible-light-driven hydrogen production. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 23884–23894 (2014).
130. McCormick, T. M. et al. Impact of Ligand Exchange in Hydrogen Production from Cobaloxime-Containing Photocatalytic Systems. *Inorg. Chem.* **50**, 10660–10666 (2011).

LITERATURVERZEICHNIS

131. Mueller, E., Bernardinelli, G. & Von Zelewsky, A. A new macrocyclic ligand combining two different coordination sites: macrocyclic biquinazoline (Mabiq-). Synthesis and structure of the free ligand and of a cobalt(III) complex. *Inorg. Chem.* **27**, 4645–4651 (1988).
132. Puttock, E. V. et al. A Series of [Co(Mabiq)Cl_{2-n}] (n = 0, 1, 2) Compounds and Evidence for the Elusive Bimetallic Form. *Inorg. Chem.* **54**, 5864–5873 (2015).
133. Banerjee, P., Company, A., Weyhermüller, T., Bill, E. & Hess, C. R. Zn and Fe Complexes Containing a Redox Active Macrocyclic Biquinazoline Ligand. *Inorg. Chem.* **48**, 2944–2955 (2009).
134. Kaspar, M., J. Altmann, P., Pöthig, A., Sproules, S. & R. Hess, C. A macrocyclic ‘Co 0 ’ complex: the relevance of ligand non-innocence to reactivity. *Chem. Commun.* **53**, 7282–7285 (2017).
135. Grübel, M., Bosque, I., J. Altmann, P., Bach, T. & R. Hess, C. Redox and photocatalytic properties of a Ni II complex with a macrocyclic biquinazoline (Mabiq) ligand. *Chem. Sci.* **9**, 3313–3317 (2018).
136. Rosen, B. M. et al. The disproportionation of Cu(I)X mediated by ligand and solvent into Cu(0) and Cu(II)X₂ and its implications for SET-LRP. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **47**, 5606–5628 (2009).
137. Gray, H. B., Malmström, B. G. & Williams, R. J. P. Copper coordination in blue proteins. *JBIC J. Biol. Inorg. Chem.* **5**, 551–559 (2000).
138. Isaacs, M. et al. Electrocatalytic reduction of CO₂ by aza-macrocyclic complexes of Ni(II), Co(II), and Cu(II). Theoretical contribution to probable mechanisms. *Inorganica Chim. Acta* **339**, 224–232 (2002).
139. M. Herrera, A., J. Staples, R., V. Kryatov, S., Y. Nazarenko, A. & V. Rybak-Akimova, E. Nickel(ii) and copper(ii) complexes with pyridine-containing macrocycles bearing an aminopropyl pendant arm: synthesis, characterization, and modifications of the pendant amino group. *Dalton Trans.* **0**, 846–856 (2003).

LITERATURVERZEICHNIS

140. Colin, J. C. et al. Through-Bond Exchange Coupling and Triplet Excitons in a Dinuclear Copper(II) Macrocyclic Complex. *Inorg. Chem.* **35**, 4170–4176 (1996).
141. Zha, Q., Ding, C., Rui, X. & Xie, Y. A Novel Porphyrin-Based Ligand Containing Four 4,4'-Dipyridylamine Moieties: Syntheses, Structures, and Luminescent Properties of Mn(II), Cu(II), Zn(II), and Cd(II) Coordination Polymers. *Cryst. Growth Des.* **13**, 4583–4590 (2013).
142. Choi, K.-Y. et al. Synthesis and properties of nickel(II) and copper(II) complexes of a di-N-acetamide tetraaza macrocycle. *Polyhedron* **20**, 2003–2009 (2001).
143. Kochem, A. et al. One-Electron Oxidized Copper(II) Salophen Complexes: Phenoxy versus Diiminobenzene Radical Species. *Chem. – Eur. J.* **18**, 1068–1072 (2012).
144. Gautam, R., Astashkin, A. V., Chang, T. M., Shearer, J. & Tomat, E. Interactions of Metal-Based and Ligand-Based Electronic Spins in Neutral Tripyrindione π Dimers. *Inorg. Chem.* **56**, 6755–6762 (2017).
145. R. Martinez, C. & L. Iverson, B. Rethinking the term “ π -stacking”. *Chem. Sci.* **3**, 2191–2201 (2012).
146. Ma, J. C. & Dougherty, D. A. The Cation– π Interaction. *Chem. Rev.* **97**, 1303–1324 (1997).
147. Xiao, Y.-L. et al. Synthesis and structural characterization of five copper(I) complexes of [2,3-f]-pyrazino-[1,10]phenanthroline-2,3-dicarbonitrile and triphenylphosphine. *Inorg. Chem. Commun.* **15**, 146–150 (2012).
148. Mabbott, G. A. An introduction to cyclic voltammetry. *J. Chem. Educ.* **60**, 697 (1983).
149. Everett Spell, J. & Philp, R. H. Voltammetric characterization of complexes in low concentrations of ligand. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **112**, 281–293 (1980).

LITERATURVERZEICHNIS

150. Rapta, P., Kožíšek, J., Breza, M., Gembický, M. & Dunsch, L. ESR/UV–Vis–NIR cyclovoltammetry of macrocyclic complex [CuI(bite)]BF₄ at different temperatures. *J. Electroanal. Chem.* **566**, 123–129 (2004).
151. Meghdadi, S., Amirnasr, M., Schenk, K. J. & Dehghanpour, S. Synthesis, Characterization, and Crystal Structures of [Cu(ca₂en)₂]ClO₄, and [Cu(ca₂en)(PPh₃)₂]ClO₄ Complexes. *Helv. Chim. Acta* **85**, 2807–2816 (2002).
152. Oliver, S. W. et al. Electron spin resonance study of the copper(II) and cobalt(II) chelates of 2,3; 7,8; 12,13; 17,18-tetrakis-(9,10-dihydroanthracene-9,10-diyl)porphyrazine. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **84**, 1475–1489 (1988).
153. Cunningham, K. L. et al. EPR Spectra, Luminescence Data, and Radiationless Decay Processes of Copper(II) Porphyrins. *Inorg. Chem.* **36**, 608–613 (1997).
154. Orchard, A. F. *Magnetochemistry*. vol. 75 (Oxford University Press, 2003).
155. Kato, M., Jonassen, H. B. & Fanning, J. C. Copper(II) Complexes with Subnormal Magnetic Moments. *Chem. Rev.* **64**, 99–128 (1964).
156. Krzystek, J. et al. EPR Spectra from “EPR-Silent” Species: High-Frequency and High-Field EPR Spectroscopy of Pseudotetrahedral Complexes of Nickel(II). *Inorg. Chem.* **41**, 4478–4487 (2002).
157. Chechik, V., Carter, E. & Murphy, D. *Electron Paramagnetic Resonance*. (Oxford University Press, 2016).
158. Storr, T. et al. Defining the Electronic and Geometric Structure of One-Electron Oxidized Copper-Bis-phenoxide Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 15448–15459 (2008).
159. Takaichi, J. et al. Copper complexes of the non-innocent β-diketiminate ligand containing phenol groups. *Dalton Trans.* **42**, 2438–2444 (2013).

LITERATURVERZEICHNIS

160. Scholz, W. F., Reed, C. A., Lee, Y. J., Scheidt, W. R. & Lang, G. Magnetic interactions in metalloporphyrin pi-radical cations of copper and iron. *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 6791–6793 (1982).
161. Evans, D. F. 400. The determination of the paramagnetic susceptibility of substances in solution by nuclear magnetic resonance. *J. Chem. Soc. Resumed 2003–2005* (1959).
162. Bain, G. A. & Berry, J. F. Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants. *J. Chem. Educ.* **85**, 532 (2008).
163. Richardson, P. F. & Kreilick, R. W. Copper complexes with free-radical ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8183–8187 (1977).
164. Pierpont, C. G. & Attia, A. S. Spin Coupling Interactions in Transition Metal Complexes Containing Radical o-Semiquinone Ligands. A Review. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **66**, 33–51 (2001).
165. Bencini, A., Benelli, C., Gatteschi, D. & Zanchini, C. Exchange interactions in bis(hexafluoroacetylacetonato)(4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinyln-oxy)copper(II): a nitroxyl radical complex of copper(II). *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 5813–5818 (1984).
166. Richardson, P. F. & Kreilick, R. W. Copper complexes with free-radical ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8183–8187 (1977).
167. Uemura, T. et al. Local-plasmon-enhanced up-conversion fluorescence from copper phthalocyanine. *Chem. Phys. Lett.* **448**, 232–236 (2007).
168. Kasha, M. Characterization of electronic transitions in complex molecules. *Discuss. Faraday Soc.* **9**, 14–19 (1950).
169. Nishikawa, M. et al. Dual Emission Caused by Ring Inversion Isomerization of a 4-Methyl-2-pyridyl-pyrimidine Copper(I) Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 9579–9581 (2010).

LITERATURVERZEICHNIS

170. Lenhart, D., Bauer, A., Pöthig, A. & Bach, T. Enantioselective Visible-Light-Induced Radical-Addition Reactions to 3-Alkylidene Indolin-2-ones. *Chem. Eur. J.* **22**, 6519–6523 (2016).
171. Barnett, S. M., Goldberg, K. I. & Mayer, J. M. A soluble copper–bipyridine water-oxidation electrocatalyst. *Nat. Chem.* **4**, 498–502 (2012).
172. Koepke, S. J., Light, K. M., VanNatta, P. E., Wiley, K. M. & Kieber-Emons, M. T. Electrocatalytic Water Oxidation by a Homogeneous Copper Catalyst Disfavors Single-Site Mechanisms. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 8586–8600 (2017).
173. Dogutan, D. K., Bediako, D. K., Teets, T. S., Schwalbe, M. & Nocera, D. G. Efficient Synthesis of Hangman Porphyrins. *Org. Lett.* **12**, 1036–1039 (2010).
174. Jr, R. M. et al. Oxygen reduction reactivity of cobalt(II) hangman porphyrins. *Chem. Sci.* **1**, 411–414 (2010).
175. Roubelakis, M. M., Bediako, D. K., Dogutan, D. K. & Nocera, D. G. Proton-coupled electron transfer kinetics for the hydrogen evolution reaction of hangman porphyrins. *Energy Environ. Sci.* **5**, 7737–7740 (2012).
176. Yeh, C.-Y., Chang, C. J. & Nocera, D. G. “Hangman” Porphyrins for the Assembly of a Model Heme Water Channel. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 1513–1514 (2001).
177. Healy, P. C. & Hannah, J. V. Tris(triphenylphosphine)copper(I)hexafluorophosphate. *Acta Crystallogr., Sect. E: Structure Rep. Online* **59**, m384–m386 (2003).
178. Hanson, G. R. et al. XSophe-Sophe-XeprView®. A computer simulation software suite (v. 1.1.3) for the analysis of continuous wave EPR spectra. *J. Inorg. Biochem.* **98**, 903–916 (2004).
179. APEX suite of crystallographic software. (Bruker AXS Incv., 2008).
180. SAINT. SAINT, version 7.56a, SADABS. (Bruker AXS Inc., 2008).

LITERATURVERZEICHNIS

181. Hübschle, C. B., Sheldrick, G. M. & Dittrich, B. SHELXLE. *J. Appl. Crystallogr.* 1281–1284 (2011).
182. Sheldrick, G. M. SHELXL-2014. (University of Göttingen, 2014).
183. Sheldrick, G. M. SHELXL_97. (University of Göttingen, 1998).
184. Wilson, A. J. C. *International tables for Crystallography.* (Kluwer Academic Publishers, 1992).
185. Macrae, C. F. et al. Mercury: visualization and analysis of crystal structures. *J. Appl. Crystallogr.* **39**, 453–457 (2006).
186. Neese, F. The ORCA program system. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2**, 73–78 (2012).
187. Neese, F. ORCA: An ab initio, DFT and semiempirical SCF-MO package, version 3.0.2. (Max Planck Institut für Bioanorganische Chemie: Mülheim an der Ruhr, Germany, 2009).
188. Becke, A. D. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.* **98**, 1372–1377 (1993).
189. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction. *J. Chem. Phys.* **96**, 2155–2160 (1992).
190. Becke, A. D. Density functional calculations of molecular bond energies. *J. Chem. Phys.* **84**, 4524 (1998).
191. Lee, C., Yang, W. & Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **37**, 785–789 (1988).
192. Schäfer, A., Horn, H. & Ahlrichs, R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* **97**, 2571–2577 (1992).
193. Schäfer, A., Huber, C. & Ahlrichs, R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* **100**, 5829–5835 (1994).

LITERATURVERZEICHNIS

194. Vahtras, O., Almlöf, J. & Feyereisen, M. W. Integral approximations for LCAO-SCF calculations. *Chem. Phys. Lett.* **213**, 514–518 (1993).
195. Baerends, E. J., Ellis, D. E. & Ros, P. Self-consistent molecular Hartree-Fock-Slater calculations I. The computational procedure. *Chem. Phys.* **2**, 41–51 (1973).
196. Dunlap, B. I., Connolly, J. W. D. & Sabin, J. R. On some approximations in applications of $X\alpha$ theory. *J. Chem. Phys.* **71**, 3396–3402 (1979).
197. Eichkorn, K., Treutler, O., Öhm, H., Häser, M. & Ahlrichs, R. Auxiliary basis sets to approximate Coulomb potentials. *Chem. Phys. Lett.* **240**, 283–290 (1995).
198. Eichkorn, K., Weigend, F., Treutler, O. & Ahlrichs, R. Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials. *Theor. Chem. Acc.* **97**, 119–124 (1997).
199. Noodleman, L. Valence bond description of antiferromagnetic coupling in transition metal dimers. *J. Chem. Phys.* **74**, 5737–5743 (1981).
200. Noodleman, L. & Davidson, E. R. Ligand spin polarization and antiferromagnetic coupling in transition metal dimers. *Chem. Phys.* **109**, 131–143 (1986).
201. Amos, A. T., Hall, G. G. & Jones, H. Single determinant wave functions. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.* **263**, 483–493 (1961).
202. King, H. F., Stanton, R. E., Kim, H., Wyatt, R. E. & Parr, R. G. Corresponding Orbitals and the Nonorthogonality Problem in Molecular Quantum Mechanics. *J. Chem. Phys.* **47**, 1936–1941 (1967).
203. Neese, F. & Olbrich, G. Efficient use of the resolution of the identity approximation in time-dependent density functional calculations with hybrid density functionals. *Chem. Phys. Lett.* **362**, 170–178 (2002).
204. Humphrey, W., Dalke, A. & Schulten, K. VMD: Visual molecular dynamics. *J. Mol. Graph.* **14**, 33–38 (1996).

LITERATURVERZEICHNIS

205. Megerle, U., Lechner, R., König, B. & Riedle, E. Laboratory apparatus for the accurate, facile and rapid determination of visible light photoreaction quantum yields. *Photochem. Photobiol. Sci.* **9**, 1400–1406 (2010).
206. Yang, Z.-C. et al. Intrinsically fluorescent carbon dots with tunable emission derived from hydrothermal treatment of glucose in the presence of monopotassium phosphate. *Chem. Commun.* **47**, 11615–11617 (2011).
207. Baekeland, L. H. Condensation polymers of aldehydes or ketones with phenols only of aldehydes of formaldehyde, e.g. of formaldehyde formed in situ with phenol. (1907).
208. Crespy, D., Bozonnet, M. & Meier, M. 100 Jahre Bakelit: das Material für 1000 Anwendungen. *Angew. Chem.* **120**, 3368–3374 (2008).
209. Professor Hermann Staudinger Träger des Nobelpreises für Chemie 1953. Holz als Roh- und Werkstoff **12**, 246–249 (1954).
210. Geyer, R., Jambeck, J. R. & Law, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.* **3**, (2017).
211. H. von Pechmann. Über Diazomethan und Nitrosoacylamine. *Eur. J. Chem.* **3**, (1898).
212. Walton, D. & Lorimer, P. *Polymers*. (Oxford University Press, 2000).
213. Böhm, L. L. Die Ethylenpolymerisation mit Ziegler-Katalysatoren 50 Jahre nach der Entdeckung. *Angew. Chem.* **115**, 5162–5183 (2003).
214. Ziegler, K., Holzkamp, E., Breil, H. & Martin, H. Das Mülheimer Normaldruck-Polyäthylen-Verfahren. *Angew. Chem.* **67**, 541–547 (1955).
215. Natta, G. Stereospezifische Katalysen und isotaktische Polymere. *Angew. Chem.* **68**, 393–403 (1956).
216. The Nobel Prize in Chemistry 1963. nobelprize.org (2019).
217. Claverie, J. P. & Schaper, F. Ziegler-Natta catalysis: 50 years after the Nobel Prize. *MRS Bull.* **38**, 213–218 (2013).

LITERATURVERZEICHNIS

218. Singh, N. et al. Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications. *Compos. Part B Eng.* **115**, 409–422 (2017).
219. Heinrich-Böll-Stiftung & Heinrich-Böll-Stiftung. *Plastikatlas: Daten und Fakten über eine Welt voller Kunststoff.* (2019).
220. Ma, J. et al. Bi- and tri-dentate imino-based iron and cobalt pre-catalysts for ethylene oligo-/polymerization. *Inorg. Chem. Front.* **1**, 14–34 (2014).
221. Shamiri, A. et al. The Influence of Ziegler-Natta and Metallocene Catalysts on Polyolefin Structure, Properties, and Processing Ability. *Materials* **7**, 5069–5108 (2014).
222. *Stoffstrombild Kunststoffe in Deutschland 2017*, GKV.
223. Dehoust, G. & Christiani, J. Analyse und Fortentwicklung der Verwertungsquoten für Wertstoffe: Sammel- und Verwertungsquoten für Verpackungen und stoffgleiche Nichtverpackungen als Lenkungsinstrument zur Ressourcenschonung. (2012).
224. *Steigerung des Kunststoffrecyclings und des Rezyklateinsatzes*, Umweltbundesamt, 2017.
225. Levi, P. G. & Cullen, J. M. Mapping Global Flows of Chemicals: From Fossil Fuel Feedstocks to Chemical Products. *Environ. Sci. Technol.* **52**, 1725–1734 (2018).
226. Edenhofer, O. & Jakob, M. *Klimapolitik: Ziele, Konflikte, Lösungen.* (C. H. Beck WISSEN, 2019).
227. Karlsson, S. Recycled Polyolefins. Material Properties and Means for Quality Determination. in *Long Term Properties of Polyolefins* (ed. Albertsson, A.-C.) 201–230 (Springer Berlin Heidelberg, 2004).
228. Kaminsky, W. & Hartmann, F. Neue Wege im Kunststoffrecycling. *Angew. Chem.* **112**, 339–341 (2000).

LITERATURVERZEICHNIS

229. Whiteley, K. S., Heggs, T. G., Koch, H., Mawer, R. L. & Immel, W. Polyolefins. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (2000).
230. Machat, M. R. et al. Behind the Scenes of Group 4 Metallocene Catalysis: Examination of the Metal–Carbon Bond. *Organometallics* **37**, 2690–2705 (2018).
231. Schöbel, A., Lanzinger, D. & Rieger, B. Polymerization Behavior of C1-Symmetric Metallocenes (M = Zr, Hf): From Ultrahigh Molecular Weight Elastic Polypropylene to Useful Macromonomers. *Organometallics* **32**, 427–437 (2013).
232. Kumar, S., Panda, A. K. & Singh, R. K. A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel. *Resour. Conserv. Recycl.* **55**, 893–910 (2011).
233. Ignatyev, I. A., Thielemans, W. & Vander Beke, B. Recycling of Polymers: A Review. *ChemSusChem* **7**, 1579–1593 (2014).
234. Rahimi, A. & García, J. M. Chemical recycling of waste plastics for new materials production. *Nat. Rev. Chem.* **1**, 0046 (2017).
235. Sawada, H. Thermodynamics of Polymerization. I. *J. Macromol. Sci. Part C* **3**, 313–338 (1969).
236. Simon, C. M., Kaminsky, W. & Schlesselmann, B. Pyrolysis of polyolefins with steam to yield olefins. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **38**, 75–87 (1996).
237. Marcilla, A., Beltrán, M. I. & Navarro, R. Evolution of products during the degradation of polyethylene in a batch reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **86**, 14–21 (2009).
238. Serrano, D. P., Aguado, J. & Escola, J. M. Developing Advanced Catalysts for the Conversion of Polyolefinic Waste Plastics into Fuels and Chemicals. *ACS Catal.* **2**, 1924–1941 (2012).
239. Kaminsky, W. & Zorriquetta, I.-J. N. Catalytical and thermal pyrolysis of polyolefins. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **79**, 368–374 (2007).

LITERATURVERZEICHNIS

240. Dufaud, V. & Basset, J.-M. Catalytic Hydrogenolysis at Low Temperature and Pressure of Polyethylene and Polypropylene to Diesels or Lower Alkanes by a Zirconium Hydride Supported on Silica-Alumina: A Step Toward Polyolefin Degradation by the Microscopic Reverse of Ziegler–Natta Polymerization. *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 806–810 (1998).
241. Vidal, V., Théolier, A., Thivolle-Cazat, J. & Basset, J.-M. Metathesis of Alkanes Catalyzed by Silica-Supported Transition Metal Hydrides. *Science* **276**, 99–102 (1997).
242. McAlister, D. R., Erwin, D. K. & Bercaw, J. E. Reductive elimination of isobutane from an isobutyl hydride derivative of bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconium. *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5966–5968 (1978).
243. Thompson, M. E. et al. σ -Bond metathesis for carbon-hydrogen bonds of hydrocarbons and Sc-R (R = H, alkyl, aryl) bonds of permethylscandocene derivatives. Evidence for noninvolvement of the π system in electrophilic activation of aromatic and vinylic C-H bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 203–219 (1987).
244. Cavaliere, V. N. et al. Room Temperature Dehydrogenation of Ethane to Ethylene. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 10700–10703 (2011).
245. Cundari, T. R., Klinckman, T. R. & Wolczanski, P. T. Carbon–Hydrogen Bond Activation by Titanium Imido Complexes. Computational Evidence for the Role of Alkane Adducts in Selective C–H Activation. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 1481–1487 (2002).
246. Basset, J.-M., Coperet, C., Soulivong, D., Taoufik, M. & Cazat, J. T. Metathesis of Alkanes and Related Reactions. *Acc. Chem. Res.* **43**, 323–334 (2010).
247. Tosin, G., Santini, C. C. & Basset, J.-M. Polymerization of α -olefins and Hydrogenolysis of the Resulting Polyolefins with Hafnium Hydrides Supported on Silica. *Top. Catal.* **52**, 1203–1210 (2009).
248. Pelletier, J. D. A. & Basset, J.-M. Catalysis by Design: Well-Defined Single-Site Heterogeneous Catalysts. *Acc. Chem. Res.* **49**, 664–677 (2016).

LITERATURVERZEICHNIS

249. Goldman, A. S. et al. Catalytic Alkane Metathesis by Tandem Alkane Dehydrogenation-Olefin Metathesis. *Science* **312**, 257–261 (2006).
250. Huang, Z. et al. Efficient Heterogeneous Dual Catalyst Systems for Alkane Metathesis. *Adv. Synth. Catal.* **352**, 125–135 (2010).
251. Jia, X., Zhang, L., Qin, C., Leng, X. & Huang, Z. Iridium complexes of new NCP pincer ligands: catalytic alkane dehydrogenation and alkene isomerization. *Chem. Commun.* **50**, 11056–11059 (2014).
252. Jia, X., Qin, C., Friedberger, T., Guan, Z. & Huang, Z. Efficient and selective degradation of polyethylenes into liquid fuels and waxes under mild conditions. *Sci. Adv.* **2**, (2016).
253. Chow, C.-F., Wong, W.-L., Ho, K. Y.-F., Chan, C.-S. & Gong, C.-B. Combined Chemical Activation and Fenton Degradation to Convert Waste Polyethylene into High-Value Fine Chemicals. *Chem. – Eur. J.* **22**, 9513–9518 (2016).
254. Chow, C.-F., Wong, W.-L., Chan, C.-W. & Chan, C.-S. Converting inert plastic waste into energetic materials: A study on the light-accelerated decomposition of plastic waste with the Fenton reaction. *Waste Manag.* **75**, 174–180 (2018).
255. Tatsuma, T., Tachibana, S. & Fujishima, A. Remote Oxidation of Organic Compounds by UV-Irradiated TiO₂ via the Gas Phase. *J. Phys. Chem. B* **105**, 6987–6992 (2001).
256. Boulamanti, A. K. & Philippopoulos, C. J. Photocatalytic degradation of C₅–C₇ alkanes in the gas-phase. *Atmos. Environ.* **43**, 3168–3174 (2009).
257. Liang, W., Luo, Y., Song, S., Dong, X. & Yu, X. High photocatalytic degradation activity of polyethylene containing polyacrylamide grafted TiO₂. *Polym. Degrad. Stab.* **98**, 1754–1761 (2013).

LITERATURVERZEICHNIS

258. Ohtani, B., Adzuma, S., Miyadzu, H., Nishimoto, S. & Kagiya, T. Photocatalytic degradation of polypropylene film by dispersed titanium dioxide particles. *Polym. Degrad. Stab.* **23**, 271–278 (1989).
259. ANSES. CLH report: Proposal for Harmonised Classification and Labelling on Titanium Dioxide. (2016).
260. Chen, J. L. & Fayerweather, W. E. Epidemiologic study of workers exposed to titanium dioxide. *J. Occup. Med. Off. Publ. Ind. Med. Assoc.* **30**, 937–942 (1988).
261. Le, H. Q. et al. A Review and Meta-Analysis of Occupational Titanium Dioxide Exposure and Lung Cancer Mortality. *J. Occup. Environ. Med.* **60**, e356 (2018).
262. Guddeti, R. R., Knight, R. & Grossmann, E. D. Depolymerization of Polypropylene in an Induction-Coupled Plasma (ICP) Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **39**, 1171–1176 (2000).
263. Machat, M. R., Jandl, C. & Rieger, B. Titanocenes in Olefin Polymerization: Sustainable Catalyst System or an Extinct Species? *Organometallics* **36**, 1408–1418 (2017).
264. Gahleitner, M., Resconi, L. & Doshev, P. Heterogeneous Ziegler-Natta, metallocene, and post-metallocene catalysis: Successes and challenges in industrial application. *MRS Bull.* **38**, 229–233 (2013).
265. Baier, M. C., Zuideveld, M. A. & Mecking, S. Post-Metallocenes in the Industrial Production of Polyolefins. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 9722–9744 (2014).
266. McDermott, J. X., Wilson, M. E. & Whitesides, G. M. Synthesis and reactions of bis(cyclopentadienyl)titanium(IV) metallocycles. *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 6529–6536 (1976).
267. A. Flores, J. et al. Methane activation and exchange by titanium-carbon multiple bonds. *Chem. Sci.* **2**, 1457–1462 (2011).

LITERATURVERZEICHNIS

268. Agapie, T., Diaconescu, P. L., Mindiola, D. J. & Cummins, C. C. Radical Scission of Symmetrical 1,4-Dicarbonyl Compounds: C–C Bond Cleavage with Titanium(IV) Enolate Formation and Related Reactions. *Organometallics* **21**, 1329–1340 (2002).
269. Chang, B.-H., Tung, H.-S. & Brubaker, C. H. The thermal decomposition of dibutylbis(η^5 -cyclopentadienyl)titanium, other dialkyl metallocenes, and di(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)titanium. *Inorganica Chim. Acta* **51**, 143–148 (1981).
270. Rosier, C., Niccolai, G. P. & Basset, J.-M. Catalytic Hydrogenolysis and Isomerization of Light Alkanes over the Silica-Supported Titanium Hydride Complex ($:\text{SiO}$)₃TiH. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 12408–12409 (1997).
271. R. Sarma, K., Padmanabhan, S. & Patel, V. Estimation of the components in titanation mixture used in the synthesis of polyolefin catalysts. *Anal. Methods* **2**, 912–915 (2010).
272. Brait, A., Gonzalez, H., Andy, P. & Davis, M. E. Alkylation of 2-methoxynaphthalene with propylene oxide using titanium molecular sieves. *Appl. Catal. Gen.* **194–195**, 265–273 (2000).
273. Bertuleit, A., Fritze, C., Erker, G. & Fröhlich, R. Uncovering Alternative Reaction Pathways Taken by Group 4 Metallocene Cations: Facile Intramolecular CH Activation of Cp–(Dimethylamino)alkyl Substituents by a Methylzirconocene Cation. *Organometallics* **16**, 2891–2899 (1997).
274. Taubmann, S., Denner, C. E. & Alt, H. G. Catalytic dehydrogenation of cyclooctane with titanium, zirconium and hafnium metallocene complexes. *J. Organomet. Chem.* **694**, 2005–2019 (2009).
275. Hoyt, H. M., Michael, F. E. & Bergman, R. G. C–H Bond Activation of Hydrocarbons by an Imidozirconocene Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 1018–1019 (2004).

LITERATURVERZEICHNIS

276. Negishi, E.-I. & Takahashi, T. Patterns of Stoichiometric and Catalytic Reactions of Organozirconium and Related Complexes of Synthetic Interest. *Acc. Chem. Res.* **27**, 124–130 (1994).
277. Takahashi, T., Kondakov, D. Y. & Suzuki, N. A Novel Type of Zirconium-Catalyzed or -Promoted Cyclization Reaction. *Organometallics* **13**, 3411–3412 (1994).
278. Negishi, E. et al. Metal-promoted cyclization. 19. Novel bicyclization of enynes and diynes promoted by zirconocene derivatives and conversion of zirconabicycles into bicyclic enones via carbonylation. *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 3336–3346 (1989).
279. Erker, G. Carbonylation of zirconocene complexes. *Acc. Chem. Res.* **17**, 103–109 (1984).
280. Mito, S. & Takahashi, T. Double carbonylation of zirconocene–alkyne complexes. *Chem. Commun.* 2495–2496 (2005) doi:10.1039/B501545F.
281. Erker, G., Engel, K., Dorf, U., Atwood, J. L. & Hunter, W. E. The Reaction of (Butadiene)zirconocene and -hafnocene with Ethylene. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21**, 914–914 (1982).
282. Binger, P. et al. (1-Alken)(trimethylphosphan)zirconocen-Komplexe: Darstellung, Charakterisierung und Reaktivität. *Chem. Ber.* **122**, 1035–1042 (1989).
283. Negishi, E., Swanson, D. R. & Takahashi, T. Nondissociative mechanism for decomposition of dialkylzirconocenes to produce alkene–zirconocene–phosphine complexes. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1254–1255 (1990).
284. Bradley, D. C., Hancock, D. C. & Wardlaw, W. 524. Titanium chloride alkoxides. *J. Chem. Soc. Resumed* 2773–2778 (1952).
285. Bradley, D. C. & Hill, D. a. W. 397. Reactions of titanium tetrachloride with ethoxychlorosilanes. *J. Chem. Soc. Resumed* 2101–2107 (1963).

LITERATURVERZEICHNIS

286. Nielson, A. J., Schwerdtfeger, P. & Waters, J. M. Trichloro monophenoxide complexes of titanium(IV). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 529–537 (2000).
287. Shugurova, N. V. et al. Reaction of TiCl_4 with diethyl ether. Experimental and quantum-chemical study. *Russ. J. Gen. Chem.* **86**, 9–17 (2016).
288. Eintrag zu Chlorethan in der GESTIS-Stoffdatenbank. (2019).
289. Li, N. N. & Long, R. B. Permeation through plastic films. *AIChE J.* **15**, 73–80 (1969).
290. Togawa, J., Kanno, T., Horiuchi, J. & Kobayashi, M. Gas permeability modification of polyolefin films induced by d-limonene swelling. *J. Membr. Sci.* **188**, 39–48 (2001).
291. Zucchini, U., Albizzati, E. & Giannini, U. Synthesis and properties of some titanium and zirconium benzyl derivatives. 357–372 (1971).
292. Chien, J. C. W., Wu, J.-C. & Rausch, M. D. Tetraneopentyltitanium as a polymerization catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* 1180–1185 (1981).
293. Allen, N. S., Bullen, D. J. & McKellar, J. F. Photo-oxidation of commercial polyethylene containing titanium dioxide (rutile)/ antioxidant systems. *J. Mater. Sci.* **12**, 1320–1324 (1977).
294. Farfan-Arribas, E. & Madix, R. J. Role of Defects in the Adsorption of Aliphatic Alcohols on the $\text{TiO}_2(110)$ Surface. *J. Phys. Chem. B* **106**, 10680–10692 (2002).
295. Enthaler, S. Zinc-Catalyzed Depolymerization of End-of-Life Polysiloxanes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 2716–2721 (2014).
296. Enthaler, S. & Kretschmer, R. Low-Temperature Depolymerization of Polysiloxanes with Iron Catalysis. *ChemSusChem* **7**, 2030–2036 (2014).
297. Okamoto, M., Suzuki, S. & Suzuki, E. Polysiloxane depolymerization with dimethyl carbonate using alkali metal halide catalysts. *Appl. Catal. Gen.* **261**, 239–245 (2004).

LITERATURVERZEICHNIS

298. Fulmer, G. R. et al. NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *Organometallics* **29**, 2176–2179 (2010).
299. Rockström, J. et al. Planetary Boundaries: Exploring the Safe Operating Space for Humanity. *Ecol. Soc.* **14**, (2009).
300. Steffen, W. et al. Planetary boundaries: Guiding human development on a changing planet. *Science* **347**, 1259855 (2015).
301. Transforming Our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development. in *A New Era in Global Health* (ed. Rosa, W.) (Springer Publishing Company, 2017).
302. Crabtree, G. W., Dresselhaus, M. S. & Buchanan, M. V. The Hydrogen Economy. *PT* (2004).
303. Spek, A. L. PLATON SQUEEZE: a tool for the calculation of the disordered solvent contribution to the calculated structure factors. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **71**, 9–18 (2015).

ANHANG

Parameter der Simulation der SQUID-Messung von Komplex 1

Spin 1 = 0.5

<u>_var</u>	<u>value</u>	<u>ifit</u>
g1	2.000	
D1	0.000	
E/D1	0.000	

```
-----
PI [%] (S=2.5)      0.0
TIP [1e-6 emu]     100.0 (subtracted)
T_W [K]            0.000  TW_TIP [K]= 0.000
----- fsum = 0.7510E-02
m[mg]=26.90;  M[g/mol]= 839.21;  chi(dia)= -377.0;  B-fields: 1
```

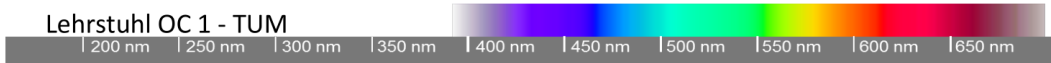
B[T]= 0.100

Parameter der Simulation der SQUID-Messung von Komplex 3

Spin 1 = 0.5

<u>_var</u>	<u>value</u>	<u>ifit</u>
g1	2.168	f
D1	1.957	f
E/D1	0.007	f

```
-----
PI [%] (S=1.0)      0.0
TIP [1e-6 emu]     460.1 (subtracted)
T_W [K]            0.072  TW_TIP [K]= 0.000
----- fsum = 0.7422E-02
m[mg]=26.60;  M[g/mol]=1491.48;  chi(dia)= -767.0;  B-fields: 1
B[T]= 0.100
```



Datasheet LED048

Av-410-3W

Basic Information

Type	High-Power-LED
Description	Avonec 410 nm / 3 W
Manufacturer / Supplier	n/a / Avonec
Order number / Date of purch.	n/a / 07/2017
Internal lot / serial number	2017-07 / LED048

Specification Manufacturer

Type / size	dual emitter / 2 x <1 x <1 mm
Mechanical specification	
Electrical specification	700 mA, UF 3,7 V
Wavelength (range, typ.)	410-420 nm, typ. n/a
Spectral width (FWHM)	n/a
Datasheet	n/a

Characterization

Description of measurement	Measured with Ocean-optics USB4000 spectrometer using a calibrated setup (cosine corrector/fibre). The distance between the emitting surface and the surface of the cosine corrector was 20 mm. The LED was operated at 700 mA on a passive heat-sink at approx. 20 °C
Measured wavelength	415 nm
Measured spectral width	16 nm
Integral Reference intensity	48480 μW/cm ² (350-550 nm @ 20 mm distance, 4 mm cosine corr.)

Spectrum

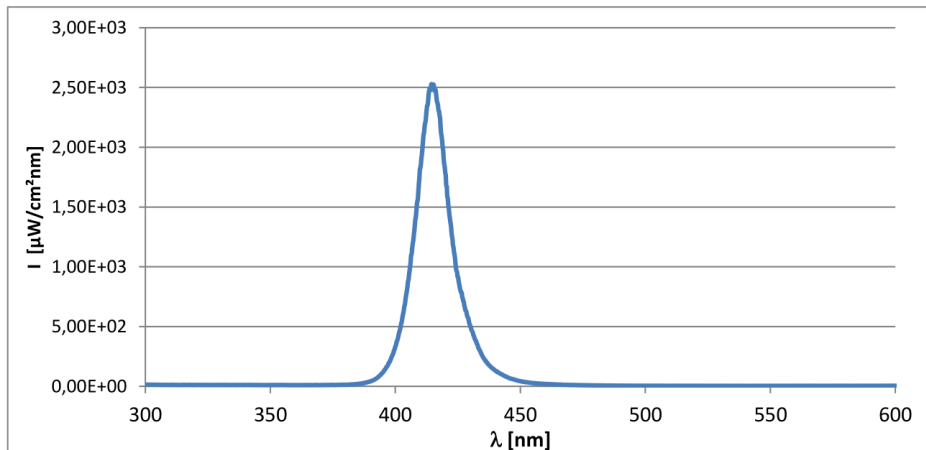


Abbildung A1: Datenblatt der LED λ = 415 nm



Datasheet LED057

Av-455-3W

Basic Information

Type	High-Power-LED
Description	Avonec 455-460 nm / 3 W
Manufacturer / Supplier	n/a / Avonec
Order number / Date of purch.	n/a / 07/2017
Internal lot / serial number	2017-07 / LED057

Specification Manufacturer

Type / size	single emitter / ca. 1 x 1 mm
Mechanical specification	
Electrical specification	700 mA, UF 3.7 V
Wavelength (range, typ.)	455-460 nm, typ. n/a
Spectral width (FWHM)	n/a
Datasheet	n/a

Characterization

Description of measurement	Measured with Ocean-optics USB4000 spectrometer using a calibrated setup (cosine corrector/fibre). The distance between the emitting surface and the surface of the cosine corrector was 20 mm. The LED was operated at 700 mA on a passive heat-sink at approx. 20 °C	
Measured dominant wavelength / Int.	457 nm	1868 $\mu\text{W}/\text{mm}^2\text{nm}$
Measured spectral width (FWHM)	22 nm	
Integral Reference intensity / range	49931 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$	350-500 nm

Spectrum

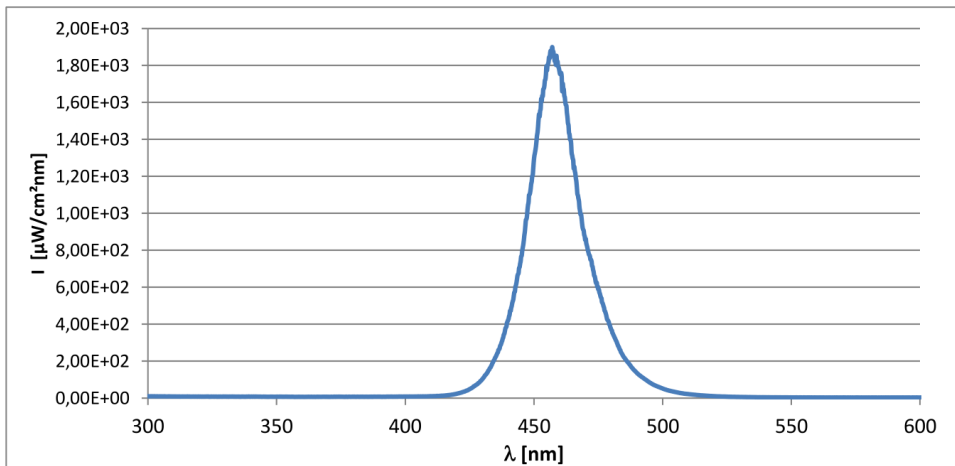


Abbildung A2: Datenblatt der LED $\lambda = 457$ nm

ANHANG

Tabelle A1. Ausgewählte Bindungslängen (Å) der Komplexe **1 – 4**.

	1 • CH₂Cl₂	2^{mmm}	3	4	
Cu1–N1	1.950(2)	1.951(4)	1.949(4)	1.956(3)	1.9508(18)
Cu1–N7	1.959(2)	1.952(4)	1.950(4)	1.953(3)	1.9572(17)
Cu1–N4	1.923(2)	1.926(4)	1.915(3)	1.897(4)	1.9207(18)
Cu1–N5	1.916(2)	1.923(4)	1.918(4)	1.910 (3)	1.9232(18)
N1–C1	1.370(3)	1.371(5)	1.376(5)	1.352(5)	1.352(3)
N7–C25	1.367(3)	1.369(6)	1.374(5)	1.362(5)	1.352(3)
N1–C8	1.340(3)	1.362(6)	1.358(6)	1.330(5)	1.350(3)
N7–C18	1.335(3)	1.358(6)	1.374(5)	1.333(5)	1.365(3)
N2–C1	1.298(3)	1.301(5)	1.295(6)	1.309(5)	1.310(3)
N8–C25	1.302(3)	1.297(6)	1.298(5)	1.303(5)	1.310(3)
N2–C2	1.379(3)	1.388(5)	1.392(6)	1.371(5)	1.389(3)
N8–C24	1.372(3)	1.388(6)	1.389(6)	1.387(5)	1.389(3)
C1–C25	1.496(3)	1.499(6)	1.500(6)	1.478(5)	1.490(3)
N3–C8	1.366(3)	1.339(6)	1.340(6)	1.354(5)	1.336(3)
N6–C18	1.369(3)	1.345(6)	1.338(6)	1.358(5)	1.330(3)
N3–C9	1.297(3)	1.320(6)	1.318(6)	1.309(5)	1.337(3)
N6–C17	1.300(3)	1.315(6)	1.320(6)	1.309(5)	1.338(3)
N4–C9	1.373(3)	1.350(6)	1.349(6)	1.367(5)	1.336(3)
N5–C17	1.378(3)	1.340(6)	1.355(6)	1.356(5)	1.341(3)
N4–C12	1.345(3)	1.377(5)	1.383(5)	1.348(5)	1.383(3)
N5–C14	1.352(3)	1.380(5)	1.377(5)	1.358(5)	1.374(3)
C12–C13	1.388(3)	1.379(3)	1.372(6)	1.392(5)	1.383(3)
C13–C14	1.390(3)	1.380(6)	1.377(6)	1.380(5)	1.394(3)
Cu2–P1				2.2582(12)	2.2303(6)
Cu2–P2				2.2414(12)	2.2863(6)
Cu2–N2				2.088(3)	2.1057(17)
Cu2–N8				2.148(3)	2.0940(17)
Cu1–OA	2.497(4)				
Cu1–O3A				2.527(9)	
Cu1–O4B				2.535(7)	

Tabelle A2. Ausgewählte Bindungswinkel (°) and und Torsionswinkel (°) der Komplexe **1 – 4**.

^{mmm} Die asymmetrische Einheit des Komplex **2** enthält zwei eigenständige Moleküle, deren Werte einzeln abgetragen sind

ANHANG

	1	• 2 ^m		3	4
	CH ₂ Cl ₂				
N1–Cu1–N7	83.64(7)	83.96(15)	84.08(15)	83.95(12)	84.16(7)
N4–Cu1–N5	93.52(7)	93.42(15)	93.20(14)	94.68(15)	95.03(8)
N2–Cu2–N8				79.51(11)	80.07(7)
P1–Cu2–P2				126.79(5)	127.44
N2–C1–C25–N8	-0.3(3)	-5.6(6)	1.8(6)	-6.3(5)	2.5(3)

ANHANG

Table S3. Christallographische Datender Komplexe **1 - 4** bei 100 K

	1 • CH₂Cl₂	2	3	4
Summenformel	C ₃₅ H ₃₅ Cl ₂ CuF ₃ N ₈ O ₃ S	C ₆₆ H ₆₆ Cu ₂ N ₁₆	C ₁₄₂ H ₁₂₆ Cu ₄ F ₁₂ N ₁₆ O ₁₂ P ₄ S ₄	C ₁₃₈ H ₁₂₆ Cu ₄ F ₁₂ N ₁₆ P ₆
Molare Masse	839.21	1210.42	1492.11	1338.26
Kristallsystem	Monoclinic	Orthorhombic	Triclinic	Triclinic
Raumgruppe	<i>P2/n</i>	<i>P222</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>
a (Å)	13.3004(10) Å	10.1452(5)	12.3654(6)	10.9459(9)
b (Å)	18.5096(15) Å	20.5887(11)	17.3179(10)	16.1145(13)
c (Å)	14.8784(12) Å	26.7748(14)	18.2947(11)	20.5018(17)
α(°)	90	90	78.554(2)	105.592(3)
β(°)	95.238(4)	90	81.227(2)	96.534(3)
γ(°)	90	90	89.029(2)	103.501(3)
Volumen (Å³)	3647.5(5) Å ³	5592.6(5)	3794.5(4)	3326.2(5)
Z	4	4	2	2
ρ_{calc}(g/cm³)	1.528	1.438	1.305	1.336
Absorptionskoeffizient (mm⁻¹)	0.866	0.821	0.725	0.775
F(000)	1724	2528	1534	1380
Erfasste Reflektionen	118168	70408	238450	36598
Uabhängige Reflektionen, R_{int}	6451, 0.0750	9864, 0.0704	14556, 0.1283	12636, 0.0259
Daten/restraints/Parameter	6451/133/ 559	9864/0/774	14556/227/1002	12636/315/967
Goodness-of-fit on F²	1.030	1.064	1.114	1.047
Finale R₁ Indizes [I ≥ 2σ(I)]	0.0329	0.0353	0.0579	0.0342
Finale wR₂ Indizes [all data]	0.0899	0.0770	0.1290	0.0829
Δρ_{min,max} (e Å⁻³)	0.838/-0.548	0.378/-0.391	0.993/-0.775	0.519/-0.318

ANHANG

Die Elementarzelle des Komplex **4** enthält ein THF Molekül pro Komplex. Dieses wurde im folgenden Prozess der Verfeinerung mit PLATON/SQUEEZE ohne definierte Position der Atome als diffuse Kontribution zur gesamten Streuung behandelt.³⁰³

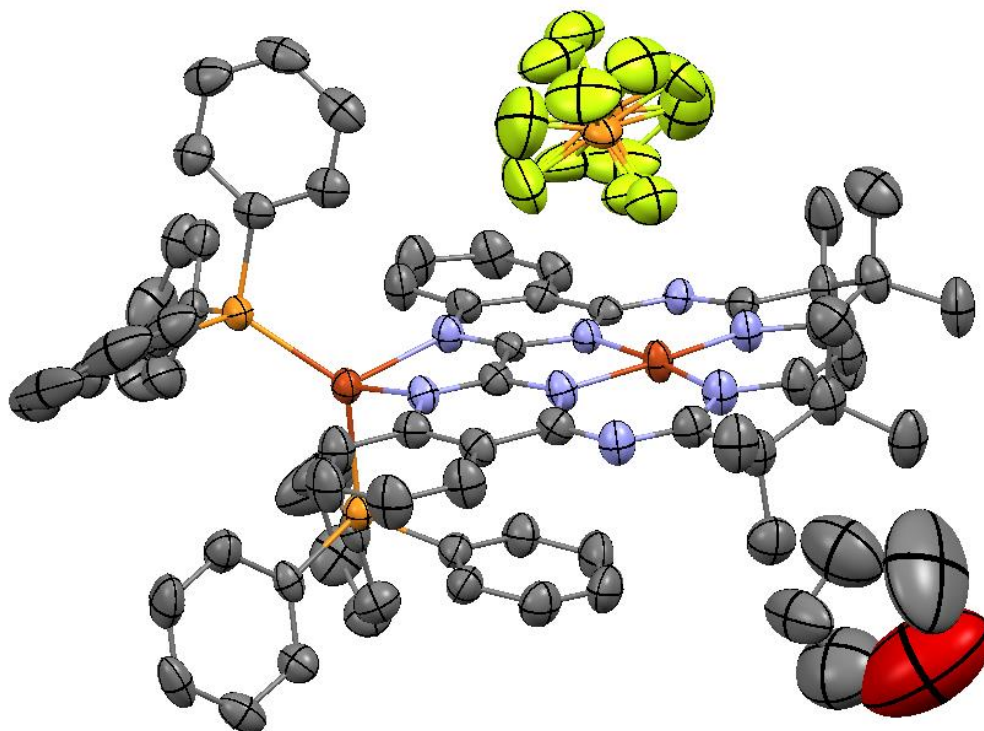


Abbildung A3: ORTEP Darstellung von Komplex **4** mit einem kokristallisierten Äquivalent THF. Die Ellipsoide zeigen die 50% Wahrscheinlichkeit an. Wasserstoffatome wurden zwecks der Übersicht nicht dargestellt. Geometrische Vorgaben wurden für das fehlgeordnete PF_6^- Gegenion verwendet.

Rechenbeispiel Thermodynamik - Depolymerisation

Mit diesem Rechenbeispiel sollen keine exakten Vorhersagen gemacht werden.^{nnn 000}
Es sollen lediglich Größenordnungen der Temperatur und des Drucks ermittelt werden, in welchen sich das Gleichgewicht auf der Seite der Depolymerisation befindet.

Zunächst soll die Änderung der freien Energie anhand von Gleichung 19 berechnet werden. Die folgenden Werte der Reaktionsenthalpie und -entropie der Polymerisation von Polyethylen aus Ethylen wurden verwendet:^{235 PPP}

$$\Delta_r H = -22200 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \approx 92900 \text{ J} \quad \text{und} \quad \Delta_r S = -34 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}} \approx 143 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S = -92900 \frac{\text{J}}{\text{mol}} + 298 \text{ K} \times 143 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} = -50286 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Bei Raumtemperatur beträgt die Änderung der freien Enthalpie daher etwa 59 kJ/mol Monomer.

In der gängigen Literatur konnten Daten nur bei Standarddruck gefunden werden, der Einfluss einer Änderung des Partialdrucks wurde also wie folgt berechnet.

Drückt man die Gibbs-Energie wie in Gleichung (X) aus und setzt das chemische Potential aus Gleichung (X) ein, erhält man folgenden Ausdruck für die Änderung der freien Enthalpie während der Polymerisationsreaktion.

$$\Delta_r G = \mu_{P_n}^{\ominus} - \mu_{P_{n+1}}^{\ominus} - \mu_M^{\ominus} - RT \ln \left(\frac{p_M}{p^{\ominus}} \right)$$

ⁿⁿⁿ Die genauen Werte der Entropie sowie Enthalpie der Polymerisationsreaktion sind abhängig von der räumlichen Struktur des Polymers (z.B. Prozent kristalliner Bereiche).

⁰⁰⁰ Korrekturen für reale Gase und Mischungen wurden vernachlässigt.

^{PPP} Diese Werte sind für den Übergang gasförmiger Edukte zu gasförmigen Produkten. Nimmt man an, dass der Unterschied der Verdampfungsenthalpie von P_n und P_{n+1} zu vernachlässigen ist, kann P_n weiterhin als kondensierte Phase behandelt werden.

ANHANG

In Gleichung (5) erscheint nur der druckabhängige Term für die Monomere, bei kondensierten Phasen ist dieser Term gleich Null. Das chemische Standardpotential ist allein abhängig von der Temperatur.

Wird nun also der Partialdruck der Monomere verändert kann die damit einhergehende Änderung von $\Delta_r G$ System wie folgt ausgedrückt werden.

$$\Delta(\Delta_r G) = RT \ln \left(\frac{p_M}{p^\ominus} \right) - RT \ln \left(\frac{p_M}{p^\ominus} \right) = -RT \ln \left(\frac{p_M}{p^\ominus} \right)$$

Die Änderung der freien Reaktionsenthalpie durch die Änderung des Partialdrucks der Monomere hat also folgende Größenordnung.

$$\Delta(\Delta_r G) = -RT \ln \left(\frac{p_M}{p^\ominus} \right) = -8,315 \frac{J}{mol K} \times 298 K \ln \left(\frac{10^{-9} atm}{1 atm} \right) = + 51349 \frac{J}{mol}$$

Damit liegt die Änderung der freien Enthalpie zu Gunsten der Depolymerisation bei 0.001 ppm Ethylen etwa in der gleichen Größenordnung wie die davor berechnete Änderung der freien Reaktionsenthalpie.

Bei einer Temperatur von 100°C entspricht $\Delta_r G$ etwa 40 kJ/mol und $\Delta(\Delta_r G)$ bei 0.001 ppm Ethylen bereits bei etwa 64 kJ/mol und bei 0.1 ppm Ethylen etwa 42 kJ/mol.

Wie bereits erwähnt sind die gezeigten Rechnungen bei Weitem zu ungenau, um eine gute Vorhersage zu machen. Es kann nun jedoch gesehen werden, wie wichtig es ist, den Partialdruck von Ethylen stets gering zu halten da sonst eine signifikante Temperaturerhöhung notwendig ist. Diese Temperaturerhöhung sollte aus umweltrelevanten Gründen verhindert werden aber auch um eventuelle Nebenreaktionen zu minimieren.

ANHANG

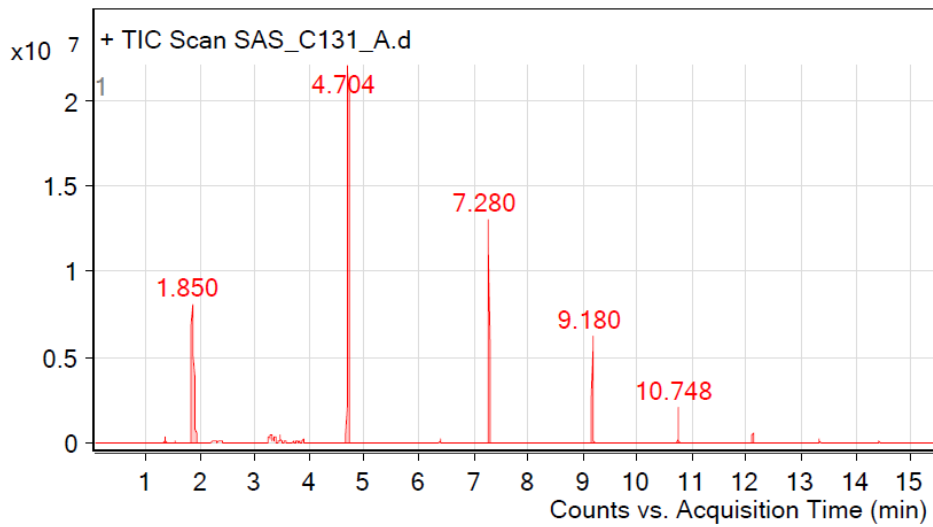


Abbildung A4: Chromatogramm der Reaktion von Octamethyltrisiloxan (1.18 g, 5 mmol, 1.43 mL) mit HCl gesättigt und 10 % T1 (100,0 mg, 0.5 mmol) T = 80 °C, Reaktionsdauer = 18 h.

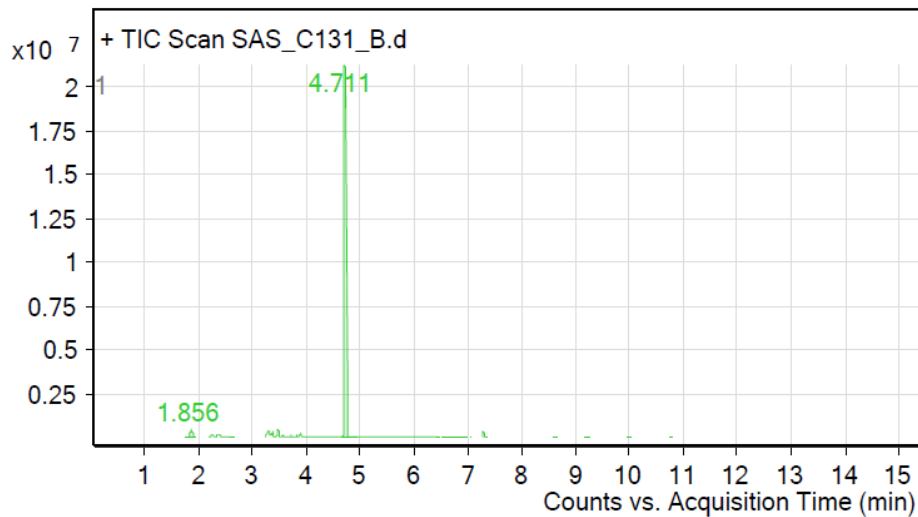


Abbildung A5: Chromatogramm der Reaktion von Octamethyltrisiloxan (1.18 g, 5 mmol, 1.43 mL) mit HCl gesättigt. Ohne T1. T = 80 °C, Reaktionsdauer = 18 h